

# DERIVADOS GRAFÉNICOS PARA EL ENSAMBLADO DE CELDAS OPVs A BASE DE PTB7:PC71BM



Como Requisito para obtener el grado de: Maestro en Optomecatrónica (Versión Definitiva)

> Estudiante: Ing. Yaily Fernández Arteaga

Asesor: Dr. José Luis Maldonado Rivera

> Diciembre de 2017 León, Guanajuato, México

Dedicado especialmente a mis padres, mi esposo e hija. Los seres más especiales de mi vida, por quienes despierto cada mañana con deseos de ser mejor persona y profesional.

# Agradecimientos

Un agradecimiento especial al Dr. José Luis Maldonado Rivera por su apoyo y guía durante todo el proceso de desarrollo de la tesis. Gracias por su sinceridad, comprensión, educación, por predicar con su ejemplo, corregirme cuando fue necesario y convertirme en una mejor profesional.

A cada uno de mis profesores porque con sus enseñanzas se convertieron en fuente de luz e inspiración. Porque me tomaron de la mano y me mostraron el camino para llegar a este momento tan importante.

Agradezco a proyectos que apoyan y hacen posible nuestro trabajo como Ce-MIE-Sol 207450/27 (Mexico) y CONACyT-SENER grant 245754 (Mexico), Fondo Sectorial CONACYT - SENER -Sustentabilidad energica; CONACyT grant 281164 (Mexico) Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG).

Al los doctores Mario Rodríguez Rivera y Álvaro Daniel Romero Borja por su apoyo incondicional durante el proceso experimental. Por su guía, consejos y enseñanzas.

Un agradecimiento especial a los doctores Mario Rodríguez Rivera y Oracio Barbosa por sus correcciones que contribuyeron a que el producto final del trabajo fuera mejor. Además por su colaboración y empeño.

Un agradecimiento muy especial a México, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CO-NACYT), al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) y al Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) por haberme acogido y brindado la oportunidad de estudiar la Maestría en Optomecatrónica.

Al Comandante en Jefe Fidel Castro y a todos los que dieron su vida por la Revolución Cubana, porque aunque no sea perfecta y tenga notables deficiencias, sin ella muy probablemente no hubiese tenido la oportunidad convertirme en una profesional.

A mi país, porque allí están mis raíces, mi identidad, mi alma, mi esencia y todo lo que soy.

A mi Virgencita de la Caridad del Cobre que siempre me lleva junto a los míos al lugar correcto y nos protege de todo mal.



A todos los nuevos amigos cubanos y mexicanos que he ganado durante estos dos años, que desde aquí en tierras lejanas a la nuestra nos apoyamos para salir adelante. Especialmente a Eliecer por su colaboración durante la tesis.

A mis tíos Chiqui y Pablo, a Vivian y Felipe que han sido incondicionales conmigo durante toda mi vida y sobre todo con mis seres más preciados, por lo que no existen palabras que puedan expresar mi gratitud y amor para con ellos.

A Irma, Inés, Tere, Mercy, Hano, Bexsi, Yorquis, Yoa, Mirian, Steven, Addiel, a Luc, los Quiñones y tantos más, que bendito sea Dios y mi Virgencita de la Caridad del Cobre llegaron en diferentes momentos a mi vida y me enseñaron que por cruel que parezca la misma, existen almas puras que vienen a quien lo merece a servirle de aliciente en este duro camino. Ustedes son seres muy especiales nunca lo duden, supieron ser familia aún sin llevar mi sangre.

A la familia de mi Iosvani por comprender y apoyar nuestras decisiones. Por permitirnos contar con ellos en todo momento.

Especialmente a mis padres, esposo, hija, sobrinito y hermano, por ser tan especiales en mi vida. Por ser la fureza que me impulsa cada día, por levantarme cada vez que me caigo, por darme el deseo de vencer cada obstáculo que se presenta en mi camino y por hacer de mi camino el suyo propio. Por su apoyo incondicional y desinteresado. Porque si estoy hoy aquí, es gracias a ellos y por ellos. Porque mi vida sin ellos sería vacía y desdichada.

## Resumen

En el presente trabajo se fabricaron celdas solares orgánicas en configuración directa a base de PTB7:PC71BM en su capa activa (CA), en condiciones de atmósfera regular y mediante la técnica spin coating. La arquitectura base utilizada fue: vidrio / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM (1). Los materiales óxido de grafeno reducido (rGO) y grafeno funcionalizado procesable en solución (SPFG) fueron sintetizados en el laboratorio. Los mismos fueron empleados como capa transportadora de huecos (HTL) y tercer elemento de la CA respectivamente, modificando la arquitectura 1 y surgiendo las arquitecturas: vidrio / ITO / rGO / PTB7:PC71BM / PFN / FM (2), vidrio / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM (3) y vidrio / ITO / rGO / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM (4). Para la arquitectura 1 fue aplicado a la CA un tratamiento térmico (TT) de 80°C y se obtuvo una eficiencia de conversión promedio  $(PCE_{prom})$ de 6.46%. En el caso de las arquitecturas 2, 3 y 4 con el objetivo de activar las propiedades de los derivados del grafeno, les fue aplicado a la CA un TT de 150°C. En el caso anterior, para fines de comparación la CA de las muestras de referencia fabricadas bajo la arquitectura 1 recibieron el mismo TT, alcanzando bajo estas condiciones de temperatura una  $PCE_{prom}$  de 4.49%. Se obtuvieron  $PCEs_{prom}$  de 4.72 %, 5.44 % y 5.48 % para las arquitecturas **2**, **3** y **4** respectivamente, lo cual se traduce en un aumento del 24 y 19 % de este parámetro para las celdas con CA ternaria (3 y 4) respecto a las de referencia (1). Los dispositivos que utilizaron PEDOT:PSS(1) y rGO(2) como HTL presentaron un comportamiento fotovoltaico similar. Los resultados obtenidos demuestran que el rGO es un sustituto viable del PEDOT:PSS y que el SPFG contribuye a mejorar la eficiencia de las celdas. Adicionalmente se realizaron trabajos preliminares para la fabricación de un ánodo grafénico, obteniéndose para éste valores de resistencia de  $6k\Omega/sq$  determinadas por el método de cuatro puntas y una transmitancia del 93%. Finalmente, se fabricó un prototipo de panel solar que generó a su salida 4.22 volts y 3.8 mA bajo la incidencia directa de la luz del Sol. Dicha energía eléctrica fue utilizada para encender dos diodos LED, notándose que esta tecnología puede generar la energía requerida por dispositivos de bajo consumo.

## Abstract

In the present work, organic solar cells based on PTB7:PC71BM as an active layer (AL) were manufactured under direct configuration, under conditions of regular atmosphere and by means of the spin coating technique. The base architecture that we used was Glass / ITO / PEDOT: PSS / PTB7: PC71BM / PFN / FM (1). Reduced graphene oxide (rGO) and solution-processable functionalized graphene (SPFG) were synthesized in the laboratory. They were used as a hole transport layer (HTL) and as a third component of the AL, respectively, thus modifying architecture 1 and giving rise to the following architectures: Glass / ITO / rGO / PTB7: PC71BM / PFN / FM (2), Glass / ITO / PEDOT: PSS / PTB7: PC71BM: SPFG / PFN / FM (3), and Glass / ITO / rGO / PTB7: PC71BM: SPFG / PFN / FM (4). For architecture 1, a thermal treatment (TT) of 80°C was applied to the AL, and an average conversion efficiency ( $PCE_{prom}$ ) of 6.46% was reached. In the case of architectures 2, 3 and 4, with the objective of activating the properties of the graphene's derivatives, a TT of 150°C was applied to the AL. In the previous case, for comparison purposes, the AL of the reference samples manufactured under architecture 1 received the same TT, reaching, under these temperature conditions, a  $PCE_{prom}=4.49\%$ .  $PCEs_{prom}$  of 4.72 %, 5.44 % and 5.48 % were obtained for architectures 2, 3 and 4, respectively, which results in an increase of 24 and 19% of this parameter for the solar cells with ternary AL (3 and 4) with respect to the reference solar cells (1). The devices that used PEDOT:PSS (1) and rGO (2)as HTL presented a similar photovoltaic behavior. The results obtained show that rGO is a good substitute for PEDOT:PSS as HTL, and that the SPFG contributes to improve the efficiency of solar cells. Additionally, preliminary work was carried out to fabricate a graphene-base anode, obtaining resistance values of  $6k\Omega/sq$ , determined through the four-point method, and a transmittance of 93%. Finally, a solar panel prototype was manufactured, which generated 4.22volts and 3.8mAunder direct incidence of sunlight. This electrical energy was used to turn on two LED diodes, showing that this technology can generate the energy required by low consumption devices.

# Índice general

Agradecimientos			II	
Re	esum	en	IV	
A	bstra	$\mathbf{ct}$	$\mathbf{V}$	
1.	Intr	oducción	1	
	1.1.	Metas	5	
	1.2.	Objetivos de la Tesis	5	
2.	Cel	das Solares Orgánicas (OPVs)	7	
	2.1.	Breve resumen de conceptos químicos involucrados en el funcionamiento de una celda		
		solar	8	
	2.2.	Celdas OPVs, su principio fotovoltaico de funcionamiento	10	
		2.2.1. Paso a paso cómo funciona una celda OPV	12	
	2.3.	Arquitecturas de celdas solares OPVs	15	
	2.4.	Fabricación de Celdas Solares Orgánicas	17	
	2.5.	Caracterización de las celdas OPVs	22	
	2.6.	Introducción a los dispositivos fabricados en el presente trabajo	25	
3.	Gra	feno, alternativa para mejorar el funcionamiento de las celdas OPVs	26	
	3.1.	¿Qué es el Grafeno?	26	
	3.2.	Propiedades básicas del grafeno	27	
	3.3.	Técnicas de obtención del grafeno	29	
	3.4.	Aplicaciones del Grafeno en optoelectrónica orgánica	30	



4.	Pro	Procedimiento experimental 32			
	4.1. Materiales utilizados en los procesos de fabricación				
		4.1.1.	Fabricación del ánodo de Grafeno	33	
		4.1.2.	Fabricación de celdas OPVs	34	
	4.2.	Procee	dimientos empleados en la fabricación	37	
		4.2.1.	Celdas OPVs a base de PTB7:PC71BM que emplean GO en diferentes capas		
			de su estructura $\ldots$	38	
		4.2.2.	Ánodo grafénico	42	
	4.3.	Procee	dimientos específicos de caracterización utilizados	44	
		4.3.1.	Caracterización de celdas OPVs a base de PTB7:PC71BM que emplean de-		
			rivados de grafeno en diferentes capas de su estructura	44	
		4.3.2.	Caracterización del ánodo grafénico	45	
			4.3.2.1. Método de cuatro puntas para determinar la resistencia de las pelícu-		
			las de rGO	45	
5.	Res	ultado	s experimentales y discusión	47	
	5.1.	Celdas	s OPVs a base de PTB7:PC71BM que emplean variantes de GO en diferentes		
		capas	de su estructura	47	
		5.1.1.	Celdas OPVs con capa activa a base de PTB7:PC71BM como referencia para		
			la fabricación de celdas a base de grafeno	47	
		5.1.2.	Celdas OPVs con capa activa ternaria a base de $\rm PTB7:PC71BM$ dopadas con		
			SPFG	50	
		5.1.3.	Celdas OPVs empleando rGO como HTL, sustituyendo al PEDOT: PSS $\ .\ .$ .	52	
		5.1.4.	Celdas OPVs con capa activa ternaria a base de PTB7:PC71BM dopadas con		
			SPFG y empleando rGO como HTL	54	
	5.2.	Ánodo	grafénico	56	
6.	Dise	eño e i	mplementación de un prototipo para una aplicación práctica	61	
	6.1.	Diseño	del prototipo	61	
	6.2.	Impler	nentación del prototipo	62	
7.	Con	clusio	nes y trabajos futuros	66	

A. Programa en Matlab para análisis automático de los parámetros fotovoltaicos



de celdas OPVs

**68** 

B. Programa	en Matlab par	a análisis	automático	de transmitan	cia de las pelíc	ulas
de GO						72

# Índice de figuras

1.1.	Aumento del consumo de energía mundial desde 1991 hasta el 2016. Figura tomada de	
	https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-pdf/energy-economics/statistical-revi	
	2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf	2
1.2.	Necesidad de explotar las energías renovables	2
0.1		-
2.1.	Esquema de la estructura básica de una celda solar orgánica.	7
2.2.	Esquema de equivalencia energénica entre semiconductores orgánicos e inorgánicos	9
2.3.	Representación gráfica de los enlaces $\pi$ y $\sigma$ de los semiconductores orgánicos	9
2.4.	Estructura básica de una celda solar orgánica	11
2.5.	$\operatorname{Estructura}$ de una OPV incluyendo las capas buffer para evitar el fenómeno de la recombinación.	12
2.6.	Proceso de absorción y formación de excitones en OPVs. Como sucede en la celda OPV a la	
	izquierda y como se observa en los niveles energéticos a la derecha. $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	13
2.7.	Proceso de disociación de cargas	14
2.8.	Proceso de transporte y colección de cargas	15
2.9.	Representación gráfica de la arquitectura BHJ.	16
2.10.	Técnica de gote o o Drop Coating para la fabricación de películas delgadas . $\ldots$ . $\ldots$ .	19
2.11.	Técnica Spin Coating para la fabricación de películas delgadas. $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	19
2.12.	Técnica doctor blade para la fabricación de películas delgadas. $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	20
2.13.	Esquema del proceso de evaporación para el depósito del cátodo o de películas delgadas. $\ .$ .	21
2.14.	Esquema del proceso de depósito del cátodo mediante la técnica de goteo	22
2.15.	Curva J–V de una celda OPV y parámetros fotovoltaicos para su caracterización. $\ldots$ .	22
2.16.	Circuito eléctrico equivalente de una celda OPV	23
3.1.	Grafeno bidimensional como pieza fundamental de estructuras o formas alotrópicas del car-	
		07
	bono. Reproducido de nttps://www.researchgate.net/figure	27

3.2. Esquema de uno de los proceso para la obtención de grafeno por método químico. $\ldots$ .30



4.1.	Celdas OPVs con estructura básica $vidrio(sustrato) \ / \ ITO \ / \ PEDOT:PSS \ / \ PTB7:PC71BM$	
	$/\ PFN\ /\ FM\ (Bi,\ In,\ Sn)$ modificada, empleando grafeno en: a) Capa activa (ternaria) b)	
	Como HTL sustituyendo al PEDOT:PSS c) Una combinación de los dos casos anteriores	32
4.2.	Estructura química y proceso de obtención de los derivados de grafeno utilizados	33
4.3.	Agua destilada y vidrio empleado como sustrato para la fabricación de los electrodos de	
	Grafeno, observando de izquierda a derecha.	34
4.4.	Vidrio recubierto de una película delgada de ITO	34
4.5.	Estructura química del PEDOT:PSS, PTB7, PC71BM y PFN.	35
4.6.	Absorbancia en película del PTB7, PC71BM y la mezcla de ambos materiales	35
4.7.	Acoplamiento energético entre el PTB7 y el PC71BM	36
4.8.	Suspensión homogénea de GO a la izquierda y muestras de la misma centrifugadas a la derecha.	42
4.9.	Sustratos preparados para el depósito de las películas de GO	43
4.10	. Muestras del depósito de GO para la fabricación lenta de las películas.	43
4.11	Arreglo experimental para medir resistencia en películas delgadas por el método de cuatro	
	puntas con el Keithley 2400.	45
51	Curre IV de las coldas ODVs con estimaturas vidrio(quatrate) / ITO / PEDOT, PSS /	
J.1.	PTR7-PC71RM / PEN / EM	/18
59	De izeujerda a derecha imégenes de AEM de rugesidad, espeser y escalén del PEDOT:PSS	40
5.2	De izquierda a derecha imágenes de AFM de rugosidad, espesor y escalón de la capa activa	49
5.5.	(PTR7·PC71BM)	<u>4</u> 9
5.4	De izevierde a derecha iméganes de AFM de rugesidad y escalén del PEN	ч <i>э</i> 40
5.5	Curre IV de las coldas OPVs con estructuras <i>vidrio(custrato) / ITO / PEDOT.PSS /</i>	49
5.5.	PTR7: PC71RM ·SPEC / PEN / EM	50
56	Morfología y espesor de la capa activa dopada PTB7·PC71BM·SPEG. Observando de iz-	00
0.0.	quierda a derecha	52
57	Curva I-V de las celdas OPVs con estructura: $vidrio(sustrato) / ITO / rCO / PTB' PC'' 1BM$	
0.1.	/ PFN / FM	52
5.8.	De izquierda a derecha, imágenes del AFM de las películas de rGO y PEDOT:PSS.	54
5.9	Curva LV de las celdas OPVs con estructura: $vidria(sustrata) / ITO / rGO / PTB7$	01
0.0.	:PC71BM :SPFG / PFN / FM	54
5.10	. Transmitancia de las películas de PEDOT:PSS v rGO como HTL	55



5.11.	. Películas de GO depositadas por drop coating. A la derecha imágen del microscopio óptico	
	de dichas películas	56
5.12.	. Imágenes, de izquierda a derecha real y de microscopio óptico, de las películas de rGO	
	obtenidas mediante reducción combinada	56
5.13.	. Imágenes del AFM de las películas de rGO, de izquierda a derecha morfología, espesor y	
	escalón	57
5.14.	. Curva de transmitancia de las películas de rGO en el rango de 300 a 800 nm	57
5.15.	. Comportamiento de la resistencia de las películas de rGO en función de la temperatura	58
5.16.	. Imágenes de películas de rGO obtenidas mediante reducción química	59
5.17.	. Imágenes del AFM de las películas de rGO obtenidas por el método químico, de izquierda a	
	derecha morfología, espesor y escalón	59
5.18.	. Curva de transmitancia de las películas de rGO en el rango de 300 a 800 nm. $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	60
61	De izquierda a derecha, vista explosionada de los diseños en Solidworks del panel solar y de	
0.1.	la aubierte pere giravite electrónice	62
		02
6.2.	Diseño del circuito impreso.	62
6.3.	Panel solar y cubierta del circuito electrónico impresos en impresora 3D	63
6.4.	Circuito impreso estañado	63
6.5.	Arreglo serie-paralelo del panel solar a base de celdas OPVs de área pequeña	64
6.6.	Diodos LED encendidos usando la energía a la salida del panel solar. $\ .\ .\ .\ .\ .$	64
6.7.	Lectura del voltaje a la salida del prototipo de panel solar sin carga inmediatamente después	
	de su fabricación	65
6.8.	Lecturas de voltaje y corriente a la salida del prototipo de panel solar con carga luego de $45$	
	minutos de funcionamiento continuo	65
6.9.	Panel con el FM recorrido en sentido de la graveda luego de 45 minutos de funcionamiento	
	continuo	65

# Índice de tablas

3.1.	Cantidades físicas del grafeno.	29
4.1.	Materiales empleados en la preparación de la capa activa según la estructura del dispositivo.	39
4.2.	Depósitos y tratamientos térmicos para la HTL según la estructura del dispositivo. $\ldots$ .	41
4.3.	Depósitos y tratamientos térmicos para la capa activa según la estructura del dispositivo	41
5.1.	Parámetros fotovoltaicos de las celdas OPVs con estructura: vidrio(sustrato) / ITO / PE-	
	DOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM	48
5.2.	Parámetros fotovoltaicos de las celdas OPVs con estructura: $vidrio(sustrato)$ / ITO / PE-	
	DOT:PSS / PTB7: PC71BM: SPFG / PFN / FM	51
5.3.	Parámetros para caracterizar las celdas OPVs con estructura: $vidrio(sustrato) \ / \ ITO \ / \ r\text{-}GO$	
	/ PTB7:PC71BM / PFN / FM	53
5.4.	Parámetros para caracterizar las celdas OPVs con estructura: $vidrio(sustrato) \;/\; ITO \;/\; rGO$	
	/ PTB7 :PC71BM :SPFG / PFN / FM	55

## Capítulo 1

## Introducción

Desde épocas remotas combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural, han ganado terreno como materias primas para la generación de energía. Sucesos como la invención de la máquina de vapor por el Inglés Thomas Newcomen situaron al carbón en el año 1712 como combustible fósil de primera línea. A pesar del crecimiento y orden socio económico que este evento implicó durante el siglo XIX y gran parte del siglo XX, se continuó explorando el empleo de otras fuentes de energía como el petróleo, el cual ya era bastante utilizado en los Estados Unidos. Fue la aparición del motor de combustión interna en el siglo XIX, la nueva invención que reestructuró el orden de prioridad de los combustibles fósiles, colocando los derivados del petróleo delante del carbón, puesto que dicho motor funcionaba con gasolina [1].

Con la aparición de la máquina de vapor surgió la industria y con el motor de combustión interna el automóvil. Era apreciable el progreso y desarrollo económico en regiones que disfrutaban del uso de estos avances [2]. Como en los casos anteriores, paulatinamente a lo largo de la historia fue haciéndose cada vez mayor el uso de los combustibles fósiles para la generación de energía, la cual se ha convertido en parte esencial de la vida cotidiana en la sociedad moderna [3]. Pasando estos combustibles de ser empleados en la industria y el transporte, a ser utilizados en actividades de la vida diaria como cocinar y aclimatar hogares.

