# INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ.

## INFORME DE RESIDENCIA PROFESIONAL

**REALIZADO EN EL**

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA**


**RESIDENTE:**

**LUCÍA LIMONES PÉREZ**


# *FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES POLIMÉRICAS FLEXIBLES.*

**INGENIERÍA ELECTRÓNICA.**


**No. DE CONTROL**

**10270502**

**ASESOR INTERNO**

**M.C. RAUL MORENO RINCON**

**ASESOR EXTERNO**

**Dr. ENRIQUE PÉREZ GUTIÉRREZ**


**LEÓN, GUANAJUATO; DICIEMBRE 2014**

# Contenido

ABSTRACT ..... 4

**CAPITULO I.- GENERALIDADES ..... 5**

1.1 Introducción ..... 5

1.2 Problemática ..... 7

1.3 Justificación ..... 7

1.4 Objetivos ..... 8

1.5 Alcances y Limitaciones ..... 8

1.6.- Caracterización del área en que se trabajó ..... 9

1.6.1 Antecedentes de la empresa ..... 9

1.6.2 ORGANIGRAMA DE LA EMPRESA ..... 11

1.6.3 Misión y visión ..... 12

1.6.4 Descripción del área donde se realizó el proyecto ..... 12

1.7.- Antecedentes ..... 13

**CAPITULO II.- FUNDAMENTO TEORICO ..... 16**

2.1 Energía solar y efecto fotovoltaico. ..... 16

2.2 Funcionamiento de una celda solar orgánica. ..... 16

2.3 Funcionamiento del oled y efecto electroluminiscente. ..... 17

2.4 Proceso de fabricación de una celda solar y un OLED ..... 18

2.5 Parámetros para la medición de una celda solar. ..... 24

2.6 Equipo de laboratorio. ..... 25

2.7 Instrumentos de medición y análisis ..... 27

2.8 Métodos empleados para la deposición de películas delgadas ..... 31

**CAPITULO III.- DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN ..... 33**

3.1 Dispositivos sobre sustratos flexibles ..... 35

3.2 Implementación ..... 38

**CAPITULO IV.- RESULTADOS ..... 42**

4.1 OLEDS sobre sustrato rígido con ITO como ánodo ..... 42

4.2 OLED sobre PET con ITO como ánodo ..... 43

4.3 OLED sobre sustrato rígido con Ag-NW como ánodo ..... 44

4.4 Oled con sustrato flexible con Ag-NW como ánodo ..... 45

4.5 OLED sobre sustrato rígido con ITO como ánodo y capa activa evaporada 47

4.6 OLED sobre sustrato flexible con ITO como ánodo y capa activa evaporada. ..... 47

4.7 OLED sobre sustrato flexible con PEDOT PH 1000 como ánodo ..... 48

4.8 Celda orgánica sobre sustrato flexible (OPV): ..... 50

4.8.1 Celda sobre sustrato flexible con ITO como ánodo ..... 50

4.8.2 Celda sobre sustrato flexible con PEDOT PH 1000 como ánodo ..... 51

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES ..... 53**

**COMPETENCIAS APLICADAS Y/O DESARROLLADAS ..... 54**

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 55**

## ABSTRACT

Polymeric solar cells have been development in last years as an alternative to traditional silicon solar cells. This emergent technology exhibit some advantages compared with inorganic devices. Some of these advantages are the mechanical properties. The use of polymers allows the possibility to fabricate organic devices on rigid and flexible substrates such as glass, plastic and even textile, leading to the fabrication of flexible electronic devices. This report exposes the fabrication techniques of these devices, just like choose the best materials i.e. substrate, semiconducting polymers and electrodes. Also the analysis of some parameters such as degradation when they are bended, life time and conversion efficiency of fabricated devices.

# CAPITULO I.- GENERALIDADES

## 1.1 Introducción

La gran mayoría de las celdas solares que se usan hoy en día están fabricadas a base de Silicio, el cuál es un semiconductor inorgánico. Aunque estos dispositivos comienzan a tener un uso más cotidiano, su proceso de fabricación es costoso y contaminante, lo cual es una limitante para su uso masivo. Es por este motivo que ha surgido el interés de construir dispositivos a base de compuestos orgánicos para disminuir estos problemas.

En la actualidad el uso de fuentes de energías alternas ha dado un gran avance en la búsqueda de mejorar la eficiencia sin repercutir en el medio ambiente, esto se puede lograr a través de la fabricación de celdas poliméricas, en las cuales el proceso de fabricación es relativamente sencillo y barato en comparación con las celdas fabricadas a base de Si, GaAs, etc. En la Figura 1.1, se ilustra una gráfica acerca de los diversos tipos de celdas solares que se producen, dando una estadística del