En los últimos años factores como el crecimiento de la población han provocado un aumento vertiginoso del consumo de energía a nivel mundial, como se muestra en la figura 1.1. Este fenómeno ha conllevado al consumo cada vez más acelerado de los combustibles fósiles disponibles en el planeta [4] [5], que como es conocido no son renovables. Una de las consecuencias de este incremento en el consumo de energía es el aumento de la contaminación ambiental.





Figura 1.1: Aumento del consumo de energía mundial desde 1991 hasta el 2016. Figura tomada de https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf

En aras de resolver los problemas planteados anteriormente, la comunidad científica se ha enfocado en encontrar tecnologías alternativas que permitan aprovechar las fuentes de energía renovables [3,4] para satisfacer algunas de las necesidades actuales y que simultáneamente garanticen la sustentabilidad ambiental [6,7] como se ilustra en la figura 1.2.



Figura 1.2: Necesidad de explotar las energías renovables.

Para México dada su ubicación geográfica, en el llamado Cinturón Solar de la Tierra, el aprovechamiento de la energía solar es una alternativa viable y está siendo explotada de diversas maneras.



Según estudios realizados por el Instituto de Geofísica de la UNAM se determinó que el recurso solar promedio diario en todo el país es de aproximadamente 5.5 kilowatts hora (kWh) por cada metro cuadrado. Mientras que en zonas como Baja California, Sonora, Chihuahua, Durango, Zacatecas e Hidalgo, la radiación solar es muy superior y podría generar alrededor de 2400 kWh por metro cuadrado en un año [8]. Los estudios anteriores demuestran la factibilidad del uso de dispositivos fotovoltaicos en toda la extensión del país, como por ejemplo celdas solares.

En la actualidad, las celdas solares más comunes están basadas en semiconductores inorgánicos y las más generalizadas son las de silicio (Si). Estas últimas han logrado altas eficiencias de conversión, aunque los costos de producción continúan siendo relativamente elevados. De ahí que se haya comenzado a explorar el uso de materiales semiconductores orgánicos que puedan sustituir al silicio en la producción de celdas solares [6], surgiendo de este modo las celdas solares orgánicas (OPVs, Organic Photovoltaics), las de perovskitas y las DSSCs entre otras variantes.

Los materiales optoelectrónicos orgánicos son más económicos que el silicio, pero menos eficientes al ocurrir el efecto fotovoltaico. Sin embargo, presentan características como semi-transparencia, flexibilidad y ligereza, las cuales representan ventajas respecto a las características del silicio. Son muchos los centros de investigación que trabajan árduamente en aras de encontrar materiales optoelectrónicos orgánicos más eficientes [9] para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de bajo consumo.

A pesar del impactante avance en el campo de las celdas OPVs durante los últimos años [10], deben señalarse como sus limitantes, la eficiencia de conversión y el tiempo de vida útil de las mismas, factores que impiden su comercialización [11,12]. En la actualidad, las celdas OPVs fabricadas en laboratorios presentan un tiempo de vida que oscila entre semanas y meses, mientras que los tiempos de vida exhibidos por las celdas a base de materiales inorgánicos se encuentran entre 15-20 años [6]. Sin embargo, la comunidad científica continúa enfocada en mejorar estos parámetros de las celdas OPVs, ya que su costo de producción es menor que el de las celdas solares inorgánicas [10,13]. Además, se infiere que las celdas OPVs en su proceso de producción, presentan menores impactos en el medio ambiente [5], por tratarse de materiales orgánicos e incluso se espera lograr una descomposición natural de los mismos.

Los resultados de las investigaciones y trabajos realizados durante los últimos años acerca de los materiales optoelectrónicos orgánicos [9], han permitido considerarlos como una alternativa real y viable para optimizar el uso de energías limpias de modo sustentable para satisfacer necesidades de bajo consumo. Se han desarrollado diferentes tipos de OPVs [10] como por ejemplo, celdas solares de estructura semi-líquida que contienen un electrolito líquido y colorantes sensibilizadores conocidas



como (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells) y celdas híbridas (orgánica-inorgánica) como las basadas en perovskitas [6]. Constituyendo los logros alcanzados el motor para continuar investigando y resolver las deficiencias que aún persisten.

Todo lo anteriormente expuesto conduce a que, para que las celdas OPVs tengan un fuerte impacto comercial y socio-económico, es necesario incrementar las eficiencias de conversión de luz solar a energía eléctrica, las cuales ya son aceptables a nivel de laboratorio. También se requiere lograr tiempos de vida de años, encontrar materiales semiconductores orgánicos adecuados, así como un método de fabricación en serie escalable industrialmente y contar con sistemas de almacenamiento de energía apropiados. Por estas razones muchos trabajos se enfocan en el desarrollo de esta alternativa energética para el futuro, como es el caso de este proyecto.

La idea principal está enfocada en investigar y explorar la utilización de materiales a base de carbono en las celdas solares. Particularmente el grafeno, por sus grandes atribuciones científicotecnológicas como, flexibidad, elevada conductividad eléctrica y alta transparencia óptica [14]. El grafeno se conoce desde la década de 1930, sin embargo era considerado demasiado inestable en ese entonces. No fue hasta el año 2004 que los científicos de origen ruso Novoselov y Geim consiguieron aislarlo a temperatura ambiente [15], obteniendo por este descubrimiento el Premio Nobel en 2010. Actualmente en México con apoyo del CONACyT, se ha creado el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) con sede en Saltillo, Coahuila (CIQA), donde el CIO participa directamente a través del Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM).

En la actualidad el grafeno está siendo ampliamente estudiado y utilizado en diversos dispositivos de optoelectrónica orgánica, como por ejemplo las celdas OPVs. Dentro de la estructura de las celdas, el grafeno puede funcionar como capa buffer [16] o como parte de la capa activa [13] entre otras posibilidades. Demostrándose un incremento en la eficiencia de conversión de estos dispositivos a partir de su uso. Además de que abarata los costos de fabricación de los mismos por ser el grafeno un material económico, pues es obtenido a partir de sustancias abundantes en la naturaleza como el grafito [15, 16].

El presente trabajo se enfoca en el dopado de la capa activa con grafeno, la fabricación de una capa transportadora de huecos a base de grafeno y en trabajos preliminares para la obtención de un ánodo grafénico. Buscando en todos los casos incrementar la eficiencia de conversión de los dispositivos y/o abaratar sus costos de fabricación, al aplicar técnicas escalables industrialmente. En el último caso se busca un sustituto viable del Óxido de Indio Estaño (ITO) que es el ánodo más ampliamente utilizado en la actualidad por su elevada transmitancia y baja resistencia en películas delgadas. Sin embargo, es quebradizo, no es orgánico y es costoso por su método de obtención.



Entonces emerge el grafeno con potencialidades similares a las del ITO, además de ser un potente prospecto a resolver sus debilidades [14].

En aras de cumplir cabalmente el trabajo propuesto y para una mejor comprensión de la temática abordada, fueron trazadas las metas, objetivos generales y específicos descritos a continuación.

### 1.1. Metas

- ✓ Diseñar y caracterizar un modelo de fabricación viable para celdas OPVs basadas en derivados del grafeno.
- ✓ Fabricar celdas OPVs cuya capa transportadora de huecos y capa activa sean basadas fundamentalmente en derivados del grafeno.
- $\checkmark\,$ Realizar trabajos preliminares de diseño y fabricación de un ánodo grafénico.
- $\checkmark\,$ Diseñar y fabricar un panel fotovoltaico grafénico basado en arreglos de celdas OPVs.

### 1.2. Objetivos de la Tesis

#### **Objetivo** general

Fabricación y caracterización de celdas OPVs que utilicen derivados del grafeno en diferentes partes de su estructura, con el objetivo de mejorar la eficiencia de conversión de dichos dispositivos. Específicamente, dopar la capa activa con grafeno y fabricar una capa transportadora de huecos de dicho material. Trabajar en el diseño y obtención de un ánodo grafénico. Iniciando un camino hacia la fabricación de celdas solares 100 % orgánicas.

#### Objetivos específicos

- ✓ Realizar una revisión del estado del arte de la fabricación de celdas OPVs, métodos de obtención y propiedades del grafeno.
- $\checkmark$  Investigar acerca de los resultados obtenidos al utilizar el grafeno o modificaciones de éste, en la fabricación de celdas fotovoltaicas. Principalmente dopando la capa activa, como capa buffer y funcionando como ánodo sustituto del ITO.
- $\checkmark$  Fabricar y caracterizar películas de grafeno, buscando que cumplan con valores de resistencia, transmitancia, espesor y morfología adecuados para funcionar como ánodo de una



celda OPV.

- ✓ Fabricar y caracterizar celdas OPVs cuya capa activa esté dopada con algún derivado del grafeno, realizar una comparación con otras celdas sin dopar su capa activa, buscando un aumento en la eficiencia de conversión.
- ✓ Fabricar y caracterizar celdas OPVs cuya capa transportadora de huecos sea de algún derivado del grafeno, realizar una comparación con otras celdas que no posean capa transportadora de huecos, buscando un aumento en la eficiencia de conversión y que ésta sea semejante a la obtenida con el PEDOT:PSS.
- ✓ Diseñar y proponer una aplicación electrónica sencilla que emplee como fuente de alimentación un panel solar basado en arreglos serie-paralelo de algunas de las celdas OPVs fabricadas durante el proceso experimental.

## Capítulo 2

# Celdas Solares Orgánicas (OPVs)

Las celdas solares son dispositivos fotovoltaicos cuyo funcionamiento consiste en convertir la energía radiada por el Sol en el espectro visible y parte del infrarrojo cercano (NIR) en energía eléctrica [2,7,17] como se aprecia en la figura 2.1. Esta última es relativamente fácil de almacenar en baterías para su posterior uso con ayuda de diferentes diseños de sistemas de almacenamiento de energía [2].



Figura 2.1: Esquema de la estructura básica de una celda solar orgánica.

Para la fabricación de este tipo de dispositivos optoelectrónicos es necesario utilizar materiales semiconductores que absorban en el espectro visible y parte del NIR. Los cuales son encontrados en presentaciones inorgánicas y orgánicas. El uso respectivo de uno u otro tipo de material, conduce a la clasificación de las celdas solares en dos grupos: las inorgánicas y las orgánicas o celdas OPVs de sus siglas en inglés. También es importante resaltar que existe un tercer grupo de celdas solares llamadas híbridas, éstas surgen del uso simultáneo de materiales orgánicos e inorgánicos durante la fabricación de los dispositivos.

Los materiales orgánicos han sido ampliamente estudiados por la comunidad científica, puesto que poseen propiedades de ligereza, flexibilidad y semi transparencia, muy deseadas en el campo de



las celdas OPVs [13,18]. Aunque éstas aún no alcanzan eficiencias de conversión y tiempos de vida útil deseados, sí son obtenidas a bajos costos de fabricación en comparación con las celdas solares inorgánicas [2]. Factor que sostiene la búsqueda de métodos para solucionar las deficiencias antes mencionadas.

## 2.1. Breve resumen de conceptos químicos involucrados en el funcionamiento de una celda solar

#### Compuestos orgánicos semiconductores

Los compuestos orgánicos se definen como aquellos compuestos químicos cuya base estructural es el carbono, aunque no todos los compuetos que poseen carbonos en su estructura son orgánicos, como por ejemplo el ácido isociánico (HNCO). Estos átomos de carbono principalmente forman enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno en la estructura de la molécula considerada como orgánica. Los compuestos orgánicos son estudiados por la química orgánica y pueden ser extraídos de fuentes naturales (hidrocarburos) o sintetizados químicamente (plásticos). Los átomos de carbono pueden presentar enlaces simples, dobles y triples.

Clasificándolas brevemente atendiendo a su estructura se les puede nombrar como moléculas alifáticas si sólo contienen carbono e hidrógeno, las mismas pueden ser cíclicas o acíclicas. Por otro lado, se les denomina moléculas orgánicas aromáticas cuando se trata de un compuesto cíclico con un sistema electrónico  $\pi$  conjugado, es decir que posee enlaces simples y dobles alternados. Estas últimas son de gran interés para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos por su elevada deslocalización electrónica. Acorde a su peso molecular a los materiales orgánicos se le conoce como monómeros (moléculas de bajo peso molecular) y polímeros (repetición de un monómero). Por último y no menos importante, cabe mencionar que otros átomos pueden acompañar a los átomos de carbono e hidrógeno en la estructura y éstos son conocidos como grupos funcionales, por ejemplo, los grupos hidroxilo, éter, aldehído, cetona, carboxilo, éster, amina, amida y nitro.

Un compuesto semiconductor orgánico es aquel capaz de generar excitones a partir de la absorción de energía, los cuales son disociados en portadores de carga posteriormente. Los niveles energéticos de estos compuestos son equivalentes a las bandas asociadas a la conducción en los materiales semiconductores inorgánicos. El nivel energético HOMO de éstos compuestos es equivalente a la banda de valencia, mientras que el LUMO equivale a la banda de conducción y finalmente su band-gap equivale a la banda prohibida, como puede apreciarse en la figura 2.2 y será explicado más adelante.



#### 2.1. BREVE RESUMEN DE CONCEPTOS QUÍMICOS INVOLUCRADOS EN EL FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA SOLAR



Figura 2.2: Esquema de equivalencia energénica entre semiconductores orgánicos e inorgánicos.

#### Enlaces $\pi$ y $\sigma$

Para que un compuesto semiconductor orgánico sea considerado un buen candidato a ser empleado en la capa activa de las celdas OPVs, dentro de su estructura deberá poseer un sistema  $\pi$ conjugado. Lo cual implica la alternancia entre enlaces simples y dobles a lo largo de la cadena principal de la estructura. En el caso de los enlaces dobles éstos se forman de dos tipos uniones. La unión  $\sigma$ , la cual se forma como consecuencia del traslape de dos orbitales a lo largo del eje internuclear de los átomos. Esta unión se debe a las interacciones entre el núcleo y los electrones de las órbitas que forman la molécula. Por lo tanto confieren gran fortaleza al enlace.

Por otro lado las uniones  $\pi$  surgen como resultado de la combinación en el espacio de dos orbitales p puros que se encuentran en el mismo plano. Se puede decir que, resulta de la superposición lateral de los orbitales involucrados. En este tipo de enlace, se presentan regiones de densidad electrónica arriba y abajo del eje de la unión permitiendo la libre movilidad de los electrones. Por lo que este tipo de unión confiere las propiedades eléctricas al material. Ambos enlaces son mostrados gráficamente en la figura 2.3.



Figura 2.3: Representación gráfica de los enlaces  $\pi$  y  $\sigma$  de los semiconductores orgánicos.

#### HOMO, LUMO y bandgap

Los niveles energéticos HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de sus siglas en inglés, también son conocidos como orbitales frontera. Éstos se refieren al orbital molecular ocupado de mayor energía y al orbital molecular desocupado de menor energía respectivamente. Se les denomina orbitales frontera porque delimitan el intervalo energético en que se pasa de aislar a conducir en los materiales orgánicos. En el HOMO existen



electrones que pueden ser promovidos hasta el LUMO el cual carece de los mismos, solo sí éstos absorben la energía necesaria para vencer el bandgap. Este último se define como la diferencia de energía entre HOMO y LUMO.

El valor energético del bandgap es el responsable de la absorción en los materiales orgánicos, propiedad que se encuentra estrechamente relacionada a la conductividad eléctrica de las moléculas llevada a cabo por los HOMOs o LUMOs. A menor bandgap más conductor es el material y si éste aumenta, el compuesto disminuye su conductividad puesto que necesita más energía para promover los electrones que orbitan en el HOMO. En analogía con los materiales inorgánicos se puede decir que el HOMO es equivalente a la banda de valencia, el LUMO equivale a la banda de conducción y el bandgap a la banda prohibida.

Por otra parte, la longitud de onda de absorción se encuentra determinada por la energía requerida para excitar los electrones libres en el HOMO y promoverlos hasta el LUMO. Lo anterior indica que, la longitud de onda a la que absorbe el material está determinada por el bandgap del mismo. Estos dos parámetros se encuentran relacionados de modo inversamente proporcional, ya que a mayor energía necesaria para la excitación se absorbe a menor longitud de onda y viceversa. Por lo cual se puede inferir que según disminuye el bandgap, se recorre la banda de absorción del ultravioleta al visible.

#### Solubilidad

La solubilidad de los compuestos orgánicos semiconductores en disolventes orgánicos, es una propiedad conferida por la presencia de cadenas alquílicas en su estructura [19].

#### Carácter donador y aceptor de los compuestos orgánicos

Existen grupos de átomos llamados donadores dentro de los que se incluyen los alcoholes y las aminas. Simultáneamente y como polo opuesto, por así decirlo, se encuentran los llamados grupos aceptores que incluyen al grupo nitro, ciano, ácido y aldehído. Al colocar en un sistema  $\pi$  conjugado alguno de estos grupos, este último le asignará un carácter similar al suyo a la molécula involucrada.

## 2.2. Celdas OPVs, su principio fotovoltaico de funcionamiento

Las celdas OPVs son aquellas celdas solares que al menos en su capa activa utilizan semiconductores orgánicos como electro-donador (típicamente polímeros conjugados) y electro-aceptor (generalmente fulerenos) [18,20]. Las mismas de modo sencillo pueden ser definidas como un sándwich de películas delgadas depositadas sobre un sustrato, ya sea rígido (vidrio comúnmente) o flexible (Polyethylene terephthalate o PET como también se le conoce). La estructura de una OPV básica está constituida por las siguientes capas: sustrato/ánodo/capa activa/cátodo. Dicha estructura puede ser apreciada en la figura 2.4.



Figura 2.4: Estructura básica de una celda solar orgánica.

Explicándolo de otro modo, se puede decir que una OPV simple no es más que una proporción de materiales semiconductores orgánicos donador : aceptor, que funcionan como capa activa entre un par de electrodos metálicos [20]. Estos electrodos constituyen el ánodo y cátodo de la celda OPV. Los mismos poseen diferentes funciones de trabajo (energía necesaria para arrancarle o introducirle un electrón al material), lo cual favorece al transporte y colección de las cargas generadas por la absorción en la capa activa.

Es válido recordar la necesidad de que los materiales orgánicos semiconductores utilizados en la capa activa, absorban entre los 400 y 2500 nm aproximadamente, rango de longitudes de onda que ocupa el espectro visible y el NIR. También se requiere que tanto el sustrato como el ánodo utilizados no absorban en este rango espectral, para lograr que la mayor cantidad de radiación solar incidente sobre la celda OPV llegue hasta la capa activa. Evitándose de este modo pérdidas en la eficiencia de conversión, como resultado de la absorción innecesaria de energía solar por estos materiales.

La estructura química de los materiales de la capa activa estará condicionada por la necesidad de que los mismos absorban en el espectro visible para lograr un adecuado funcionamiento del dispositivo. Es conocido que la estructura química de los materiales es responsable de la absorción de energía. Este proceso se lleva a cabo gracias a la presencia de electrones colocados en diferentes orbitales o niveles de energía de los materiales. En alguno de estos orbitales se encuentran electrones en su estado basal y para ser llevados de este nivel a otro de mayor energía, se requiere que el material absorba cierta cantidad de energía. Para que este proceso ocurra en el espectro visible, es necesario que los materiales utilizados posean sistemas  $\pi$  conjugados, característica suficiente para que con la energía suministrada por el sol en el espectro visible sea posible promover los electrones.

En este punto los electrones promovidos a niveles de mayor energía generan un excitón, el cual



posteriormente se divide en un par electrón-hueco, siendo éste el efecto deseado para un correcto funcionamiento de la celda OPV. Sin embargo, puede suceder que el electrón sufra un decaimiento a su estado basal y se recombine el par electrón-hueco. Fenómeno que ejerce un efecto negativo sobre la eficiencia de conversión de la celda solar [21].

Por la razón anterior, se le agregan capas buffer a la estructura de la figura 2.4 entre los electrodos y la capa activa [20], generándose una estructura como la mostrada en la figura 2.5. Estas capas buffer son conocidas como capa transportadora de huecos y capa transportadora de electrones o HTL y ETL de sus siglas en Inglés. Las mismas son ubicadas entre el ánodo y la capa activa (donador) y entre el cátodo y la capa activa (aceptor) respectivamente.



Figura 2.5: Estructura de una OPV incluyendo las capas buffer para evitar el fenómeno de la recombinación.

Una de las claves para lograr un buen desempeño en una celda OPV es el correcto escalonamiento de los niveles de energía HOMO y LUMO de los materiales utilizados. Estos saltos de energía escalonados son los que estimulan la formación de los pares electrón-hueco a partir de los excitones. Proceso que se lleva a cabo al llegar los mismos a la interfaz donador-aceptor, donde son separados en portadores de carga de electrones y huecos, los cuales son posteriormente transportados a través de las diferentes capas hasta sus electrodos correspondientes. Generándose finalmente energía eléctrica para uso directo o almacenamiento. Todos los conceptos brevemente mencionados serán detallados a continuación.

#### 2.2.1. Paso a paso cómo funciona una celda OPV

#### Paso 1. Absorción y generación de excitones.

Cuando la radiación solar incide sobre una celda OPV, esta atraviesa el sustrato transparente, el ánodo y la HTL semitransparentes, llegando hasta la capa activa donde es absorbida por los materiales que la conforman. Esta energía excita a los electrones que se encuentran en el nivel HOMO del material donador llevando los mismos hasta su nivel LUMO.

Como resultado del proceso anterior se forma un excitón, que no es más que un par electrónhueco [18] como se muestra en la 2.6. Este excitón viajará a través de la cadena  $\pi$  conjugada o cadena principal del material donador, buscando la interfaz de contacto con el material aceptor. Se debe tener en cuenta que si el grosor de la capa activa es mayor que el adecuado (~ 100 nm), o si los dominios aislados creados por cada uno de los materiales involucrados son demasiados grandes, los excitones en su totalidad no logran alcanzar el área de contacto entre ambos materiales. Lo anterior se debe a que los mismos poseen una mayor probabilidad de sufrir procesos de recombinación por decaimiento puesto que sólo pueden desplazarse de 10 - 20 nm de distancia [18]. En resumen, la morfología es determinante para que los excitones puedan alcanzar la frontera entre los materiales donador-aceptor (D-A).



Figura 2.6: Proceso de absorción y formación de excitones en OPVs. Como sucede en la celda OPV a la izquierda y como se observa en los niveles energéticos a la derecha.

#### Paso 2. Disociación de cargas.

Los excitones que logran alcanzar la interfaz D-A, son disociados en cargas independientes como resultado de la diferencia de energía entre los niveles LUMO de ambos materiales. Esta diferencia de energía (que no debe ser menor a los 0.3 eV [22]) genera un escalón energético mediante el cual se propicia una adecuada disociación de cargas. En este punto se les denominan cargas independientes debido a que, el electrón excitado es transferido desde el LUMO del material donador hasta el LUMO del aceptor, dejando un hueco en el HOMO del donador [18]. Este proceso ocurre como consecuencia de que el nivel LUMO del aceptor es de menor energía que el del donador, en la figura 2.7 se muestra gráficamente el proceso. En fin, de este modo se generan y coexisten electrones y huecos como cargas independientes en la capa activa de la celda solar.





Figura 2.7: Proceso de disociación de cargas.

#### Paso 3. Transporte y colección de cargas [18].

En este paso influye de manera decisiva el escalón energético que desciende desde el donador hasta el cátodo. Si se cumple esta condición y se posee un adecuado contacto óhmico entre las capas de la celda OPV, los electrones son transportados desde el LUMO del donador hasta el cátodo a través de dicho escalón. Simultáneamente y en sentido contrario, hasta el ánodo son transportados los huecos que quedan en el nivel HOMO del material donador al disociarse los excitones en la interfaz D-A.

Las capas buffer, HTL y ETL desempeñan una labor muy importante en el proceso de colección de cargas por parte de los electrodos. Dichas capas evitan fenómenos como la recombinación, al ser selectivas a los huecos y electrones respectivamente. Resumiendo, estas capas funcionan como filtros, permitendo el paso de un determinado tipo cargas y bloqueando el paso de sus cargas complementarias [20].

Como se muestra en la figura 2.8 izquierda, los electrones viajan por la cadena principal  $\pi$  conjugada del polímero, en busca del equilibrio perdido como resultado del electrón que fue donado. Estos electrones disparejos se desplazan entre los niveles HOMO del polímero que funciona como donador, tratando de ocupar el hueco dejado por el electrón faltante. Simultáneamente, el electrón ganado por el material aceptor realiza el mismo proceso, pero entre los niveles LUMO de sus moléculas. Buscando en este caso, expulsar el electrón sobrante empujándolo hacia otras moléculas para encontrar el equilibrio. Se puede observar cómo las cargas son colectadas por los electrodos en la figura 2.8 derecha. Proceso favorecido por la diferencia entre las funciones de trabajo de los mismos, la cual impone una diferencia de potencial a la celda OPV y favorece la generación de la fotocorriente.





Figura 2.8: Proceso de transporte y colección de cargas.

### 2.3. Arquitecturas de celdas solares OPVs

Desde los inicios de las celdas OPVs han surgido diversas arquitecturas para la fabricación de las mismas. La mayoría de éstas han surgido como respuesta a deficiencias que atentan contra un correcto funcionamiento de los dispositivos. Por ejemplo, la arquitectura bicapa [23] propicia un buen contacto entre donador/aceptor y sus respectivos electrodos ya que estos materiales son depositados como dos capas independientes [18]. Sin embargo, debido a la forma de depósito se pierde área de contacto entre los materiales donador y aceptor dentro de la capa activa, lo cual atenta contra una eficaz generación de portadores de carga. Como solución a esta problemática surge la arquitectura de hetero-unión de volumen o bulto (bulkheterojunction o BHJ, de sus siglas en inglés), la cual es utilizada en el presente trabajo.

La arquitectura BHJ es un método de fabricación que propicia una adecuada penetrabilidad entre los dominios de los materiales donador y aceptor involucrados en la capa activa, como se puede observar en la figura 2.9. Esta filosofía de fabricación concibe que los materiales donador y aceptor sean depositados en una única película delgada, logrando un contacto directo y selectivo entre dichos materiales y consiguiendo por ende un buen contacto eléctrico [18, 24, 25].

Es importante resaltar que, durante la preparación de la disolución para la capa activa no ocurre una reacción química entre donador y aceptor, sino que se elabora una simple mezcla de ambos materiales. Si se llevara a cabo una reacción química serían modificadas las estructuras, propiedades eléctricas y de transferencia de electrones de los materiales involucrados. Lo anterior es un efecto no deseado, lo que realmente se busca y consigue con este concepto de fabricación es tener un área de contacto grande entre estos materiales y a su vez controlar los tamaños de los dominios



independientes formados por los mismos. Se desea que los tamaños de estos dominios sean del doble de la longitud de difusión de los pares electrón—hueco formados, para que éstos puedan alcanzar la frontera entre ambos materiales y logren posteriormente disociarse en portadores de carga.



Figura 2.9: Representación gráfica de la arquitectura BHJ.

Esta arquitectura puede acarrear defectos frecuentes en celdas OPVs como, vías incompletas en la red de percolación, trampas estructurales y dominios aislados [13] [22]. Dificultades cuyo efecto directo recae en el transporte de los portadores de cargas hacia los electrodos y por tanto disminuyen la eficiencia de conversión de la celda. Sin embargo, para mejorar el funcionamiento de los dispositivos es sumamente importante aumentar el área de contacto entre donador y aceptor. Donde los portadores de carga puedan disociarse y generar vías que les permita llegar a los electrodos antes de que se produzca un proceso de recombinación [13], razón por la cual la mayoría de las celdas solares estudiadas en la actualidad son fabricadas usando la arquitectura BHJ [26].

Puede decirse que al agregar a la capa activa de la arquitectura BHJ un tercer material surge la arquitectura Ternaria. Este material puede ser tanto donador como aceptor de electrones y su incorporación crea nuevos caminos que favorecen el transporte y colección de portadores de carga evitando procesos de recombinación. Lo cual contribuye a aumentar la eficiencia de conversión de las celdas OPVs, por lo que esta arquitectura es ampliamente utilizada en la actualidad [13,27–29] incluyendo el presente trabajo.

Las estructuras presentadas hasta este momento son fabricadas típicamente en configuración directa, sin embargo al modificar la función de trabajo de los electrodos puede conseguirse una configuración invertida. En este tipo de configuración el ITO cambia su función dentro del dispositivo pasando de ánodo a cátodo. En esta estructura la luz incide desde el cátodo de la celda solar.

También existen celdas OPVs fabricadas usando la arquitectura Tandem, la cual vino a solucionar la baja respuesta al estímulo solar y el angosto rango de absorción de los compuestos orgánicos presentes en la capa activa. Dicha estructura consiste en la fabricación de una celda OPV (Top Device) sobre otra (Bottom Device) [22]. Las sub-celdas que conforman la celda Tandem, pueden



ser conectadas en serie o paralelo [21]. Los materiales deben ser escogidos cuidadosamente para que absorban en rangos de longitud de onda diferentes y para que la capa intermedia deje pasar la luz y ambas celdas absorban simultáneamente. De este modo se logra que la celda resultante absorba más luz en un rango de longitud de onda más amplio, aspecto que favorece la generación de portadores de carga y por tanto provoca un aumento de la eficiencia de conversión del dispositivo.

### 2.4. Fabricación de Celdas Solares Orgánicas

La fabricación de celdas OPVs requiere de extremo cuidado, especialmente de cada uno de los detalles involucrados en cada paso durante el proceso. Existen diversas metodologías, sin embargo, de modo general se emplean los pasos que se explican a continuación. Los mismos ilustran los cuidados que deben tenerse en cuenta para lograr un buen resultado final.

#### Preparación de la disolución para la capa activa

Deben ser seleccionados adecuadamente los materiales que funcionarán como donador (D) y aceptor (A) en la capa activa de la celda OPV. Para ello es necesario analizar la estructura química de los candidatos. Luego deben ser analizados los niveles HOMO y LUMO de dichos materiales, cuidando que sus valores produzcan un escalón energético descendente desde el donador hasta el aceptor [21]. La condición anterior, como ya se ha mencionado, garantiza una adecuada transferencia de electrones.

También es indispensable corroborar en la estructura química de dichos materiales la presencia de sistemas  $\pi$  conjugados, garantizando así la absorción de la capa activa en el espectro visible. La presencia de estos sistemas ayuda a la planaridad de la molécula y favorece la deslocalización electrónica, aspecto que influye proporcionalmente en la conducción de cargas a través de la cadena principal del polímero. Por último y no menos importante, deben cuidarse aspectos como la morfología, conformación y configuración ya que estos inciden directamente en la cristalinidad y calidad de la película delgada.

Es necesario garantizar que los bandgap de los polímeros semiconductores empleados en la capa activa se encuentren entre  $1.4 - 1.3 \ eV$  [22]. Específicamente si el material aceptor es un una variante de fullereno, se considera como bandgap óptimo del donador aquel que oscile entre  $1.2 - 1.7 \ eV$ , basado en la diferencia aproximada de  $0.3 \ eV$  requerida entre los LUMOs de D-A [22]. Es importante garantizar que el bandgap del material donador seleccionado sea menor que el del material aceptor. Lo cual favorece que el mismo pueda ser excitado más fácilmente al requerir menos energía para lograrlo. De este modo los electrones en la estructura química del donador son



promovidos desde su estado basal (HOMO) hasta su estado excitado (LUMO) y posteriormente transferidos al aceptor.

Una vez que fueron elegidos adecuadamente los materiales, se procede a la elección del disolvente a utilizar, el cual juega un papel muy importante en el acomodamiento tridimensional de las moléculas, espesor, rugosidad y calidad óptica de la capa activa así como de la estabilidad final del dispositivo [21]. Existen parámetros importantes a tomar en cuenta como la volatidad del disolvente y que su temperatura de ebullición se encuentre lejos de la temperatura ambiente, para lograr que éste evapore lentamente y la concentración de la disolución permanezca constante. También debe cuidarse que tanto el material donador como aceptor sean solubles en dicho disolvente al analizar la polaridad de los tres materiales implicados.

Finalmente, se procede a determinar analíticamente la concentración en volumen de la disolución, materiales orgánicos (mg) / disolvente (ml), así como la relación en peso entre donador y aceptor. Estos factores son indispensables para cuidar el espesor, morfología y ocurrencia del efecto fotovoltaico en la capa activa. Aspectos que inciden directamente en la generación de cargas y por ende en la eficiencia de conversión de las celdas OPVs.

#### Lavado de los sustratos

Una vez preparada la disolución, se recomienda proceder con la limpieza de los sustratos sobre los cuales serán fabricadas las celdas OPVs. Típicamente se emplean vidrios recubiertos de una película delgada de Óxido de Indio Estaño (ITO), que funcionan como ánodo en la celda solar. Los sustratos deben ser previamente cortados acorde a las dimensiones requeridas. Luego se da inicio al proceso de lavado con ayuda de un baño ultrasónico [4]. Los sustratos son sumergidos en diferentes disolventes por tiempos determinados, los cuales promedian típicamente unos 15 minutos [13,30]. Como último paso son tratados con plasma de Oxígeno para eliminar el material orgánico restante y facilitar la adherencia. Alternativamente hay quienes prefieren adicionar un tratamiento con radiación ultravioleta.

#### Depósito de las películas

Una vez completamente secos los sustratos se procede al depósito sucesivo de las películas delgadas o capas que conforman la celda OPV, aplicando tratamientos térmicos adecuados tras cada depósito. Dichos tratamientos o annealing térmicos como se conocen del inglés, contribuyen al ordenamiento de la estructura, secado y acomodo de la película delgada. Las películas son depositadas sobre el sustrato con el siguiente orden, ánodo, HTL, capa activa, ETL y el cátodo finalmente en el caso de la configuración directa, obteniéndose una estructura como la mostrada en la figura 2.5. Las técnicas más comúnmente empleadas son descritas a continuación.



#### ✓ Drop Coating (Recubrimiento por Goteo)

Se puede decir que esta técnica es la más sencilla de las empleadas en la actualidad para la fabricación de películas delgadas. Dicha técnica no requiere de equipamiento especial, lo cual contribuye a disminuir los costos de fabricación de las celdas OPVs. Básicamente consiste en depositar gotas de la solución sobre un sustrato previamente limpio y dejar que las mismas se sequen mediante la evaporación del disolvente [31], como se puede apreciar en la figura 2.10.

El proceso de evaporación del disolvente puede llevarse a cabo tanto a temperatura ambiente como bajo condiciones controladas de fabricación. Esta técnica a pesar de ser sencilla tiene varios factores en detrimento, por ejemplo la complejidad para controlar el espesor, parámetro que se encuentra determinado tanto por el volumen de suspensión depositado así como por la concentración de la misma [31]. Además el ambiente externo influye directamente en el acomodamiento de las películas.



Figura 2.10: Técnica de goteo o Drop Coating para la fabricación de películas delgadas.

#### ✓ Spin Coating (Recubrimiento Giratorio o Centrifugado)

Cuando se habla de celdas OPVs de área pequeña, dígase por ejemplo áreas alrededor de  $0,07 \ cm^2$ , no se puede dejar de mencionar la técnica de depósito Spin Coating, Recubrimiento Giratorio o Centrifugado como también se le conoce. Esta técnica se lleva a cabo con ayuda de un equipo llamado Spiner, donde se coloca el sutrato previamente limpio, el cual es sujetado por medio de vacío. Posteriormente, se coloca cierto volumen de disolución en el sustrato y este se hace girar [31] para que evapore el disolvente, como se muestra en la figura 2.11. De este modo al detenerse el Spiner queda formada la película.



Figura 2.11: Técnica Spin Coating para la fabricación de películas delgadas.



Mediante esta técnica es más sencillo controlar parámetros como el espesor de la película delgada, gracias a la programación de la velocidad angular, aceleración y tiempo de rotación. Además debe resaltarse que, la conformación de la película no se ve perturbada por agentes externos puesto que el depósito se realiza en una cabina cerrada y dura aproximadamente segundos. Sin embargo, es necesario mencionar que las películas delgadas obtenidas mediante esta técnica, son más homogéneas hacia al centro del sustrato y no se comportan de igual modo hacia los extremos. El detalle anterior la convierte en una técnica no viable para la fabricación de celdas OPVs de área grande.

#### ✓ Doctor blading (Recubrimiento con Navaja)

El equipo diseñado para aplicar esta técnica de depósito de películas delgadas, consta de dos partes fundamentales. Posee una base metálica que puede compararse con una especie de hot plate, sobre la cual se coloca el sustrato y se le programa una temperatura para el secado de la película, acorde al disolvente empleado. Para ejecutar el depósito se utiliza la segunda parte del dispositivo conocida como navaja o barra, la misma es colocada al inicio del sutrato a una separación de éste determinada por el espesor requerido para la película [31].

Una vez alineado el sistema, se procede a depositar la solución por un orificio de la barra, la cual posteriormente se desplaza longitudinalmente y con su ayuda la solución se distribuye uniformemente sobre el sustrato, como se aprecia en la figura 2.12. Otros parámetros como la velocidad de desplazamiento de la barra, la temperatura de secado, unido a la separación entre ésta y el sustrato antes mencionado, ayudan a controlar aspectos de la película como morfología y espesor. Por la homogeneidad obtenida en los dispositivos fabricados mediante este método, el mismo se vuelve ideal para la fabricación de celdas OPVs de área grande, las cuales oscilan alrededor de los 2  $cm^2$ .



Figura 2.12: Técnica doctor blade para la fabricación de películas delgadas.



#### Depósito del cátodo

Cuando se obtiene el sándwich que constituye la celda solar sobre el sustrato de vidrio, se procede a depositar el cátodo. Es importante recordar que, se requiere que sean metales cuyas funciones de trabajo empalmen adecuadamente con la del ITO, de modo que la diferencia entre estas favorezca el flujo de electrones. Este proceso se puede realizar por diferentes métodos, dentro de los más empleados se encuentran la evaporación y la técnica manual o de goteo.

#### √ Evaporación

Este procedimiento es uno de los más costosos para el depósito de películas delgadas, ya que requiere de una campana de evaporación que funciona bajo condiciones especiales de vacío. Este sistema permite el control de la temperatura y la atmósfera, además brinda la posibilidad de depositar varios materiales simultáneamente [6]. Como procedimiento se debe introducir el material que funcionará como cátodo a la parte inferior del equipo y los sustratos son colocados en patrones pegados a las paredes superiores. Luego se cierra la campana y se genera vacío de aproximadamente  $10^{-7} torr$ . Posteriormente se programa el equipo y se da comienzo al proceso de avaporación, durante el cual las partículas del material subliman y se depositan ordenadamente sobre los sustratos. La figura 2.13 muestra un esquema de dicho proceso.



Figura 2.13: Esquema del proceso de evaporación para el depósito del cátodo o de películas delgadas.

#### $\checkmark$ Técnica manual o de goteo

La técnica de goteo, manual o drop coating como se le conoce del inglés, en esencia es la misma que se explicó para el depósito de películas delgadas. Constituye una alternativa económica para depositar el cátodo de las celdas OPVs.

Esta no necesita más que una hot plate programada a la temperatura de fusión material que funcionará como cátodo, donde el mismo será colocado hasta lograr que se funda. En este instante se procede a colocar el sustrato con las capas de la celda solar para que alcance una temperatura



similar a la del metal y se deja caer la gota del material sobre el mismo. Se esparce adecuadamente el material, se retira el sustrato de la hot plate y se espera a que se solidifique el metal. El esquema del procedimiento a seguir para esta técnica se indica en la figura 2.14.



Figura 2.14: Esquema del proceso de depósito del cátodo mediante la técnica de goteo.

## 2.5. Caracterización de las celdas OPVs

Una vez terminadas las celdas OPVs se procede a la caracterización de las mismas. Este procedimiento se lleva a cabo con ayuda de un simulador solar y un dispositivo llamado Keithley. Se hace incidir directamente sobre la celda OPV la luz emitida por el simulador solar (AM1.5G, equivalente a 100  $mW/cm^2$  [32]) y simultáneamente se le aplica un barrido en diferencia de potencial, producido por el Keithley, entre los electrodos. Mientras, el Keithley mide la fotocorriente generada a partir de la capa activa y traza la curva J-V (densidad de corriente  $[mA/cm^2]$  en función del voltaje [V]), la cual es mostrada en la figura 2.15. A partir de esta curva se determinan parámetros de interés que definen la calidad de fabricación de la celda.



Figura 2.15: Curva J–V de una celda OPV y parámetros fotovoltaicos para su caracterización.



Para el caso de una celda OPV ideal la curva mostrada en la figura anterior puede ser representada por el circuito eléctrico equivalente mostrado en la figura 2.16 [22], dado su comportamiento de diodo.



Figura 2.16: Circuito eléctrico equivalente de una celda OPV.

Cuando se ignora el efecto de la resistencia en serie (Rs) y de la resistencia en paralelo (Rsh), lo cual indica que sus valores son de 0 e  $\infty$  respectivamente, la corriente (I) puede ser representada por la diferencia entre las corrientes fotogenerada  $(I_L)$  y la de oscuridad  $(I_D)$ , como se observa en la ecuación (2.1).

$$I = I_L - I_D = I_L + I_0 (1 - e^{\frac{V}{V_T}})$$
(2.1)

#### Donde:

 $V_T$ : Campo termoeléctrico.  $I_D = 1 - e^{\frac{V}{V_T}}$ 

Despejando de la ecuación (2.1) el voltaje a la salida del circuito (V), se obtiene la ecuación (2.2) que define este parámetro. La potencia de salida es igual al producto de I \* V dado el circuito eléctrico equivalente.

$$V = V_T \ln(1 + \frac{I_L - I}{I_0})$$
(2.2)

Analizando en las ecuaciones anteriores, si se conectan directamente los terminales de salida (+ y -) del circuito equivalente, el voltaje (V) se hace cero y se obtiene que la corriente de salida es igual a la corriente fotogenerada ( $I = I_L$ ), ésta es la conocida corriente de cortocircuito (Isc). Mientras que, si se abren dichos terminales la corriente (I) se hace cero y este término desaparece de la ecuación (2.2). Entonces, el voltaje (V) sólo depende de las corrientes fotogenerada y de saturación y el mismo es conocido como voltaje de circuito abierto (Voc).


Si se desea profundizar en el tema, este procedimiento se encuentra desarrollado más a detalle en la referencia [22], aunque con los elementos brindados hasta el momento pueden ser comprendidos los conceptos de los parámetros fotovoltaicos de interés. Así como las condiciones de su obtención a partir de la curva J-V. Aspectos que serán tratados a continuación.

#### √Voc: Voltaje de circuito abierto

Este parámetro puede ser determinado en la curva J-V mostrada en la figura 2.15 como el valor del voltaje en la celda OPV cuando la densidad de corriente se hace cero. Parámetro que teóricamente se puede determinar como la diferencia entre el HOMO del donador y el LUMO del aceptor [18, 22, 32]. Éste también puede verse afectado por la morfología de la capa activa y la modificación de las funciones de trabajo de los electrodos [22].

#### $\checkmark$ Jsc: Densidad de corriente de corto circuito

En analogía con la determinación del Voc, este parámetro puede ser determinado en la curva J-V mostrada en la figura 2.15 como el valor de densidad de corriente en la celda OPV cuando el voltaje se hace cero. Ésta es directamente relacionada con el bandgap del polímero donador y con la eficiente separación de cargas [32]. Además es directamente proporcional al área de la celda solar [18].

#### ✓FF: Fill factor

El FF se puede encontrar al aplicar la ecuación (2.3), la cual relaciona parámetros que pueden ser obtenidos directamente de la curva J-V mostrada en la figura 2.15. Este es conocido como factor de llenado de la celda OPV y coincide con el área A sombreada en la figura 2.15. Este es un paámetro más complejo, aunque usualmente es relacionado con la movilidad de las cargas dentro de la celda, por ejemplo mientras mayor sea la movilidad de los huecos y electrones y balanceadas entre sí, mayor será el FF [18].

$$FF = \frac{Pmax}{Voc * Jsc} = \frac{Vmax * Jmax}{Voc * Jsc}$$
(2.3)

#### Donde:

Vmax: Voltaje del punto de la curva J-V donde la potencia es máxima.

Jmax: Densidad de corriente de la curva J-V donde la potencia es máxima.

Voc: Voltaje de circuito abierto.

Jsc: Densidad de corriente de corto circuito.

#### ✓ PCE: Eficiencia de conversión de la OPV

La ecuación (2.4) muestra como se puede obtener la eficiencia de conversión de la celda OPV.



Este parámetro indica cuanto de la energía absorbida por la celda solar llega a convertirse en corriente foto generada.

$$PCE = \frac{Pmax}{Pin} * 100\% = \frac{FF * Voc * Jsc}{Pin} * 100\%$$
(2.4)

#### Donde:

*Pin*: Potencia de la fuente con la que se ilumina la celda solar, típicamente se emplea un sol  $(100 \ mW/cm^2)$  y el resto de los parámetros involucrados fueron definidos con anterioridad.

## 2.6. Introducción a los dispositivos fabricados en el presente trabajo

En este punto donde se ha proporcionado un conocimiento básico sobre la teoría de las celdas solares, es adecuado introducir las estructuras fabricadas en el presente trabajo. Se fabricaron dispositivos en configuración directa a base de PTB7:PC71BM. El proceso de fabricación se llevó a cabo bajo la arquitectura BHJ y la estructura base empleada fue: vidrio / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM. Al agregar los derivados de grafeno rGO y SPFG como HTL y tercer elemento de la capa activa respectivamente, surgen las estructuras: vidrio / ITO / rGO / PTB7:PC71BM / PFN / FM, vidrio / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM, vidrio / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM, vidrio / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM y vidrio / ITO / rGO / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM.

Estas modificaciones se llevaron a cabo buscando un aumento de la eficiencia de conversión de los dispositivos. Por la razón anterior se hace indispensable realizar una descripción de las características del grafeno que permita comprender su empleo en los dispositivos fabricados, la cual será llevada a cabo en el capítulo 3. Los materiales involucrados en las diferentes estructuras serán descritos en la sección de materiales del capítulo 4, donde se describe el procedimiento experimental. Sin embargo, serán discutidas más a detalle las características de los materiales involucrados en la capa activa, la cual constituye el núcleo de las celdas solares ya que es en ésta donde se produce el efecto fotovoltaico, se generan los excitones y los mismos son disociados en portadores de carga.

## Capítulo 3

# Grafeno, alternativa para mejorar el funcionamiento de las celdas OPVs

Como una potente solución a las deficiencias presentes en las celdas OPVs mencionadas en los capítulos anteriores, emerge el grafeno y sus derivados. El cual ha sido ampliamente investigado y empleado como sustituto viable de los óxidos metálicos, los cuales son utilizados en la actualidad como ánodos en las celdas OPVs [33–35]. Buscando conseguir celdas solares 100% orgánicas más compatibles con el medio ambiente y además reducir los costos de producción.

Otros usos potenciales del grafeno son como tercer elemento en capas activas ternarias [13,36] y como capas buffers [37], debido a que el mismo genera mejorías en la eficiencia de conversión de las celdas OPVs. A continuación serán explicadas de un modo más explícito, las características del grafeno que lo hacen tan atractivo para el mundo de las celdas solares.

### 3.1. ¿Qué es el Grafeno?

Es imprescindible conocer qué es el carbono (C) antes de brindar un concepto del grafeno. El Carbono es un elemento químico abundante en la naturaleza, que puede ser encontrado formando parte de diversos compuestos así como de seres vivos. Puede decirse que el carbono es el eje central de la química orgánica. Las condiciones de formación de materiales a partir del mismo, así como la estructura electrónica del carbono conducen a la existencia de carbono amorfo y de diferentes formas alotrópicas del mismo como el diamante, grafito, nanotubos de carbono, fulerenos y grafeno [38,39].

De modo simplificado puede decirse que el grafeno es la unidad básica y fundamental de ciertos materiales grafénicos [21,22,40], como puede ser apreciado en la figura 3.1. Si se cortara y expandiera



un nanotubo, o se separara una de las hojas del grafito, se obtiene una hoja de grafeno cuyo espesor es el de un átomo aproximadamente (1.42 Å) [37].



Figura 3.1: Grafeno bidimensional como pieza fundamental de estructuras o formas alotrópicas del carbono. Reproducido de https://www.researchgate.net/figure.

El grafeno es un material compuesto por átomos de carbono dispuestos de modo bidimensional con una estructura cuyo aspecto visual es similar a la de un panal de abejas [40,41]. Cada uno de los átomos de carbono (con hibridación sp2) se enlaza con otros tres átomos similares mediante enlaces covalentes [21,22] dando lugar a orbitales  $\sigma$  muy fuertes. Los enlaces se producen a un ángulo de 120° definiendo una estructura exagonal y plana. El cuarto electrón de valencia queda disponible para formar un orbital  $\pi$  perpendicular al plano de los enlaces sp2, originando las propiedades eléctricas al grafeno [38,39].

### 3.2. Propiedades básicas del grafeno

El grafeno posee propiedades relevantes que lo hacen adecuado para diversas aplicaciones en una amplia gama de campos y disciplinas, dentro de los que se incluyen la Física, celdas solares y optoelectrónica [42]. No podrían dejar de mencionarse dentro de éstas, su deslocalización electrónica, resistencia mecánica, elevada transmitancia (semitransparente), bandgap casi nulo y la alta movilidad de sus portadores de carga, la mismas serán descritas a continuación.

#### Propiedades ópticas

El grafeno es un material que presenta una transparencia óptica muy elevada [40] en el espectro



visible y parte del infrarrojo, debido a que prácticamente no absorbe energía en este rango de longitudes de onda. La absorbancia de este material es fundamentalmente en el ultravioleta, exhibiendo su pico máximo aproximadamente en los 270 nm. En el visible que es la región del espectro de interés para las celdas OPVs, una monocapa de grafeno presenta una reflectancia de aproximadamente el 0,1%, una absorbancia del 2,3% y por tanto un valor máximo de transmitancia del 97,7% [22].

#### Propiedades mecánicas y electrónicas

Debido al desarrollo tecnológico actual, uno de los aspectos más importante son las propiedades mecánicas de los materiales utilizados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Las monocapas de grafeno presentan propiedades excelentes en este sentido. Varios estudios han determinado para este material, valores de módulo de Young de aproximadamente 1TPa y resistencia a la tracción de alrededor de 130 GPa [43]. Han sido corroboradas estas propiedades durante la aplicación de pruebas de doblez a las que son sometidos dispositivos flexibles [40], que emplean el grafeno como ánodo.

El mismo es comparado con un ánodo de ITO el cual es tomado como referencia, siendo ambos construidos sobre sustratos flexibles de iguales características. Los electrodos son doblados un mismo número de veces y con la misma fuerza hasta alcanzar aproximadamente 90 de deformación. Se ha encontrado durante estas pruebas que, la resistencia de la película de grafeno permanece prácticamente constante mientras que la resistencia de la película de ITO aumenta vertiginosamente [34, 44]. Demostrándose la superioridad en cuanto a flexibilidad del grafeno respecto al ITO, lo cual lo hace idóneo como electrodo en dispositivos flexibles.

Las propiedades electrónicas del grafeno refuerzan el estudio y empleo del mismo en dispositivos optoelectrónicos. Es importante mencionar que el grafeno es un material que posee un bandgap prácticamente nulo, lo cual lo hace casi conductor [40]. Característica que se debe a los electrones deslocalizados del plano del grafeno encargados de formar los enlaces  $\pi$  con otras hojas de dicho material.

Debe resaltarse que los fuertes enlaces  $\sigma$  entre carbonos en el plano del grafeno, originan la fortaleza de la estructura. Por otro lado la planaridad de la misma se encuentra determinada por la hibridación sp2 y los enlaces de tipo  $\pi$ . Las características anteriores en su conjunto favorecen la capacidad de desplazamiento de los electrones sobre el material. Lo anteriormente mencionado es equivalente a un aumento de la deslocalización electrónica, característica que produce una movilidad de carga superior a  $10^5 \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$  [22].

Propiedades térmicas y químicas



Es de suma importancia para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de alta calidad basados en grafeno, la conductividad térmica de este material, ya que dicho parámetro es un indicador de cuanto calor puede ser disipado durante el funcionamiento. Es este aspecto el grafeno exhibe valores excepcionales superiores a 4000  $Wm^{-1}K^{-1}$  [22].

Otro aspecto importante del grafeno es que, puede ser modificado químicamente para variar su band gap y con ello parámetros como su conductividad eléctrica y solubilidad. Un ejemplo específico de este tipo de modificaciones es el óxido de grafeno, derivado obtenido a partir de la incorporación de grupos funcionales oxigenados a la estructura del grafeno, logrando separar las hojas de grafeno, darle un carácter hidrofílico pero sin embargo, el band gap se hace tan grande que el material se vuelve un aislante eléctrico.

Todas las cantidades físicas del grafeno tratadas anteriormente son resumidas en la tabla 3.1.

Propiedad	Valor numérico)
Transmitancia	97%
Módulo de Young	1 TPa
Resistencia a la tracción	$130 \ GPa$
Movilidad de cargas	$10^5 \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$
Conductividad térmica	$4000 \ Wm^{-1}K^{-1}$

Tabla 3.1: Cantidades físicas del grafeno.

## 3.3. Técnicas de obtención del grafeno

Las metodologías actualmente empleadas para la obtención de grafeno no arrojan hojas perfectas de este material, aunque sí existe variación en cuanto a la calidad de las mismas dependiendo del método utilizado. El mayor reto para la comunidad científica en la actualidad, es encontrar un método para obtener hojas de grafeno de alta calidad a bajos costos de fabricación. Lo anterior es equivalente a la obtención de hojas de grafeno con el menor número de defectos estructurales mediante un método escalable industrialmente.

La deposición de vapores químicos o CVD de sus siglas en inglés [41], el crecimiento epitexial, la exfoliación mecánica [45] y la exfoliación en fase líquida del grafito [13] son algunas de las técnicas más conocidas dentro de las utilizadas actualmente [15]. Dentro de éstas, la exfoliación en fase líquida del grafito es la más económica y escalable industrialmente. La misma consiste en incrementar la separación entre las hojas de grafeno que forman el grafito. El objetivo fundamental



de este procedimiento es debilitar las interacciones de Van der Waals entre estas hojas de grafeno [46]. Esto se logra introduciendo a la estructura del grafito moléculas pequeñas como los grupos funcionales OH. En este último caso, se logra la oxidación del grafito obteniéndose óxido de grafeno (GO), el cual posteriormente es reducido térmica y/o químicamente para obtener óxido de grafeno reducido (rGO) con características muy similares a las del grafeno [44]. El procedimiento antes descrito es mostrado en la figura 3.2.



Figura 3.2: Esquema de uno de los proceso para la obtención de grafeno por método químico.

Este método es muy popular por la facilidad y rendimiento del procedimiento, características que lo hacen un procedimiento escalable industrialmente. Sólo que, deben cuidarse el grado de oxidación y las condiciones de reducción, con el objetivo de que puedan ser eliminados la mayor cantidad de grupos OH de la estructura del GO causando el menor número de defectos posibles en la red del r-GO. Es válido destacar que este método permite la obtención de grafenos funcionalizados mediante la incorporación de diversos dopantes [45] y posteriormente estos derivados de grafeno pueden ser empleados como electro-donadores, electro-aceptores o electrodos en aplicaciones de optoelectrónica.

### 3.4. Aplicaciones del Grafeno en optoelectrónica orgánica

Como se ha hecho alusión anteriormente, son muchas las características del grafeno que lo hacen ideal para ser empleado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como las celdas solares. Una de las características más atractivas es que es un material orgánico y por ende altamente compatible con la naturaleza.

Propiedades del grafeno como su elevada conductividad eléctrica y movilidad de portadores de carga lo hacen especial para su empleo en capas activas ternarias o binarias. Trabajos como los reportados en las referencias [13,36] han incluido diferentes derivados de grafeno como tercer elemento de sus capas activas. Es importante resaltar que estas celdas OPVs fueron fabricadas a base de diferentes polímeros donadores (P3HT, PTB7 y PCDTBT) y fullerenos como electro aceptores. En todos los casos se encuentran reportados aumentos en la eficiencia de conversión de las celdas solares que fueron dopadas respecto a las celdas binarias de refencia. Lo anterior resalta una compatibilidad de los derivados del grafeno con diferentes materiales orgánicos empleados en las capas activas.

Al ser sumada a las características anteriores la elevada transparencia óptica del grafeno, éste se vuelve atractivo para ser utilizado como HTL o ánodo dentro las celdas OPVs. Son diversos los trabajos en la actualidad que se enfocan en explorar estas aplicaciones del grafeno. Por ejemplo, pueden encontrarse HTL de óxido de grafeno combinado con PEDOT:PSS [37], reportándose un aumento en las eficiencias de conversión de los dispositivos que utilizan esta capa buffer respecto a los que usan el PEDOT:PSS para esta misma función. También existen trabajos en los que se combinan grafeno, PEDOT:PSS y nanoalambres de plata para conseguir ánodos grafénicos cuyos parámetros de resistencia, transmitancia y flexibilidad posean valores numéricos que sean adecuados en comparación con los que presenta el ITO [34]. Los resultados alcanzados hasta el momento se atribuyen al hecho de que al controlar el depósito de estas hojas de grafeno, se logra crear un camino continuo y homogéneo en toda la superficie para el desplazamiento de las cargas foto-generadas en la capa activa o colectadas por los electrodos.

Los OLEDs se suman a las celdas OPVs en este grupo de dispositivos en los que se desea emplear el grafeno como sustituto del ITO, ya que se buscan mejores propiedades económicas y físicas para los electrodos utilizados. Una de las aplicaciones finales de estos dispositivos es ser utilizados en equipos táctiles, gracias a las buenas propiedades mecánicas del grafeno, ya que dichos equipos se encuentran expuestos a caídas y golpes que una película de ITO no podría resistir.

## Capítulo 4

## **Procedimiento** experimental

En el presente capítulo se brindará una reseña sobre el procedimiento experimental llevado a cabo durante el desarrollo de este trabajo. Se realizará un resumen acerca de los materiales, equipos y procedimientos empleados durante la fabricación y caracterización de los dispositivos. Es importante resaltar que, enfocado en el cumplimiento de los objetivos propuestos, el trabajo de investigación se centró fundamentalmente en la fabricación de celdas OPVs empleando el grafeno en diferentes partes de su estructura, como puede apreciarse en la figura 4.1. Además, se llevaron a cabo trabajos preliminares para emplear el grafeno como ánodo en las celdas OPVs fungiendo como sustituto del ITO.



Figura 4.1: Celdas OPVs con estructura básica *vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM (Bi, In, Sn)* modificada, empleando grafeno en: a) Capa activa (ternaria) b) Como HTL sustituyendo al PEDOT:PSS c) Una combinación de los dos casos anteriores.



### 4.1. Materiales utilizados en los procesos de fabricación

En las dos ramas principales de la investigación se emplearon diversos materiales, algunos de ellos comerciales y otros sintetizados en el laboratorio de *Materiales del CIO*. A continuación se brinda información de los mismos acorde a la aplicación en la que fueron empleados.

#### 4.1.1. Fabricación del ánodo de Grafeno

√ Óxido de grafeno (GO), Óxido de grafeno funcionalizado procesable en solución (SPFG) y Ácido yodhídrico (HI)

El GO y SPFG fueron de los materiales sintetizados en el laboratorio mediante el método modificado de Hummers, utilizando como precursor el grafito. La síntesis fue llevada a cabo por el Dr. Álvaro Daniel Romero Borja según el procedimiento reportado en su artículo [13]. Las estructuras del óxido de grafeno y óxido de grafeno funcionalizado utilizados, pueden ser observadas en la figura 4.2 la cual fue obtenida de [27].

El ácido yodhídrico es una molécula diatómica también conocida como yoduro de hidrógeno o HI por su fórmula química, fue adquirido del distribuidor Sigma-Aldrich ya que es un producto comercial. El mismo posee una pureza del 57 %.



Figura 4.2: Estructura química y proceso de obtención de los derivados de grafeno utilizados.

#### $\checkmark$ Agua destilada y vidrio

El agua destilada fue utilizada en suspensiones que requerían este disolvente, así como en los procesos de limpieza de materiales. Logrando de este modo una mínima contaminación en la fabricación de los dispositivos y una buena calidad en su funcionamiento.

El vidrio utilizado como sustrato fue económico y comercial, fue vidrio de portaobjetos de la

marca Velab como se muestra en la figura 4.3 a la derecha.



Figura 4.3: Agua destilada y vidrio empleado como sustrato para la fabricación de los electrodos de Grafeno, observando de izquierda a derecha.

#### 4.1.2. Fabricación de celdas OPVs

#### ✓ Vidrio recubierto de una película delgada de ITO

El vidrio recubierto de ITO utilizado como sustrato y ánodo de las celdas OPVs durante el desarrollo experimental, fue adquirido de Delta Technologies. El mismo presenta una resistencia aproximada de 10  $\Omega$ /Sq su imagen es mostrada en la figura 4.4.



Figura 4.4: Vidrio recubierto de una película delgada de ITO.

#### ✓ PEDOT:PSS, PTB7, PC71BM, PFN

El polímero semiconductor **PEDOT:PSS** (Clevios P AI4083) o *Poli(3,4-etileno-dioxitiofeno)poli(estireno sulfonato)* fue adquirido de Heraeus-Clevios ya que es un producto comercial y las estructuras químicas de sus componentes son mostradas en la figura 4.5.

A semejanza del caso anterior, los materiales comerciales como el polímero semiconductor de pequeño band gap usado como material donador **PTB7** o poly[[4,8-bis [ (2-ethylhexyl) oxy] benzo [1,2-b:4,5-b] dithiophene-2, 6-diyl] [3-fluoro-2- [(2-ethylhexy) carbonyl] thieno [3,4-b] thiophened iyl]], así como el fulereno empleado como material aceptor de electrones**PC71BM**o [6,6] -phenyl C71 butyric acid methyl ester y el polímero conjugado usado como ETL**PFN**o Poly [(9,9 -bis <math>(3'-(N,N-dimethylamino)propyl) -2, 7-fluorene) -alt-2,7- (9,9dioctylfluorene)] fueron obtenidos en 1-Material Inc. y sus estructuras químicas se encuentran en la figura 4.5 las cuales fueron obtenidas de [27].





Figura 4.5: Estructura química del PEDOT:PSS, PTB7, PC71BM y PFN.

Las altas eficiencias reportadas para celdas OPVs a base de PTB7 y PC71BM fue de los aspectos que propiciaron la selección de estos materiales como donador y aceptor. Estas eficiencias de conversión superiores al 7% se atribuyen a diferentes aspectos como por ejemplo el pequeño bandgap del PTB7. Lo anterior es congruente con su absorción extendida hacia el infrarrojo cercano, aunque la longitud de onda correspondiente a su máxima absorción es 680 nm aproximadamente como se muestra en la figura 4.6.



Figura 4.6: Absorbancia en película del PTB7, PC71BM y la mezcla de ambos materiales.

Se observa del espectro de absorción de la película de PC71BM que este material encuentra su mayor absorbancia entre los 375 y 475 nm aproximadamente. Por otro lado, la película de la mezcla de ambos materiales presenta una absorbancia que abarca los dos rangos de longitudes de onda en que los materiales que la componen absorben. El efecto anterior es deseado ya que se logra ampliar la absorbancia de la capa activa desde el visible hasta el infrarrojo cercano, lo cual contribuye a la fotogeneración en la capa activa.



Es importante destacar el buen acoplamiento energético entre el PTB7 y el PC71BM como se muestra en la figura 4.7. Lo cual contribuye a una adecuada disociación de los excitones en portadores de carga y evita el fenómeno de recombinación. De la figura puede apreciarse que la diferencia entre los niveles LUMO de ambos materiales es superior a los 0.3 eV como es requerido. Además de que puede obtenerse un Voc teórico de hasta 1.3 V al emplear esta mezcla como capa activa.



Figura 4.7: Acoplamiento energético entre el PTB7 y el PC71BM.

#### $\checkmark$ Clorobenceno anihidro, alcohol metílico, ácido acético y diiodo<br/>octane

Dentro de los disolventes y agentes para mejorar la disolución de algunos compuestos, por así llamarlos, fueron utilizados el clorobenceno, alcohol metílico, ácido acético y el diiodooctane. Estos fueron adquiridos en Karal y Sigma Aldrich.

#### ✓ Field's Metal (FM)

Esta es una aleación eutéctica que presenta una composición en peso del 32.5 % de bismuto (Bi), 51 % de indio (In) y 16.5 % de estaño (Sn) [47]. La misma encuentra su punto de fusión al rededor de los 63°C, lo cual indica que se convierte en un metal líquido a esa temperatura. Este metal es relativamente compatible con el ambiente y la salud por no poseer cadmio ni plomo y fue adquirido comercialmente en Rotometals.

#### Equipos involucrados en el procedimiento experimental

Aunque la sección está destinada a la descripción de los materiales utilizados, es importante mencionar los equipos empleados durante el trabajo experimental, los cuales varían acorde a la finalidad de su uso. En este caso fueron utilizados dos sets de equipos, uno de éstos correspondiente al proceso de fabricación y el otro al de caracterización.

#### Proceso de fabricación

 $\checkmark$  Baño ultrasónico de la marca Cole-Parmer, empleado para la limpieza de materiales, disolución de sólidos, homogeneización de disoluciones y preparación de suspensiones.

 $\checkmark$  Tratamiento de plasma de la marca Femto, utilizado para la limpieza de sustratos ya que dicho tratamiento es ideal para eliminar materiales orgánicos como grasas, biomoleculas y aceites,



contribuyendo a pulir la superficie de trabajo para un mejor depósito.

 $\checkmark$  Horno y hot plate, empleados para aplicarle tratamientos térmicos a las películas depositadas para su secado y reordenamiento. Adicionalmente, la hot plate fue empleada en la preparación de disoluciones y suspensiones mecánicamente, gracias a su campo magnético.

 $\checkmark$  Centrífuga de la marca Sigma, utilizada para sedimentar las partículas de mayor tamaño en las suspensiones de GO y de este modo lograr suspensiones más homogéneas.

 $\checkmark Spinner marca Laurell modelo ws-650Mz-23NPP, empleado para el depósito de las películas delgadas.$ 

 $\checkmark$  Caja de guantes marca Innovative Technology modelo PL-He-4Gb-1800, utilizada para controlar parámetros como la presión, humedad y atmósfera durante la preparación de materiales específicos. Con ayuda de este equipo se logró un mejor acomodamiento de los materiales en las películas delgadas depositadas y una menor degradación de las mismas.

#### Proceso de caracterización

 $\checkmark$  Keithley 2400, Keithley 2450 y simulador solar Newport, utilizados en su conjunto para obtener la curva J-V de las celdas OPVs y poder evaluar sus parámetros fotovoltaicos. Adicionalmente, el Keithley permitió medir la resistencia de las películas delgadas de rGO.

 $\checkmark$  Espectrofotómetro Uv/Vis/IR de la marca Perkin Elmer, empleado para determinar la absorbancia y transmitancia de películas delgadas de los materiales utilizados desde el ultravioleta hasta el visible.

 $\checkmark$  Microscopio óptico de la marca Keyence VHX, utilizado para el ánalis de calidad de las películas delgadas.

 $\checkmark$  Microscopio de fuerza atómica de la marca Nanosurf (AFM, de sus siglas en inglés), empleado para determinar a escala nanométrica características como morfología, rugosidad y espesor de las películas delgadas que formaban parte de las celdas OPVs.

### 4.2. Procedimientos empleados en la fabricación

La sección experimental del presente trabajo, como se ha hecho referencia en epígrafes anteriores, fue enfocada en la fabricación de un ánodo grafénico y celdas OPVs incluyendo derivados de este material en las diferentes capas de su estructura. Los detalles de los procedimientos experimentales adoptados como métodos de trabajo serán descritos a continuación.



## 4.2.1. Celdas OPVs a base de PTB7:PC71BM que emplean GO en diferentes capas de su estructura

Es importante resaltar que aunque se fabricaron tres estructuras diferentes de celdas OPVs, se siguió la misma metodología en los tres casos. Retomando lo que ya se había introducido en el capítulo 2, es válido recordar que la arquitectura de las celdas solares fabricadas como referencia fue: vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM. Dadas las modificaciones antes mencionadas y mostradas en la figura 4.1 surgen las siguientes tres estructuras adicionales:

- ✓ Dopado de la capa activa: vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7 : PC71BM
  : SPFG / PFN / FM.
- ✓ Empleo como HTL: vidrio(sustrato) / ITO / rGO / PTB7:PC71BM / PFN / FM.
- ✓ Dopado de la capa activa y HTL usando GO: vidrio(sustrato) / ITO / rGO / PTB7 :PC71BM : SPFG / PFN / FM.

A continuación serán descritos todos los pasos de la metodología empleada durante el proceso de fabricación:

#### 1. Preparación de la disolución empleada como capa activa.

Como se ha hecho alusión en epígrafes anteriores, las celdas solares fabricadas emplearon como capa activa una disolución de PTB7, como material donador de electrones y PC71BM como electro aceptor. La proporción en peso utilizada PTB7:PC71BM fue de 1:1.5. El disolvente empleado fue el clorobenceno anhidro (CB) y se manejó una concentración de 30.34 mg/mL. Manteniendo dicha concentración, el 3% del clorobenceno fue sustituido por diiodooctano (DIO), debido a que este propicia una disolución más homogénea del PTB7 y por ende una mejor área de contacto entre los materiales donador y aceptor. Las cantidades de los materiales empleados según la estructura del dispositivo pueden ser encontrados en la tabla 4.1.

Una disolución preparada exactamente con los materiales señalados en la primera estructura de la tabla 4.1, constituye la capa activa de las celdas OPVs de una prueba de control. La cual servía de patrón de comparación para las celdas cuyas capas activas se encontraban dopadas al 4% en peso con grafeno funcionalizado. La preparación de esta capa activa dopada con grafeno requería de la sustitución de 100  $\mu$ L de clorobenceno anhidro por una suspensión de SPFG en ese mismo disolvente, la cual había sido preparada con anterioridad a una concentración de 3 mg/mL. Este paso modificó la concentración de la capa activa llevándola a 31.07 mg/mL como se muestra en la tabla 4.1.



Estructura	Concentra-	PTB7	PC71BM	SPFG	SPFG	СВ	DIO
	ción (mg /	(mg)	(mg)	(wt,%)	(sol.	(µL)	$(\mu L)$
	mL)				$\mu \mathbf{L}$ )		
vidrio(sustrato) /	30.34	5	7.5	0	0	400	12
ITO / PEDOT:PSS							
/ PTB7:PC71BM / PFN							
/ FM							
vidrio(sustrato) /	31.07	5	7.5	4	100	300	12
ITO / PEDOT:PSS							
/ PTB7:PC71BM:SPFG							
/ PFN / FM							

Tabla 4.1: Materiales empleados en la preparación de la capa activa según la estructura del dispositivo.

Cabe resaltar que para ambos tipos de celdas OPVs este paso de la fabricación fue realizado dentro de caja de guantes. Una vez colocados todos los materiales en un vial, se dejaron agitar mecánicamente con ayuda de una parrilla eléctrica durante 12 horas. De la descripción anterior puede apreciarse que la arquitectura de los dispositivos fabricados fue BHJ. Donde los materiales donador y aceptor fueron preparados en una sola disolución y depositados en una única película delgada como capa activa.

Fue seleccionada esta arquitectura ya que favorece el aumento del área de contacto entre ambos materiales y como consecuencia de lo anterior se favorece la generación de portadores de carga. Además, se evita el fenómeno de recombinación al disminuir las distancias entre los excitones y la fontera donador-aceptor. Todo lo descrito anteriormente contribuye a aumentar la eficiencia de conversión de los dispositivos, el cual representa uno de los ejes principales del presente trabajo.

#### 2. Preparación del PFN.

El PFN o la capa transportadora de electrones como fue utilizada en este trabajo específicamente, debe prepararse previo al día de la fabricación de las celdas OPVs. En cada elaboración de PFN se emplearon los siguientes materiales:

 $\checkmark 2~{\rm mg}$  de PFN.

 $\checkmark 7~\mathrm{mL}$  de alcohol metílico.

 $\checkmark 10~\mu {\rm L}$  de ácido acético.

Una vez colocados todos los materiales en un vial, se dejaron agitar mecánicamente durante 12 horas. Es importante mencionar que el PFN debe ser protegido de la luz en todo momento, para



evitar su degradación.

#### 3. Preparación de los sustratos.

Los sustratos utilizados poseían dimensiones máximas de  $2x2 \ cm$  y fueron lavados siguiendo el procedimiento antes explicado. En esta ocasión los disolventes se utilizaron según la siguiente secuencia: cloroformo, agua destilada y jabón, agua destilada, acetona, etanol y alcohol isopropílico. Al terminar el proceso de lavado, los sustratos fueron colocados en el horno a 80°C durante 12 horas.

#### 4. Depósitos y tratamientos térmicos aplicados a las películas de las celdas OPVs.

Todos los depósitos de películas delgadas durante el proceso de fabricación de las celdas OPVs, se realizaron mediante la técnica Spin Coating y fuera de Caja de guantes. La metodología empleada tuvo la siguiente secuencia:

#### Depósito y tratamiento térmico de la capa transportadora de huecos

#### a) PEDOT:PSS como HTL

El PEDOT:PSS es la HTL que se emplea tradicionalmente en las celdas OPVs. Este fue filtrado y luego depositado a 4500 rpm durante 1 minuto. Seguidamente, se le aplicó un tratamiento térmico a 120°C durante 30 minutos en una mufla bajo condiciones atmosféricas ambientales. Este tratamiento favoreció el secado y homogeneidad de la película delgada.

#### b) rGO como HTL

Como ya se había mencionado, se fabricaron celdas solares empleando una HTL de rGO. Para ello previamente se había preparado una suspensión de GO en Ethylene glycol a una concentración de 0.5 mg/mL, la cual se estuvo sonicando 8 horas aproximadamente. Esta suspensión fue depositada a 3000 rpm durante 3 segundos. Tras cada depósito, los sustratos se iban colocando en una hot plate pre-calentada a 50°C para que la película terminara de secarse.

Se llevaron a cabo 6, 8 y 10 depósitos en un mismo sustrato para luego determinar cual arrojaba los mejores resultados. Una vez concluidos todos los depósitos se les aplicó un tratamiento térmico a 220°C durante 24 horas en una mufla bajo condiciones atmosféricas ambientales. Dicho tratamiento térmico se aplicó buscando una reducción parcial del GO y el mismo le proporcionó homogeneidad a la película delgada, a semejanza del caso anterior.

#### Depósito y tratamientos de la capa activa

En el caso de ambas capas activas, estuvieran dopadas o no, el depósito se realizó bajo condiciones idénticas de 1900 rpm durante 1 minuto. La diferencia estuvo en los tratamientos térmicos que quedaron del siguiente modo:

#### a) Capa activa de PTB7:PC71BM

Se les aplicó un tratamiento térmico a 80°C durante 20 minutos en el horno bajo condiciones atmosféricas ambientales. Fue seleccionada esta temperatura porque para la misma se ha obtenido un buen comportamiento fotovoltaico en dispositivos a base de PTB7, lo cual puede ser atribuido a que este material es inestable a elevadas temperaturas.



#### b) Capa activa de PTB7:PC71BM dopada con SPFG

Fueron llevadas al horno a una temperatura de 150°C durante 30 minutos bajo condiciones atmosféricas ambientales. Esta temperatura moderadamente elevada fue aplicada con el objetivo de conseguir la reducción del óxido de grafeno funcionalizado y simultáneamente activar sus propiedades eléctricas y ópticas. De este modo se podría mejorar el comportamiento fotovoltaico de las celdas OPVs.

Es importante resaltar que, cuando se fabricaba un lote de celdas OPVs cuya capa activa se encontraba dopada, se fabricaban simultáneamente varias celdas de control sin dopar, con la estructura original. Sin embargo, estas recibían un tratamiento térmico 150°C, con el objetivo de poder comparar el efecto del SPFG dentro de la capa activa de la celdas OPVs.

#### Depósito y tratamiento térmico de la capa transportadora de electrones

Finalmente, se procedió a depositar las ETL, los depósitos se realizón a  $6000 \ rpm$  durante 1 minuto y se les aplicó un tratamiento térmico en el horno a  $80^{\circ}$ C por un tiempo de 10 minutos.

Las tablas 4.2 y 4.3 muestran de modo resumido las condiciones de depósito y tratamientos térmicos aplicados a las capas activas y HTL de las celdas OPVs según la estructura fabricada.

Tabla 4.2: Depósitos y tratamientos térmicos para la HTL según la estructura del dispositivo.

Estructure	HTL			
Estructura	Depósitos	Tratamientos Térmicos		
vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM	4500 rpm, 1 minuto	120°C, 30 minutos		
vidrio(sustrato) / ITO / r-GO / PTB7:PC71BM / PFN / FM	3000 rpm, 1:30 minutos	$220^{\circ}C$ , 12 horas		
vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM	4500 rpm, 1 minuto	$120^{\circ}C$ , 30 minutos		
vidrio(sustrato) / ITO / r-GO / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM	3000 rpm, 1:30 minutos	$220^{\circ}$ C, 12 horas		

Tabla 4.3: Depósitos y tratamientos térmicos para la capa activa según la estructura del dispositivo.

Fatauatura	Capa Activa			
Estructura	Depósitos	Tratamientos Térmicos		
vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM	1900 rpm, 1 minuto	80°C, 20 minutos		
vidrio(sustrato) / ITO / r-GO / PTB7:PC71BM / PFN / FM	1900 rpm, 1 minuto	$120^{\circ}$ C, 20 minutos		
vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM	1900 rpm, 1 minuto	$150^{\circ}$ C, 30 minutos		
vidrio(sustrato) / ITO / r-GO / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM	1900 rpm, 1 minuto	150°C, 30 minutos		

#### 5. Depósito del cátodo.

El cátodo fue depositado mediante la técnica Drop Casting o goteo, ya que los dispositivos fabricados fueron de área pequeña. Para delimitar el área de las celdas fue necesario enmascarar usando cinta mágica, en la cual se hicieron perforaciones de de  $0,07cm^2$ . Los fragmentos de cinta perforada o máscaras, fueron pegados sobre los sustratos quedando de este modo delimitada el área de las celdas OPVs. En este punto se ponía a fundir el FM a una temperatura de 95°C y se dejaba caer la gota sobre el sustrato recorriéndola hasta las celdas y luego se dejaba enfriar.



### 4.2.2. Ánodo grafénico

Después de un amplio estudio de concentraciones, temperaturas y métodos de depósito, las condiciones que arrojaron los mejores resultados fueron: trabajar con agua destilada como disolvente para preparar suspensiones de GO a una concentración de 0.5 mg/mL, ejecutando un solo depósito mediante la técnica de drop coating. Todo el trabajo se realizó guiado por el siguiente procedimiento experimental:

#### 1. Elaboración de la suspensión de GO.

Fueron pesados 8 mg de GO, se colocaron en un vial y se les agregó un volumen de 16 mL agua destilada para preparar una suspensión homogénea de GO, como puede apreciarse en la figura 4.8. El vial con ambos materiales fue colocado en el baño ultrasónico y se dejó sonicar durante 8 horas aproximadamente, hasta alcanzar homogeneizar la suspensión. Luego, la misma se puso en reposo por un tiempo de 24 horas buscando que los aglomerados de GO de mayor tamaño se fueran al fondo del vial. El próximo paso fue centrifugar la suspensión casi homogénea, a 2000 rpm durante 4 min para separar las partículas de tamaños relativamente grandes que aún persistían.



Figura 4.8: Suspensión homogénea de GO a la izquierda y muestras de la misma centrifugadas a la derecha.

#### 2. Acondicionamiento de los sustratos para el ánodo grafénico.

Para esta sección de experimentos se utilizaron sustratos de dimensiones de  $2x2,5 \ cm$  aproximadamente, del comúnmente conocido "vidrio portaobjetos de microscopio". Estos fueron lavados según el procedimiento descrito en el capítulo 2, utilizando como disolventes solamente acetona, etanol y alcohol isopropílico. Unos momentos antes del depósito, los sustratos fueron sacados del horno donde se encontraban a 80°C y con ayuda de cinta mágica se delimitó el área de depósito de las películas de GO, como se muestra en la figura 4.9. El procedimiento anterior permitió medir el espesor de las películas de GO sin dañarlas una vez concluida la fabricación.





Figura 4.9: Sustratos preparados para el depósito de las películas de GO.

#### 3. Depósito de la suspensión por drop coating.

Una vez listos los sustratos, fueron trasladados hasta el equipo doctor blade, el cual había sido previamente nivelado, forrado con papel aluminio y calentado a una temperatura de 50°C. Los sustratos fueron colocados sobre el equipo y se esperó hasta que alcanzaron una temperatura similar a la del mismo. Con ayuda de una micropipeta se tomaron 500  $\mu L$  de la suspensión de GO y se realizaron depósitos sucesivos de este volumen sobre cada sustrato con mucha precaución. Finalmente, se programó el equipo para que disminuyera gradualmente la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente, de modo que el disolvente se evaporara y la película se conformara lentamente.



Figura 4.10: Muestras del depósito de GO para la fabricación lenta de las películas.

#### 4. Reducción de la película de GO resultante.

El proceso de reducción se llevó a cabo térmica y químicamente, se adoptaron dos procedimientos diferentes que serán descritos a continuación:

Reducción combinada: térmica y química

- Se dejaron secar las películas dentro de caja de guantes por 12 horas.
- Se preparó una solución de ácido ascórbico en agua destilada a una concentración de 1mg/mL. Las películas fueron sumergidas en dicha disolución, se taparon y colocaron sobre una hot plate a una temperatura de 100°C durante 30 minutos.
- Se lavaron cuidadosamente los sustratos y se llevaron al horno a una temperatura de 220°C por 30 minutos.



 Finalmente se les aplicó un último tratamiento térmico a una temperatura de 300°C durante 1 hora.

#### Reducción química

- Se sumergieron las películas de GO en un volumen de HI al 57% que cubría las mismas. Éstas fueron colocadas en un baño de aceite a 100°C durante 1 hora.
- Se retiraron los sustratos del HI y fueron lavados cuidadosamente con agua destilada. Posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente por 3 horas.

### 4.3. Procedimientos específicos de caracterización utilizados

Una vez concluido el proceso de fabricación el siguiente paso consiste en evaluar el funcionamiento de los dispositivos. Con esta finalidad se emplearon diferentes equipos, los cuales iban acorde a la característica que se deseaba analizar. Además, como fueron fabricados dos dispositivos diferentes y cambian de uno a otro las características que indican un buen desempeño, los procedimientos de caracterización serán descritos de modo independiente.

## 4.3.1. Caracterización de celdas OPVs a base de PTB7:PC71BM que emplean derivados de grafeno en diferentes capas de su estructura

Se había comentado en el capítulo 2 que los parámetros que fundamentalmente indican la calidad del desempeño de una celda OPV son: *Jsc, Voc, FF y PCE*. Para obtener dichos parámetros se siguió el procedimiento descrito en ese capítulo y con ayuda de la fuente-medidor Keithley y el simulador solar se obtuvo la curva de densidad de corriente en función del voltaje o curva J-V.

Es importante mencionar que los datos que realmente se podían guardar desde el Keithley era un fichero de extensión .csv, que contiene un juego de valores a partir del cual se puede trazar la curva J-V con ayuda de Origin y/o Matlab. En este caso se trabajó con ambos softwares, el programa en Matlab para graficar la curva J-V y determinar automáticamente el valor de los cuatro parámetros antes señalados se puede encontrar en el apéndice A. Una vez obtenida la curva J-V y siguiendo las instrucciones del epígrafe 2.5, se determinaron los valores de *Jsc y Voc*. Finalmente, partiendo de las ecuaciones 2.3 y 2.4, sustituyendo los valores antes determinados se obtuvieron los valores de *FF y PCE* respectivamente.

Se realizó un análisis de morfología y espesor de cada una de las películas delgadas. Con el fin de realizar este estudio, cada vez que se hacía un depósito se conservaba un sustrato, para tener en la parte superior del mismo una película de cada una de las capas de la celda. Las mismas fueron analizadas en el AFM, donde se les determinó la rugosidad y espesor en diferentes puntos.

#### 4.3.2. Caracterización del ánodo grafénico

EN OPTICA, A.C.

En el caso del ánodo de rGO se realizaron estudios de morfología y espesor en semejanza con las celdas OPVs, ya que estos electrodos también constituyen películas delgadas y se necesita que sean homogéneas y su espesor se encuentre en un rango determinado para un adecuado funcionamiento. El procedimiento para determinar la rugosidad fue idéntico al antes descrito para las celdas solares. En el caso del espesor como resultaba más difícil hacer un corte por la dureza de la película, sólo se retiró la cinta mágica que delimitaba el área de depósito y se midió adecuadamente dicho parámetro en el AFM.

Es muy importante conocer la calidad de la película y la transmitancia de la misma. El primero de estos parámetros fue analizado con ayuda del microscopio óptico, comprobando que existía película, así como que estuviera distribuida uniformemente sobre todo el sustrato sin la presencia de aglomerados de GO. La transmitancia fue determinada en el espectrofotómetro, parámetro vital para el correcto funcionamiento del dispositivo final, ya que indica cuanta luz llega hasta la capa activa. Estas curvas fueron caracterizadas con ayuda de un programa en Matlab que puede ser encontrado en el apéndice B.

#### 4.3.2.1. Método de cuatro puntas para determinar la resistencia de las películas de rGO

Por último y no menos importante, se necesitaba determinar la resistencia de la película de rGO. Era indispensable disminuir este parámetro lo más posible, ya que sería un indicativo de que el electrodo poseía un buen carácter de conductor. Para caracterizar la película en este aspecto, se empleó el método de cuatro puntas con ayuda del Keithley. Se armó un arreglo que permitía sostener el ánodo y acercarle cuatro puntas que se conectaban directamente al Keithley 2400 por su panel trasero, como se ilustra en la figura 4.11.



Figura 4.11: Arreglo experimental para medir resistencia en películas delgadas por el método de cuatro puntas con el Keithley 2400.

El prototipo construido para aplicar este método consiste en acercar a una muestra bidimensional cuatro puntas equidistantes entre sí, respetando que la separación entre las mismas sea del orden del espesor de la película que se está caracterizando, para simplificar el procedimiento. En este punto se procede a configurar el Keithley para realizar la medición de dicha resistencia, aplicando un voltaje (o corriente) a través de las



dos puntas externas y midiendo la corriente (o voltaje) con las dos puntas internas.

Se considera que las puntas relacionadas al voltaje no dejan pasar corriente a la muestra debido a su alta impedancia, por lo que la medición es más confiable. Idelamente y de acuerdo a la Ley de Ohm el valor de la resistencia de la película delgada está dada por la ecuación 4.1, cálculo que realiza internamente el equipo. Con el objetivo de simplificar aún más el procedimiento se configuró el Keithley 2400 para que realizara un barrido automático en el rango de su fuente de corriente. Simultáneamente midió el voltaje detectado, aplicó la ecuación 4.1 y mostró en el monitor el valor de resistencia.

$$R = \frac{V}{I} \tag{4.1}$$

#### Donde:

V: Voltaje medido por dos de las puntas en la película delgada.

I: Corriente suministrada a la película delgada.

Debe considerarse que las condiciones en que se realiza la medición influye en el resultado de la misma, por lo que a la ecuación 4.1 se le debe agregar un factor de corrección. Se procuró que en todos los casos se cumplieran las siguientes condiciones:

- $\checkmark\,$ Las puntas eran equidistantes y su separación permaneció constante.
- $\checkmark$ La relación entre el espesor de la película y la separación entre las puntas fue prácticamente constante en todos los puntos.

Por lo que el factor de corrección adoptó el valor de  $\frac{\pi}{\ln(2)} = 4.5324$  [48] por tanto la ecuación 4.1 fue modificada y se obtuvo la ecuación 4.2.

$$R = 4.5324 * \frac{V}{I} \tag{4.2}$$

Lo anterior indica que para obtener la resistencia de la película en  $\Omega$ /Sq sólo se necesita multiplicar la lectura del Keithley por la constante 4.5324. El procedimiento matemático para llegar a la ecuación 4.2 se encuentra en [48].

## Capítulo 5

## Resultados experimentales y discusión

En este capítulo se abordarán los resultados obtenidos durante el trabajo experimental. Asimismo se realizará un análisis de dichos resultados mediante comparaciones, tomando como patrón los resultados actualmente reportados en la literatura revisada. El análisis, al igual que el procedimiento experimental, se encuentra dividido en los dos ejes fundamentales del trabajo: la fabricación de celdas OPVs utilizando derivados de GO en su estructura y la producción de un ánodo grafénico.

## 5.1. Celdas OPVs a base de PTB7:PC71BM que emplean variantes de GO en diferentes capas de su estructura

Como ya se discutió en el capítulo anterior, fueron fabricadas cuatro estructuras diferentes de celdas solares orgánicas, como resultado del uso o no de derivados del GO en diferentes capas de su estructura. Los resultados obtenidos para cada una de dichas estructuras son discutidos a continuación.

## 5.1.1. Celdas OPVs con capa activa a base de PTB7:PC71BM como referencia para la fabricación de celdas a base de grafeno

Previo al trabajo de dopaje de la capa activa con SPFG-rGO y la fabricación de una HTL a base de rGO, se fabricaron dispositivos cuya estructura fue la convencional: vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM. Estas celdas fueron fabricadas con el objetivo de obtener resultados comparables con los reportados para este polímero semiconductor. Además, dichos resultados ofrecerían una idea de los parámetros que debían obtenerse al caracterizar los dispositivos dopados en la capa activa y los que les fue sustituido el PEDOT:PSS por rGO como HTL. La figura 5.1 y la tabla 5.1, muestran los resultados obtenidos para esta arquitectura.





Figura 5.1: Curva J-V de las celdas OPVs con estructura: *vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM*.

Tabla	5.1:	$\operatorname{Par\acute{a}metros}$	${\rm fotovoltaicos}$	de las	celdas	OPVs	$\cos$	estructura:	vidrio(sustrato)	/	ITO	/	PE-
DOT:F	PSS /	<i>PTB7:PC71</i>	IBM / PFN /	FM.									

Celda	$Jsc(mA/cm^2)$	$\mathbf{Voc}(V)$	$\mathbf{FF}$	PCE(%)
1	-14.82	0.77	0.54	6.11
2	-15.44	0.76	0.54	6.37
3	-15.84	0.76	0.55	6.64
4	-15.05	0.76	0.55	6.27
5	-15.82	0.74	0.54	6.34
6	-16.39	0.74	0.56	6.73
7	-14.99	0.74	0.54	6.02
8	-17.29	0.76	0.53	6.97
9	-15.85	0.75	0.56	6.64
10	-16.04	0.76	0.54	6.54
Promedio	-15.75	0.75	0.55	6.46

Los resultados obtenidos son comparables con los reportados en la literatura [47,49] para estructuras similares a las que se está trabajando. La eficiencia de conversión obtenida para la mejor celda y la promedio de 6.97% y 6.46% respectivamente, son similares a las reportadas de 6.2% en [47] (mejor celda) y de 8.0% en [49] (única celda reportada bajo condiciones similares). Cabe resaltar que se mejoran los valores de eficiencia reportados [47] por parte de algunos de los dispositivos fabricados, a pesar de que las condiciones

#### CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA, A.C. CELDAS OPVS A BASE DE PTB7:PC71BM QUE EMPLEAN VARIANTES DE GO EN DIFERENTES CAPAS DE SU ESTRUCTURA

de fabricación son diferentes. Lo anterior se refiere al hecho de que los dispositivos en el presente trabajo fueron fabricados bajo condiciones ambientales mientras que, la fabricación de los dipositivos tomados como referencia se realizó en un ambiente controlado, dentro de caja de guantes con atmósfera de Nitrógeno. Además, en el caso de la eficiencia de 8.0% [49] se emplea un cátodo evaporado en alto vacío de calcio y aluminio (Ca/Al).

Adicionalmente se realizó un análisis de morfología y espesor de las películas de PEDOT:PSS, capa activa y PFN. Gracias a dicho estudio se comprobó que estos parámetros se encontraban dentro de un rango de valores aceptable para el adecuado funcionamiento mostrado por las celdas solares. Las imágenes obtenidas con el AFM se muestran en las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 respectivamente. Se determinó un espesor de 37 nm para el PEDOT:PSS, 110 nm para la capa activa y 5.2 nm para el PFN, los cuales son similares a los reportados en la literatura [6, 47, 49]. Así como una rugosidad de 2.7 y 5.1nm para el PEDOT:PSS y la capa activa respectivamente, los cuales son valores aceptables.



Figura 5.2: De izquierda a derecha imágenes de AFM de rugosidad, espesor y escalón del PEDOT:PSS



Figura 5.3: De izquierda a derecha imágenes de AFM de rugosidad, espesor y escalón de la capa activa (PTB7:PC71BM).



Figura 5.4: De izquierda a derecha imágenes de AFM de rugosidad y escalón del PFN.



## 5.1.2. Celdas OPVs con capa activa ternaria a base de PTB7:PC71BM dopadas con SPFG

Como se ha hecho alusión con anterioridad, como resultado del dopado de la capa activa de las celdas OPVs de referencia antes analizadas, surge la estructura: *vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7 : PC71BM :SPFG / PFN / FM*. Las cuales arrojaron los resultados mostrados en la figura 5.5 y la tabla 5.2.



Figura 5.5: Curva J-V de las celdas OPVs con estructura: *vidrio(sustrato) / ITO / PEDOT:PSS / PTB7: PC71BM :SPFG / PFN / FM*.

Como se evidencia en las gráficas anteriores, existe un aumento aproximadamente de un 24% de la eficiencia de conversión en las celdas OPVs que fueron dopadas con SPFG respecto a las celdas de la prueba de control. Éste era el comportamiento esperado y el porcentaje de incremento es comparable con lo reportado en la literatura consultada [13,27–29]. Se atribuye dicho comportamiento a las características de alta conductividad eléctrica del grafeno. Propiedad que se activa al aplicar el tratamiento térmico a la capa activa para reducir parcialmente el porciento de este material presente en la misma. Además el grafeno actúa creando un acoplamiento energético más eficiente entre donador y aceptor, favoreciendo la generación de excitones, la disociación de portadores de carga y evitando el fenómeno de recombinación [29]. Lo cual se corrobora con el aumento en la densidad de corriente mostrado en la figura 5.5.

Los resultados obtenidos al dopar la capa activa con un 4% wt. de SPFG, son comparables con los reportados actualmente para este tipo de arquitectura dentro del grupo de investigación del GPOM [27] y fuera de éste [28,29]. Se reportan PCEs de 6.73% [27] y de 8.52% [29], mientras que en el presente trabajo se obtiene una PCE de 5.44%. A pesar de que en todos los casos se trabaja con arquitecturas similares se aprecia una caída en la PCE de los dispositivos fabricados respecto a las eficiencias reportadas, lo cual se atribuye a las diferencias en las condiciones de fabricación de los dispositivos. A semejenza del caso anterior



estos dispositivos fueron fabricados fuera de caja de guantes, mientras que los que fueron tomados como referencia fueron fabricados dentro de ésta con una atmósfera controlada. Además, en [29] se fabricó el dispositivo con cátodo evaporado de Ca/Al y en el presente trabajo se empleó FM para esta función, el cual fue depositado por drop coating.

Tabla 5.2: Parámetros fotovoltaicos de las celdas OPVs con estructura: vidrio(sustrato) / ITO / PE-DOT:PSS / PTB7: PC71BM: SPFG / PFN / FM.

Capa activa	Celda	$Jsc(mA/cm^2)$	$\mathbf{Voc}(V)$	$\mathbf{FF}$	PCE(%)
	1	-11.95	0.73	0.47	4.05
Sin Dopar	2	-12.05	0.75	0.51	4.57
	3	-11.98	0.74	0.51	4.50
	4	-12.12	0.76	0.48	4.40
	Promedio	-12.03	0.74	0.49	4.38
	1	-14.61	0.76	0.51	5.64
Dopada 4 % SPFG	2	-13.67	0.75	0.54	5.49
	3	-14.06	0.74	0.50	5.22
	4	-13.22	0.77	0.53	5.40
	Promedio	-13.89	0.75	0.52	5.44

Cabe resaltar que al comparar las celdas OPVs sin dopar fabricadas como referencia en este experimento y las tratadas en el epígrafe **5.1.1** que poseen la misma estructura, se aprecia una diferencia en la eficiencia de conversión de las mismas. Dicha diferencia se debe al tratamiento térmico aplicado a la capa activa que en esta ocasión fue a 150°C por media hora, buscando igualdad de condiciones para poder realizar una comparación directa con las celdas OPVs dopadas. Esta temperatura moderadamente elevada era necesaria para activar las propiedades del grafeno, pero a su vez la misma atenta contra el adecuado funcionamiento del PTB7 ya que éste es térmicamente inestable.

En la figura 5.6 se muestran las imágenes obtenidas con ayuda del AFM de la capa activa dopada con un 4% wt. de SPFG. A partir de las mismas se realizó un análisis de morfología y espesor de las películas, para fundamentar el funcionamiento de ambos dispositivos. Se encontró un espesor de 113nm en promedio para la capa activa. En el caso de la rugosidad se determinaron valores de 15nm en promedio, los cuales se encuentran relativamente acorde a los parámetros reportados [27]. Respecto a los análisis de morfología realizados a las películas de las capas activas sin dopar, se observa una rugosidad superior en este caso, hecho que comprueba la presencia de las hojas de SPFG en la misma.





Figura 5.6: Morfología y espesor de la capa activa dopada PTB7:PC71BM:SPFG. Observando de izquierda a derecha.

#### 5.1.3. Celdas OPVs empleando rGO como HTL, sustituyendo al PEDOT:PSS

Otra de las variantes del grafeno utilizada en esta serie de experimentos, fue el oxido de grafeno reducido el cual fue evaluado como HTL. A partir de este estudio fueron fabricados dispositivos con la siguiente estructura: vidrio(sustrato) / ITO / rGO / PTB7:PC71BM / PFN / FM. La figura 5.7 muestran los resultados obtenidos para esta arquitectura, los cuales son resumidos en la tabla 5.3.



Figura 5.7: Curva J-V de las celdas OPVs con estructura: vidrio(sustrato) / ITO / rGO / PTB7:PC71BM / PFN / FM.

Dentro de los resultados más significativos que se obtuvieron para esta configuración, está la caída abrupta que sufre la eficiencia de conversión de las celdas OPVs cuando no se emplea HTL. El suceso anterior corroboró la presencia de rGO funcionando como HTL a pesar de ser una película muy delgada cuya apariencia era totalmente transparente. La afirmación anterior se basa en el hecho de que la ausencia de esta capa buffer en una celda OPV es crítica para su funcionamiento. Al comparar los dispositivos de la prueba de control que emplearon PEDOT:PSS como HTL respecto a los que usaron rGO para esta función, se observó un funcionamiento muy similar en ambos casos. Lo cual demostró la capacidad del rGO para funcionar como HTL. Además es importante mencionar que este comportamiento es comparable con los reportes encontrados en la literatura [50–52].

Los dispositovos fabricados pesentaron una PCE de 4.79% para el PEDOT:PSS como HTL y de 4.72% para el rGO como HTL, lo cual es comparable con los resultados reportados en [27] que presenta PCEs de 5.52% y 5.5% respectivamente. Este resultado demuestra que el rGO es un material que puede usarse como HTL en las celdas solares orgánicas. Al igual que en los experimentos anteriores la diferencia aproximada de 1% entre las PCEs obtenidas y las reportadas, se deben a las diferencias en las condiciones de fabricación de los dispositivos antes explicadas.

En otros trabajos para arquitecturas similares como el reportado en la referencia [50] se reportan eficiencias de 7.68 % para el mismos polímero. Sin embargo debe resaltarse el hecho de que estos dispositivos fueron fabricados dentro de caja de guantes y emplearon cátodo evaporado de Ca/Al. En el caso que ocupa se utilizó FM como cátodo y la fabricación se realizó fuera de caja de guantes como en los casos anteriores. Es importante resaltar el hecho de que si bien las celdas que emplean PEDOT:PSS presentan mejores corrientes, las que usan rGO poseen un mejor FF, lo que contribuyó a obtener eficiencias muy similares para ambas HTL ya que el voltaje presentó muy pocas variaciones en ambos casos.

Tabla 5.3: Parár	netros para	caracterizar la	s celdas	OPVs con	estructura:	vidrio(sustrato)	/ ITO ,	/ r-GO /	'
PTB7:PC71BM	/ PFN / FN	И.							

HTL	Celda	$Jsc(mA/cm^2)$	Voc(V)	FF	<b>PCE(</b> %)
	1	-6.51	0.66	0.30	1.30
Sin HTL	2	-6.41	0.65	0.31	1.27
	Promedio	-6.46	0.65	0.31	1.28
	1	-13.23	0.74	0.48	4.64
PEDOT:PSS	2	-13.96	0.73	0.46	4.64
	3	-12.92	0.74	0.53	5.09
	Promedio	-13.37	0.73	0.49	4.79
	1	-11.74	0.76	0.52	4.65
rGO	2	-12.20	0.75	0.55	5.02
	3	-12.07	0.74	0.50	4.48
	Promedio	-12.00	0.75	0.53	4.72

La imágenes de la figura 5.8 muestran un análisis de morfología realizado a las películas de rGO y PEDOT:PSS empleadas como HTL en los dispositivos comparados previamente. Obteniéndose valores de 3.9nm de rugosidad para el rGO y 2.7nm para el PEDOT:PSS, los cuales constituyen valores aceptables para



las características de depósito y acomodo de cada material. Además de que ambas morfologías y rugosidades son muy parecidas, lo cual corrobora el comportamiento similar de los dispositivos que emplean ambos materiales como HTL. Es importante remarcar que la rugosidad de 3.9nm determinada para la película de los seis depósitos de rGO es comparable con la rugosidad de 3.7nm reportada en [27].



Figura 5.8: De izquierda a derecha, imágenes del AFM de las películas de rGO y PEDOT:PSS.

## 5.1.4. Celdas OPVs con capa activa ternaria a base de PTB7:PC71BM dopadas con SPFG y empleando rGO como HTL

Al final de esta serie de experimentos, como se había hecho alusión anteriormente se fabricó un lote de celdas OPVs que pueden ser definidas como la unión de los dispositivos fabricados en los dos epígrafes anteriores. Es decir, estas celdas solares poseían una HTL a base de rGO y una capa activa ternaria por lo que la estructura de los dispositivos quedó del siguiente modo: vidrio(sustrato) / ITO / rGO / PTB7:PC71BM :SPFG / PFN / FM. Las curvas J-V mostradas en la figura 5.9 muestran los resultados obtenidos, los cuales son resumidos en la tabla 5.4.



Figura 5.9: Curva J-V de las celdas OPVs con estructura: vidrio(sustrato) / ITO / rGO / PTB7 :PC71BM :SPFG / PFN / FM

Tabla 5.4: Parámetros para caracterizar las celdas OPVs con estructura: *vidrio(sustrato) / ITO / rGO / PTB7 :PC71BM :SPFG / PFN / FM*.

Capa activa	Celda	$\mathbf{Jsc}(mA/cm^2)$	$\mathbf{Voc}(V)$	$\mathbf{FF}$	<b>PCE(</b> %)
	1	-14.08	0.71	0.47	4.68
Sin SDEC	2	-14.12	0.73	0.44	4.57
SIII SFFG	3	-13.88	0.71	0.46	4.54
	Promedio	-14.03	0.71	0.46	4.60
	1	-14.85	0.74	0.49	5.36
Depede 407 SDEC	2	-14.57	0.74	0.53	5.66
Dopada 4 % SPFG	3	-13.94	0.74	0.53	5.42
	Promedio	-14.45	0.74	0.51	5.48

En este caso como en los anteriores, se observó un aumento de la eficiencia de conversión de las celdas OPVs que fueron dopadas con SPFG. En esta ocasión, como se nota en la tabla 5.4 este aumento fue de un 19% aproximadamente respecto a las celdas de control. Este efecto se atribuyó una vez más a las propiedades eléctricas y ópticas del grafeno, las cuales favorecen el aumento de la movilidad de portadores de carga, así como de la cantidad de luz puede llegar hasta la capa activa, como se muestra en los espectros de transmitancia de la figura 5.10. Estas contribuciones del grafeno son fácilmente apreciables en las curvas J-V de los dispositivos. En las cuales claramente se observa un aumento del FF y la corriente de las celdas OPVs que fueron dopadas con SFPG en su capa activa. En esta ocasión no fue necesario realizar estudios de morfología, porque ya todas las películas involucradas habían sido estudiadas durante el análisis de las estructuras anteriores.



Figura 5.10: Transmitancia de las películas de PEDOT:PSS y rGO como HTL.



## 5.2. Ánodo grafénico

Como resultado de los depósitos de la suspensión de GO sobre los sustratos de vidrio mediante la técnica drop casting, se obtuvieron películas de homogeneidad aceptable como se observa en la figura 5.11. El color café de las películas es característico del óxido de grafeno [53]. También se realizó un análisis de las mismas con ayuda del microscopio óptico, obteniéndose imágenes como las que se muestran en la figura antes mencionada, las mismas demuestran la morfología aceptablemente homogénea de las películas.



Figura 5.11: Películas de GO depositadas por drop coating. A la derecha imágen del microscopio óptico de dichas películas.

Fueron aplicados dos tipos de tratamientos de reducción para convertir las películas de GO en películas de rGO y activar las propiedades eléctricas del grafeno como se explicó en el capítulo anterior. Los resultados obtenidos acorde a cada tipo de tratamiento son descritos a continuación.

#### Reducción combinada: térmica y química

Las películas de GO reducidas por medio de la combinación de métodos térmicos y químicos, mostradas en la figura 5.12, presentaron una homogeneidad aceptable en las zonas donde persistía película después del proceso de reducción. Mostrando un cambio de color de una tonalidad café opaco a un color negro como puede ser apreciado, aspecto que indicó la reducción del óxido de grafeno [53]. Es válido aclarar que desde que se observó un color negro opaco en las películas después de la reducción, se supo que el proceso no había sido 100 % efectivo puesto que se esperaba que este tuviera un brillo metálico.



Figura 5.12: Imágenes, de izquierda a derecha real y de microscopio óptico, de las películas de rGO obtenidas mediante reducción combinada.

Estas películas fueron sometidas a diversos análisis con el objetivo de determinar algunas propiedades y



de este modo saber si podían funcionar como ánodo de los dispositivos fotovoltaicos. Con ayuda del AFM se realizó un estudio de morfología y espesor, las imágenes resultantes del mismo se muestran en la figura 5.13. Se determinó que el espesor promedio de las mismas fue de aproximadamente 43nm con una rugosidad de 5nm. El primero de los parámetros es comparable con el reportado en la referencia [53] de un poco más de 30nm.



Figura 5.13: Imágenes del AFM de las películas de rGO, de izquierda a derecha morfología, espesor y escalón.

Otro parámetro que se analizó fue la transmitancia de las películas, el cual arrojó valores del 65 % a 550 nm como se observa en la figura 5.14, resultado aceptable según lo reportado en la literatura [33] [53]. Sin embargo, al determinar la resistencia de las películas por el método de cuatro puntas esta arrojó un valor promedio de 29 k $\Omega$ /sq, el cual indica un comportamiento aislante del material.



Figura 5.14: Curva de transmitancia de las películas de rGO en el rango de 300 a 800 nm.

Es importante resaltar que, aunque durante el proceso experimental se logró disminuir en gran medida la resistencia de las películas, los valores aún se encuentran alejados de los reportados, los cuales se encuentran por el orden de los cientos de ohms sin superar los 2 k $\Omega$ /sq [51,53]. Los elevados valores de resistencia obtenidos son atribuidos al hecho de que los procesos de reducción térmica no fueron llevados a cabo bajo condiciones de atmósfera controlada, como se sugiere en la literatura consultada [51, 54, 55]. Situación propiciada por la carencia de algunos materiales requeridos.



Sin embargo, se realizó un estudio del comportamiento de la resistencia acorde a los tratamientos térmicos aplicados secuencialmente. El objetivo fue encontrar hasta qué punto era efectiva la reducción térmica bajo las condiciones reales de trabajo. Los resultados son mostrados en la gráfica de la figura 5.15 y se infiere de los mismos que a partir de los 300°C existe una degradación de las propiedades electrónicas del rGO, cuando no se cuenta con una atmósfera de algún gas inerte como el argón o hidrógeno durante la reducción.



Figura 5.15: Comportamiento de la resistencia de las películas de rGO en función de la temperatura.

Es importante destacar que los parámetros de interés para un ánodo grafénico son muy variables en cada trabajo reportado [55], ya que intervienen muchos factores en el proceso de fabricación. Además de la relación de compromiso entre la transmitancia y la resistencia de la película de rGO para lograr un adecuado funcionamiento de la misma como ánodo en dispositivos fotovoltaicos. En este trabajo por citar un ejemplo se llegaron a obtener resistencias de hasta 2 k $\Omega$ /sq a costa de una trasnmitancia inferior al 40 % debido a un espesor de al rededor de 200*nm*.

#### Reducción química

Durante el proceso de reducción química se obtuvieron películas que a semejanza del caso anterior mantuvieron su homogeneidad y cambiaron su tonalidad café a un negro, pero más metálico en esta ocasión aunque no se aprecia muy bien en la figura 5.16. El color metálico adquirido por las películas es indicativo de una mejor reducción del GO [53] en comparación con el rGO obtenido mediante el proceso de reducción combinada, lo cual fue corroborado con la imagen del microscopio óptico donde se puede observar la presencia de hojas de grafeno.





Figura 5.16: Imágenes de películas de rGO obtenidas mediante reducción química.

De igual modo se le aplicaron estudios de morfología y espesor a las películas, las imágenes obtenidas con ayuda del AFM se muestran en la figura 5.17. En esta ocasión se obtuvieron espesores de 29 nm con rugosidades promedio de 12 nm, los cuales resultan acordes a la literatura antes mencionada aunque para el mismo método de reducción. Es importante señalar que estos resultados mejoran respecto a los obtenidos con el método de reducción combinado, excepto la rugosidad que es superior.



Figura 5.17: Imágenes del AFM de las películas de rGO obtenidas por el método químico, de izquierda a derecha morfología, espesor y escalón.

La transmitancia obtenida fue del 93 % a 550 nm como se aprecia en la figura 5.18. Dicho resultado es aceptable según lo reportado en la literatura consultada. En este caso se lograron valores promedio de resistencia de 6 k $\Omega$ /sq la cual fue determinada al aplicar el método de cuatro puntas. Los parámetros analizados en su totalidad arrojaron que el método de reducción química resultó ser más efectivo que el método de reducción combinada, aunque se necesita continuar trabajando en optimizar el mismo.




Figura 5.18: Curva de transmitancia de las películas de rGO en el rango de 300 a 800 nm.

Los valores obtenidos para la resistencia y transmitancia permiten en trabajos futuros, aumentar el espesor de las películas de GO para mejorar la resistencia aunque se pierda transmitancia. Sólo debe controlarse que ésta última permanezca dentro del rango de valores reportados el cual oscila entre el 60 y 80 % para los ánodos grafénicos que han sido probados en dispositivos. Es importante resaltar que en los casos en los que se han obtenido resistencias inferiores a 2 k $\Omega$ /sq y transmitancias superiores al 96 % [51], el grafeno ha sido obtenido mediante la técnica CVD lo cual encarece los dispositivos.

### Capítulo 6

# Diseño e implementación de un prototipo para una aplicación práctica

Con el objetivo de probar la efectividad del funcionamiento de algunas de las celdas OPVs fabricadas durante el procedimiento experimental, se diseñó y fabricó un prototipo de panel solar de 6 cm de ancho y 8.5 cm de largo, con un arreglo de seis sustratos y 24 celdas. Se logró que este panel fotovoltaico suministrara la corriente y el voltaje requerido para encender un diodo LED rojo y otro verde. Debe destacarse que se realizaron pruebas donde se encendieron ambos diodos simultáneamente a pesar de que el panel fue fabricado con celdas OPVs de 0,07  $cm^2$  de área. A continuación se realizará una breve descripción de los softwares y equipos tanto mecánicos como electrónicos utilizados para simular y fabricar dicho prototipo.

#### 6.1. Diseño del prototipo

La etapa de diseño fue la primera en la concepción del prototipo, la cual se encontró dividida en dos fases. Una de estas orientada al diseño de las piezas que conformarían el exterior del circuito, mientras la otra se enfocó en el diseño de una placa de circuito. Dicha placa permitiría utilizar la energía generada a partir de la luz solar para encender un diodo LED.

#### Diseño del prototipo de panel solar y la cubierta del circuito electrónico

Para cumplir los objetivos de esta etapa se utilizó un software de diseño mecánico de muchas potencialidades llamado Solidworks. Con ayuda de esta herramienta pudieron ser concebidas todas las piezas tanto del panel solar como de la cubierta del circuito, cuyas imágenes son mostradas en la figura 6.1. Ambos módulos, entiéndase el panel solar y la cubierta del circuito, fueron diseñados de modo independiente. Lográndose así, que el panel fotovoltaico pudiera ser conectado mediante un conector externo a cualquier otra aplicación. Garantizando que en un futuro se puedan realizar modificaciones en cualquiera de estos módulos sin afectar al otro.





Figura 6.1: De izquierda a derecha, vista explosionada de los diseños en Solidworks del panel solar y de la cubierta para circuito electrónico.

#### Diseño del circuito impreso

Se diseñó un circuito impreso acorde al circuito electrónico de la aplicación. Esta etapa se llevó a cabo con ayuda de un software comunmente utilizado para estos fines en el mundo de la electrónica, el Proteus. Las imágenes resultante de este diseño son mostradas en la figura 6.2, el cual fue llevado a cabo contemplando posibles modificaciones futuras. Por citar un ejemplo, se le diseñó dos entradas al circuito, una de ellas directa y la otra a una batería que puede ser conectada en el futuro para almacenar energía. También fue prevista la conección de nuevos elementos a alimentar, por lo que se diseñaron las pistas para ello así como los espacios para posibles resistencias de protección.



Figura 6.2: Diseño del circuito impreso.

#### 6.2. Implementación del prototipo

Una vez terminados los diseños se procedió a la fabricación de los componentes. En el caso de las piezas del panel solar y la cubierta del circuito electrónico fueron impresas en una impresora 3D, ambos resultados son mostrados en la figura 6.3. Por su parte, el circuito impreso fue revelado en una placa virgen y



finalmente estañado para evitar la oxidación del cobre. La figura 6.4 muestra la imagen del impreso finalmente obtenido.



Figura 6.3: Panel solar y cubierta del circuito electrónico impresos en impresora 3D.



Figura 6.4: Circuito impreso estañado.

Una vez que todas las piezas del prototipo se encontraban listas, se procedió a la fabricación de un lote de celdas OPVs a base de PTB7:PC71BM las cuales poseían 1mA de Jsc y 0.7mV de Voc aproximadamente. Luego se realizaron arreglos serie-paralelo buscando incrementar el voltaje y la corriente simultáneamente, hasta alcanzar los valores requeridos por los diodos LED que se deseaban encender. Finalmente, a partir del diseño se fabricaron seis módulos de cuatro celdas OPVs en paralelo, los cuales a su vez fueron conectados en serie como se muestra en la figura 6.5. Esperándose teóricamente a la salida 4,2 volts y entre 3 y 4 mA, lo cual era suficiente para encender ambos diodos usando directamente la luz del Sol como fuente de energía.





Figura 6.5: Arreglo serie-paralelo del panel solar a base de celdas OPVs de área pequeña.

En la figura 6.6 se muestran imágenes del prototipo terminado y en funcionamiento. En un primer momento fueron encendidos ambos diodos simultáneamente y luego se procedió a encender el diodo verde y rojo en esa secuencia.



Figura 6.6: Diodos LED encendidos usando la energía a la salida del panel solar.

También se procedió a realizar lecturas de voltaje y corriente a la salida del panel solar sin carga conectada. La lectura del voltaje es mostrada en la figura 6.7. Se obtuvieron valores de 4, 22 volts y 3,8 mA, los cuales se encontraban acorde a los valores esperados teóricamente tras la caracterización de las celdas OPVs fabricadas y según el diseño. Una vez conectada la carga y pasados 45 minutos de uso continuo del panel y prototipo en general, se realizaron nuevas mediciones las cuales son mostradas en la figura 6.8.





Figura 6.7: Lectura del voltaje a la salida del prototipo de panel solar sin carga inmediatamente después de su fabricación.



Figura 6.8: Lecturas de voltaje y corriente a la salida del prototipo de panel solar con carga luego de 45 minutos de funcionamiento continuo.

Es importante mencionar que la corriente esperada cae debido a que se emplearon cables de calibre fino para las conexiones, el cual presenta una resistencia muy elevada. Además de producir un mayor calentamiento durante el funcionamiento del dispositivo, lo cual provocó que el FM empleado como cátodo se fundiera y desplazara en el sentido de la gravedad en las zonas donde había una mayor cantidad de este material depositado, como se muestra en la figura 6.9. Lo cual también se vio propiciado por la técnica de depósito que fue drop coating en esta ocasión, donde se complica controlar la cantidad exacta del material. Además de que las celdas OPVs no se encontraban encapsuladas.



Figura 6.9: Panel con el FM recorrido en sentido de la graveda luego de 45 minutos de funcionamiento continuo.

#### Capítulo 7

## Conclusiones y trabajos futuros

✓ Conclusiones: El desarrollo experimental del presente trabajo demostró el efecto positivo de emplear derivados del grafeno en diferentes partes de la estructura de las celdas OPVs. De modo más explícito puede decirse que, de las cuatro arquitecturas fabricadas la 1. vidrio / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM / PFN / FM fue tomada como referencia para ver el efecto del grafeno tanto en capa ternaria como en HTL. A partir de la introducción en la arquitectura 1 de los derivados del grafeno sintetizados en el laboratorio rGO y SPFG, se fabricaron las arquitecturas: 2. vidrio / ITO / rGO / PTB7:PC71BM / PFN / FM, 3. vidrio / ITO / PEDOT:PSS / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM y 4. vidrio / ITO / rGO / PTB7:PC71BM:SPFG / PFN / FM.

Para la arquitectura **1** se obtuvo una eficiencia de conversión promedio ( $PCE_{prom}$ ) de 6,46 %, comparable con lo reportado en la literatura, atendiendo a las diferencias en las condiciones de fabricación. En el caso de las arquitecturas **2**, **3** y **4** fueron fabricadas simultaneamente junto a un lote de la arquitectura **1** tomada como prueba de control. En esta ocasión se aplicó un tratamiento térmico a las CAs de las cuatro arquitecturas de 150°C (en lugar de los 80°C aplicados anteriormente) con la finalidad de activar las propiedades de los derivados del grafeno utilizados. Al procedimiento anterior se le atribuye la obtención de una  $PCE_{prom}$ de 4,49% para la arquitectura **1** debido a la inestabilidad térmica del PTB7. Se alcanzaron  $PCEs_{prom}$  de 4,72%, 5,44% y 5,48% para las arquitecturas **2**, **3** y **4** respectivamente, reflejándose un aumento aceptable del 24 (**3**) y 19% (**4**) de este parámetro en las celdas con CA ternaria. Así mismo, se obtuvieron eficiencias de conversión similares para los dispositivos que usaron rGO y PEDOT:PSS como HTL durante el trabajo experimental. Lo cual corroboró que el rGO es un sustituto viable del PEDOT:PSS, el cual es empleado típicamente en las celdas OPVs como capa transportadora de huecos. Además de que presenta una mayor transmitancia y es de fácil elaboración.

Para todas las arquitecturas fabricadas de celdas OPVs se obtuvieron buenos parámetros fotovoltaicos. Es importante resaltar que a pesar de que las condiciones experimentales variaron mucho respecto a los procedimientos consultados en la literatura, los resultados son comparables con los reportados. Debe tomarse en cuenta que para este trabajo la fabricación se llevó a cabo fuera de caja de guantes mientras que, para los



trabajos tomados como referencia este proceso se realizó dentro de la misma, como se discutió en el capítulo 5. También debe resaltarse que se disminuyeron los costos de fabricación ya que se empleó FM como cátodo, el cual fue depositado mediante la técnica drop coating mientras que la mayoría de los trabajos reportados emplean cátodos evaporados de Ca, Al y Ag.

La fabricación del prototipo de panel solar demostró que el uso de la energía solar contribuye al ahorro energía generada a partir de combustibles fósiles y a la disminución de la contaminación ambiental. Puesto que se lograron encender dos diodos con un voltaje de 4.22*volts* y 3.8mA generados a la salida del prototipo de panel solar bajo la incidencia directa de la luz del Sol. Es importante destacar que se obtuvieron estos parámetros a pesar de que las celdas OPVs fueron de  $0,07 \ cm^2$  de área, fabricadas fuera de caja de guantes, emplearon cátodo de FM depositado por drop coating y los dispositivos se encontraban sin encapsular.

Durante los trabajos preliminares para fabricar un ánodo grafénico se obtuvieron películas de rGO a partir de la aplicación de procesos de reducción a películas de GO obtenido por el método de exfoliación en fase líquida. Se obtuvieron para el método de reducción química empleando HI valores de resistencia de 6  $k\Omega/sq$  y transmitancia de 93%. En el caso del método de reducción combinada estos valores fueron de 29  $k\Omega/sq$  y 65% respectivamente. Debe tomarse en cuenta que al aplicar este último método de reducción no se reunieron en su totalidad las condiciones necesarias para este procedimiento, dígase atmósfera controlada.

Los resultados obtenidos para la transmitancia y resistencia de las películas de rGO fabricadas para ser empleadas como ánodo grafénico, demuestran la relación de compromiso existente entre ambos parámetros para dichas películas. Además, se puede concluir que ambos parámetros se encuentran condicionados por el espesor de las películas. El principal problema está en que a mayor espesor menor resistencia y transmitancia y viceversa. Lo anterior indica que es necesario perder en alguno de los dos parámetros para mejorar el otro, por lo que se hace indispensable encontrar un punto de optimización de ambos parámetros, lo cual queda propuesto como parte de trabajos futuros.

Por último y no menos importante debe ser mencionado que el método de depósito empleado en la fabricación del ánodo grafénico, drop coating, es el más sencillo de los utilizados actualmente. Lo anterior unido al método de obtención del GO y su posterior reducción para convertirlo en rGO de propiedades similares al grafeno, hacen este procedimiento experimental escalable industrialmente.

 $\checkmark$  **Trabajos futuros**: A partir del trabajo realizado y los resultados obtenidos quedan propuestas diferentes actividades como trabajos futuros durante el Doctorado. Por ejemplo, continuar investigando los avances sobre el uso del grafeno en celdas OPVs y realizar aportaciones novedosas en este campo.

Queda pendiente encontrar las condiciones óptimas de espesor para el ánodo grafénico que garantice un equilibrio entre los dos parámetros más importantes para esta capa de las celdas OPVs, la resistencia y transmitancia. También se propone experimentar el uso del grafeno en todas las partes de la estructura de las celdas OPVs de modo independiente y combinado, tomando como referencia el comportamiento de las celdas fabricadas con los materiales y configuraciones típicas.

### Apéndice A

# Programa en Matlab para análisis automático de los parámetros fotovoltaicos de celdas OPVs

```
clc; close all; clear all; % Limpiando todas las variables
1
 NC = 3; % Nmero de celdas que deseo graficar en una corrida, se cambia
2
  for cont = 1:1:NC
3
    % @@@@@@@@@@@@@@@@ ANLISIS DE LAS CURVAS J-V DE LAS VELDAS FABRICADAS, 03
4
        Abril del 2017 @@@@@@@@@@@@@
\mathbf{5}
    6
       A = 0.07; % Definicin del rea de las celdas est dada en [cm2]
7
    %
8
       ****
9
    10
       [Name, Path] = uigetfile('*.csv', 'Seleccionar archivo');
11
    fichero = fopen(Name, 'r');
12
    data_numeric = textscan (fichero, '% % % % % % % % % % % % % % % %
13
        % % % % % % % % % % ,...
       'delimiter', ',');
14
```



```
%
15
      *****
                                 *****
16
       %********* Salva v clculo de los parmetros de inters para el
17
          funcionamiento de la celda *******
       I_A = data_numeric(:,2); % Celda datos de la corriente [A]
18
       I_A_numero = cell2mat(I_A);
19
      V = data_numeric(:, 14); % Celda datos del voltaje en [V
20
       V_{-numero} = cell2mat(V);
21
22
      I_mA = I_A_numero.*1000; \% Llevo la corriente a [mA]
23
       J = LmA./A; % Calculo la densidad de corriente [mA/cm2]
^{24}
      P = J.*V_numero; % Determino el vector de potencia
25
       Efic(cont) = abs(min(P)); % Determino la eficiencia
26
27
       % Encontrando valores de Voc (Voltaje de circuito abierto) y Jsc (
28
          corriente de corto circuito)
       tmp_J = (abs(J) - 0);
29
       [dif_J pos_J] = min(tmp_J); \% Valor ms cercano a '0
30
       Voc(cont) = V_numero(pos_J); % En esa posicin el Voc.
^{31}
       % Mismo procedimiento para encontrar la Jsc, trabajando ahora con el
32
          vector de Voltaje
       tmp_V = (abs(V_numero) - 0);
33
       [dif_V pos_V] = min(tmp_V); \% La Valor ms cercano a '0'
34
       Jsc(cont) = J(pos_V); % En esa posicin se encuentra Jsc.
35
      FF(cont) = abs(Efic(cont)/(Jsc(cont)*Voc(cont))); % Calculo el Fill Factor
36
          de la celfda solar
       %
37
38
       %******************************* Graficacin de la curva JV de la celda solar (
39
          fecha = date; % La fecha en la que se reportan las celdas
40
       % Banderas para modificar el ttulo segn los polmeros que estoy
^{41}
          trabajando
```

#### CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA, A.C. PROGRAMA EN MATLAB PARA ANÁLISIS AUTOMÁTICO DE LOS PARÁMETROS FOTOVOLTAICOS DE CELDAS OPVS

42	band_PTB7 = 1; % Celdas de PTB7
43	band_1900 = 1; % RPM de la capa activa en PTB7
44	$band_2300 = 0; \% RPM$ de la capa activa en PTB7
45	band_P3HT = 0; % Celdas de P3HT
46	$band_FranciscoPurificado = 0; \%$ Variante de P3HT con el que trabaj
47	band_Arely = 0; % Variante de P3HT con el que trabaj
48	band_Paty = 0; % Variante de P3HT con el que trabaj
49	simbolos = ['*', 'o', '*', 'o', '*', '', '-o', '-*', '*', 'o', 'o
	, '', '-o', '-*', '*', 'o'];
50	<pre>plot(V_numero, J, simbolos(cont)); % Grafico J Vs V</pre>
51	if cont == NC % Muestro los valores promedio
52	$text(0.7,(\min(Jsc)+2),strcat('Voc = ',num2str(round(mean(Voc),2)),'V')$
	));
53	<pre>text(0.7,(min(Jsc)+1.5),strcat('Jsc = ',num2str(round(mean(Jsc),2)),' mA/cm2'));</pre>
54	text(0.7, (min(Jsc)+1), strcat('FF = ', num2str(round(mean(FF), 2))));
55	<pre>text(0.7,(min(Jsc)+0.5),strcat('PCE = ',num2str(round(mean(Efic),2)),' %));</pre>
56	end
57	xlim([0 1]);% Delimitar el eje x entre'0' y '1'Volts
58	ylim([(min(Jsc)-0.005) 0]);% Delimitar eje y de un poquito ms abajo de
	Jsc a 0
59	grid on; % Para poder leer mejor los parmetros
60	xlabel('Voltaje (Volts)');% Ttulo de eje X
61	ylabel('Densidad de corriente (mA/cm2)'); % Ttulo de eje Y
62	if band_PTB7 == 1 && band_1900 == 1 % Seleccion del titulo
63	title('OPVs de PTB7:C71BM, relacin en peso 1:1.5> 1900 rpm> CA
	$- \operatorname{GO} 4\%$ '); % T tulo de la grfica
64	elseif band_PTB7 $= 1$ && band_2300 $= 1$
65	title('OPVs de PTB7:C71BM, relacin en peso $1:1.5 \longrightarrow 2300 \text{ rpm'}$ );%
	Ttulo de la grfica
66	elseif band_P3HT == 1 && band_FranciscoPurificado == 1
67	title('OPVs de P3HT:C71BM, relacin en peso 1:0.8 -> Francisco
	Purificado');% Ttulo de la grfica
68	elseif band_P3HT = 1 & band_Arely = 1
69	title('OPVs de P3HT:C71BM, relacin en peso 1:0.8 -> Arely');% Ttulo
	de la grfica



```
elseif band_P3HT == 1 && band_Paty == 1
70
        title ('OPVs de P3HT:C71BM, relacin en peso 1:0.8 -> Paty'); % Ttulo
71
           de la grfica
      end
72
      hold on;
73
      %
74
         75
      76
         fclose(fichero);
77
      78
              *****
79
      % @@@@@@@@@@@ FIN DEL ANLISIS DE LAS CURVAS J-V DE LAS VELDAS FABRICADAS
80
         , 03 Abril del 2017 @@@@@@@@@@@@@@@@
81
  end
82
  %% TABLA CON LOS PARAMETROS DE LAS CELDAS ANALIZADAS
83
  % filas = ['A1', 'A2', 'A3', 'A4', 'A5', 'A6', 'A7', 'A8', 'A9', 'A10', 'A11',
84
      'A12', 'A13', 'A14', 'A15', 'A16', 'A17', 'A18', 'A19', 'A20'];
  85
      'P', 'Q', 'R', 'S', 'T', 'U', 'V', 'W', 'X', 'Y', 'Z'];
  num\_celda = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 & 13 & 14 & 15 & 16 & 17 & 18 & 19 & 20 & 21 & 22 & 23 & 24 & 25 \end{bmatrix}
86
      26 \ 27 \ 28 \ 19 \ 30];
  Encabezados = { 'Celda', 'Jsc', 'Voc', 'FF', 'PCE' };
87
  if band_PTB7 == 1
88
     filename = 'Resumen_PTB7'; % Nombre del fichero
89
  elseif band_P3HT == 1
90
     filename = 'Resumen_P3HT'; % Nombre del fichero
91
  end
92
  xlswrite (filename, Encabezados, filas (1));
93
  for i = 1:1: length(Voc)
94
      celda = [num_celda(i) Jsc(i) Voc(i) FF(i) Efic(i)];
95
      xlswrite(filename, celda, filas(i+1));
96
  end
97
```

### Apéndice B

# Programa en Matlab para análisis automático de transmitancia de las películas de GO

```
1 clc; close all; clear all; % Limpiando todas las variables
  NC = 2; % Nmero de celdas que deseo graficar en una corrida, se cambia
2
  for cont = 1:1:NC
3
     % @@@@@@@@@@@@@@@@ ANLISIS DE LAS CURVAS J-V DE LAS VELDAS FABRICADAS, 03
         Abril del 2017 @@@@@@@@@@@@@@@
\mathbf{5}
     6
        [Name, Path] = uigetfile('*.SP', 'Seleccionar archivo'); % Leer archivo y
7
        seleccion del archivo
     fichero = fopen(Name, 'r'); % Abriendo el fichero en modo de solo lectura
8
     data_numeric = textscan(fichero, '% % % ,...
9
         'delimiter', ''); % Creando una tabla a partir de los formatos
10
            esperados y el delimitador especificado
     %
11
                              *****
        *****
     lambda = data_numeric(:,1);
12
     lambda = lambda \{1, 1\};
13
     transmit = data_numeric(:, 2);
14
```

```
72
```



```
transmit = transmit \{1, 1\};
15
      16
         ********************************
     band_GO = 1;
17
     band_PEDOT_GO = 0;
18
      band_PEDOT_GO_Mezclado = 0;
19
      peliculas = ['Una Capa', 'Dos Capas', 'Tres Capas', 'Cuatro Capas'];
20
      fecha = date; % La fecha en la que se reportan las celdas
21
      plot (lambda, transmit); % Grafico el vector de densidad de corriente contra
22
         el de voltaje
      if cont == NC
23
         text (650,30, fecha);
24
         lgd = legend('1Capa --> 0.5mg/ml', '2 Capas --> 0.5mg/ml', 'Location', '
25
            southeast ');
      end
26
      xlim([350 800]); % Delimitar el eje x de '0' a '1'
27
      y\lim([0 \ 102]); % Delimitar el eje y de un poquito ms abajo de Jsc a 0
28
      grid on; % Para poder leer mejor los parmetros
29
      xlabel ('Longitud de Onda (nm)'); % T tulo de eje X
30
      ylabel ('Transmitancia (%)'); % T tulo de eje Y
31
      if band_GO == 1
32
        title ('Pelcula de Grafeno'); % T tulo de la grfica
33
      elseif band_PEDOT_GO == 1
34
         title ('Pelcula de Grafeno y PEDOT PH 1000, bicapa'); % Ttulo de la
35
           grfica
      elseif band_PEDOT_GO_Mezclado == 1
36
         title ('Pelcula de Grafeno y PEDOT PH 1000, Mezcla'); % Ttulo de la
37
           grfica
      end
38
      hold on;
39
      %
40
         41
42
      43
```



44 fclose(fichero);

45 %\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\* Cierre del fichero en anlisis

46 end

## Referencias

- J. I. Hormaeche Azumendi, A. Perez de Laborda Delclaux, and F. Txetxu Saenz de Ormijana, El petróleo y la energía en la economía. 2008.
- [2] C. S. Lai, Y. Jia, L. L. Lai, Z. Xu, M. D. McCulloch, and K. P. Wong, "A comprehensive review on large-scale photovoltaic system with applications of electrical energy storage," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 no. May, (2017) 439-451.
   http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.078.
- [3] Deloitte, "El futuro del sector de energía eléctrica global. Cómo prepararse para las oportunidades y amenazas emergentes,". https: //www2.deloitte.com/mx/es/pages/energy-and-resources/articles/futuro-energia.html.
- [4] C. M. Joseph, "Preparation and Characterization of P3Ht-Pcbm," International Journal of Electrical and Electronics Engineering (IJEEE) 1 no. 4, (2012) 13–15.
- [5] S. Lizin, S. Van Passel, E. De Schepper, W. Maes, L. Lutsen, J. Manca, and D. Vanderzande, "Life cycle analyses of organic photovoltaics: a review," *Energy & Environmental Science* 6 no.~11, (2013) 3136. http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee42653j.
- [6] L.Maldonado Rivera and E.Pérez Gutiérrez, "Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas," *Entreciencias* 1 no.1, (2013) 19–29.
- [7] B. Du, R. Yang, Y. He, F. Wang, and S. Huang, "Nondestructive inspection, testing and evaluation for Si-based, thin film and multi-junction solar cells: An overview," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 no. May, (2017) 1117–1151. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.017.
- [8] "Sonora podría abastecer de energía a todo México con tecnología fotovoltaica." http://conacytprensa.mx/index.php/tecnologia/energia/ 329-reportaje-con-la-radiacion-solar-que-recibe-el-1-de-sonora-se-podria-generar-energia-sufici
- [9] O. Ostroverkhova, "Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications," *Chemical Reviews* 116 no.<sup>22</sup>, (2016) 13279–13412.



- [10] J. Li, T. Jiu, B. Li, C. Kuang, Q. Chen, S. Ma, J. Shu, and J. Fang, "Inverted polymer solar cells with enhanced fill factor by inserting the potassium stearate interfacial modification layer," *Applied Physics Letters* 108 no.~18, (2016).
- [11] E. M. Speller, "The significance of fullerene electron acceptors in organic solar cell photo-oxidation," *Materials Science and Technology (United Kingdom)* 33 no.<sup>~</sup>8, (2017) 924–933.
- [12] W. R. Mateker and M. D. McGehee, "Progress in Understanding Degradation Mechanisms and Improving Stability in Organic Photovoltaics," *Advanced Materials* 29 no.~10, (2017).
- [13] D. Romero-Borja, J.-L. Maldonado, O. Barbosa-García, M. Rodríguez, E. Pérez-Gutiérrez, R. Fuentes-Ramírez, and G. de la Rosa, "Polymer solar cells based on P3HT:PC71BM doped at different concentrations of isocyanate-treated graphene," *Synthetic Metals* 200 (2015) 91–98. http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.12.029.
- [14] A. R. B. M. Yusoff, S. J. Lee, F. K. Shneider, W. J. Da Silva, and J. Jang, "High-performance semitransparent tandem solar cell of 8.02% conversion efficiency with solution-processed graphene mesh and laminated Ag nanowire top electrodes," *Advanced Energy Materials* 4 no.~12, (2014) 1–10.
- [15] D. Li, X. Duan, H. Sun, J. Kang, H. Zhang, M. O. Tade, and S. Wang, "Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via low-temperature pyrolysis: The effects of precursors and annealing ambience on metal-free catalytic oxidation," *Carbon* 115 (2017) 649–658. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.058.
- [16] X. Cheng, J. Long, R. Wu, L. Huang, L. Tan, L. Chen, and Y. Chen, "Fluorinated Reduced Graphene Oxide as an Efficient Hole-Transport Layer for Efficient and Stable Polymer Solar Cells," ACS Omega 2 no.~5, (2017) 2010-2016. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.7b00408.
- [17] N. Ge, "An overview on P3HT : PCBM, the most efficient organic solar cell material so far .," Solid State Physics no. Fig 1, (2009) 1-11. http://scholar.google.com/scholar?hl=en{&}btnG=Search{&}q=intitle:An+overview+on+ P3HT+:+PCBM+,+the+most+efficient+organic+solar+cell+material+so+far+.{#}5.
- [18] P. P. Kumavat, P. Sonar, and D. S. Dalal, "An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements," *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78 no. July 2016, (2017) 1262–1287. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.011.
- [19] C. Zheng, I. Jalan, P. Cost, K. Oliver, A. Gupta, S. Misture, J. A. Cody, and C. J. Collison, "Impact of Alkyl Chain Length on Small Molecule Crystallization and Nanomorphology in Squaraine-Based Solution Processed Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry C* 121 no. ~14, (2017) 7750–7760.
- [20] J. E. Houston, S. Richeter, S. Clément, and R. C. Evans, "Molecular design of interfacial layers based on conjugated polythiophenes for polymer and hybrid solar cells," *Polymer International* 66 no.~10, (2017) 1333–1348.



- [21] Wallace C.H. Choy, Organic Solar Cells. Springer-Verlag London, 1 ed., 2013.
- [22] J. Huang and H. Huang, Introduction to Organic Solar Cells. 2014.
- [23] D. Môn, A. M. Higgins, P. Gutfreund, and D. James, "Mixing in PCBM/P3HT bilayers, using in situ and ex situ neutron reflectivity," *Journal of Materials Research* (2017).
- [24] H. Hwang, H. Lee, S. Shafian, W. Lee, J. Seok, K. Ryu, D. Yeol Ryu, and K. Kim, "Thermally Stable Bulk Heterojunction Prepared by Sequential Deposition of Nanostructured Polymer and Fullerene," *Polymers* 9 no.~9, (2017) 456. http://www.mdpi.com/2073-4360/9/9/456.
- [25] Y. Jang, Y. Ju Cho, M. Kim, J. Seok, H. Ahn, and K. Kim, "Formation of Thermally Stable Bulk Heterojunction by Reducing the Polymer and Fullerene Intermixing," *Scientific Reports* 7 no.~1, (2017) 9690. http://www.nature.com/articles/s41598-017-09167-4.
- [26] B. T. de Villers, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, and B. J. Schwartz, "Improving the Reproducibility of P3HT: PCBM Solar Cells by Controlling the PCBM/Cathode Interface," *The Journal of Physical Chemistry C* (2009) 28–33.
- [27] D. Romero-Borja and E. P.-G., José-Luis Maldonado, Oracio Barbosa-García, Mario Rodríguez, Arxel de León, Salvador Fernández, "Organic solar cells based on graphene derivatives and eutectic alloys vacuum-free deposited as top electrodes (To be published),".
- [28] R. Ahmad, R. Srivastava, S. Yadav, S. Chand, and S. Sapra, "Functionalized 2D-MoS <sub>2</sub> -Incorporated Polymer Ternary Solar Cells: Role of Nanosheet-Induced Long-RangeOrdering of Polymer Chains on Charge Transport," ACS Applied Materials & Interfaces 9 no.~39,
   (2017) 34111–34121. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.7b08725.
- [29] M. M. Stylianakis, D. Konios, G. Viskadouros, D. Vernardou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, S. H. Anastasiadis, E. Stratakis, and E. Kymakis, "Ternary organic solar cells incorporating zinc phthalocyanine with improved performance exceeding 8.5%," *Dyes and Pigments* 146 (2017) 408-413. http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.07.032.
- [30] Z. Li, K. Ho Chiu, R. Shahid Ashraf, S. Fearn, R. Dattani, H. Cheng Wong, C.-H. Tan, J. Wu, J. T. Cabral, and J. R. Durrant, "Toward Improved Lifetimes of Organic Solar Cells under Thermal Stress: Substrate-Dependent Morphological Stability of PCDTBT:PCBM Films and Devices," *Scientific Reports* 5 no. ~March, (2015) 15149. http://www.nature.com/articles/srep15149.
- [31] F. Basarir, F. S. Irani, A. Kosemen, B. T. Camic, F. Oytun, B. Tunaboylu, H. J. Shin, K. Y. Nam, and H. Choi, "Recent progresses on solution-processed silver nanowire based transparent conducting electrodes for organic solar cells," *Materials Today Chemistry* 3 (2017) 60–72. http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2017.02.001.
- [32] Y. Gao, M. Liu, Y. Zhang, Z. Liu, Y. Yang, and L. Zhao, "Recent development on narrow bandgap conjugated polymers for polymer solar cells," *Polymers* 9 no.<sup>2</sup>, (2017).



- [33] L. F. Lima, C. F. Matos, L. C. Gonçalves, R. V. Salvatierra, C. E. Cava, A. J. G. Zarbin, and L. S. Roman, "Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application," *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 no.~10, (2016) 105106. http://stacks.iop.org/0022-3727/49/i=10/a=105106?key=crossref.c0b89d6f84c3dc5a3d7cd7342efdb78a.
- [34] Y. Altin, M. Tas, I. Borazan, A. Demir, and A. Bedeloglu, "Solution-processed transparent conducting electrodes with graphene, silver nanowires and PEDOT: PSS as alternative to ITO," *Surface and Coatings Technology* **302** (2016) 75–81.
- [35] Z. Liu, P. You, C. Xie, G. Tang, and F. Yan, "Ultrathin and flexible perovskite solar cells with graphene transparent electrodes," *Nano Energy* 28 (2016) 151–157. http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.038.
- [36] M. M. Stylianakis, D. Konios, C. Petridis, and G. Kakavelakis, "Ternary solution-processed organic solar cells incorporating 2D materials Ternary solution-processed organic solar cells incorporating 2D materials,".
- [37] S. Rafique, S. M. Abdullah, M. M. Shahid, M. O. Ansari, and K. Sulaiman, "Significantly improved photovoltaic performance in polymer bulk heterojunction solar cells with graphene oxide /PEDOT:PSS double decked hole transport layer," *Scientific Reports* 7 no. January, (2017) 39555. http://www.nature.com/articles/srep39555.
- [38] M. O. Goerbig, "Electronic properties of graphene in a strong magnetic field," Reviews of Modern Physics 83 no.~4, (2011), arXiv:1004.3396.
- [39] N. M. R. Peres, "Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction," Reviews of Modern Physics 82 no.~3, (2010) 2673-2700, arXiv:1007.2849.
- [40] R. Binder, Optical properties of graphene. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2017.
- [41] Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, and H.-M. Cheng, "Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition," *Nature Materials* 10 no.<sup>6</sup>, (2011) 424-428. http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat3001.
- [42] C.-H. Kim and I. Kymissis, "Grapheneorganic hybrid electronics," J. Mater. Chem. C 5 no.~19, (2017) 4598-4613. http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TC00664K.
- [43] Changgu Lee1,2, Xiaoding Wei1, Jeffrey W. Kysar1,3, James Hone1,2,4, "No Title," American Association for the Advancement of Science 321 no. 5887, (2008) 385–388.
- [44] H. J. Lee, Y. S. Song, T. K. An, W. K. Choi, and S. R. Kim, "Ultrasmooth transparent conductive hybrid films of reduced graphene oxide and single-walled carbon nanotube by ultrasonic spraying," *Synthetic Metals* 221 (2016) 340-344. http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.10.012.



- [45] M. Allen, "Honeycomb carbon A study of graphene," American Chemical Society (2009) 184, arXiv:arXiv:0811.2611v1. http://proquest.umi.com/pqdweb?did=2056360521{&}Fmt= 7{&}clientId=7961{&}RQT=309{&}VName=PQD.
- [46] L. He and S. C. Tjong, "Nanostructured transparent conductive films: Fabrication, characterization and applications," *Materials Science and Engineering R: Reports* 109 (2016) 1–101. http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2016.08.002.
- [47] D. Barreiro-argüelles, G. Ramos-ortiz, J.-l. Maldonado, E. Pérez-gutiérrez, D. Romero-borja, and A. Álvarez-fernández, "PTB7 : PC 71 BM-based Solar Cells Fabricated with the Eutectic Alloy Field 's Metal as an Alternative Cathode and the Influence of an Electron Extraction layer,".
- [48] D. K. Schroder, ed., Semiconductor Material and Device Characterization. John Wiley & Sons, Inc., third edit ed., 2006.
- [49] H. Park, S. Chang, X. Zhou, J. Kong, T. Palacios, and S. Grade??ak, "Flexible graphene electrode-based organic photovoltaics with record-high efficiency," *Nano Letters* 14 no.~9, (2014) 5148–5154.
- [50] D. Zhou, D. Zhou, C. Wang, P. Liu, Y. Hao, D. Han, L. Feng, and Y. Zhou, "Copper(II) chloride doped graphene oxides as efficient hole transport layer for high-performance polymer solar cells," *Organic Electronics: physics, materials, applications* 44 (2017) 176–182. http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2017.02.020.
- [51] Y. Zhou, M. Wang, L. Wang, S. Liu, S. Chen, K. Cao, W. Shang, J. Mai, Y. Zhou, M. Wang, L. Wang, S. Liu, S. Chen, and K. Cao, "Poly (sodium 4-styrenseulfonate) -modified monolayer graphene for anode applications of organic photovoltaic cells,".
- [52] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera, and T. Peijs, "Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites," *Polymers and Polymer Composites* 16 no.<sup>2</sup>, (2008) 101–113, arXiv:1206.4529.
- [53] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H. M. Cheng, "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids," *Carbon* 48 no.~15, (2010) 4466–4474. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.006.
- [54] T. T. Tung, J. Yoo, F. K. Alotaibi, M. J. Nine, R. Karunagaran, M. Krebsz, G. T. Nguyen, D. N. Tran, J. F. Feller, and D. Losic, "Graphene Oxide-Assisted Liquid Phase Exfoliation of Graphite into Graphene for Highly Conductive Film and Electromechanical Sensors," ACS Applied Materials and Interfaces 8 no.~25, (2016) 16521–16532.
- [55] J. Canning, S. Bandyopadhyay, P. Biswas, and M. Aslund, "World's largest Science, Technology & Medicine Open Access book publisher," arXiv:0803973233.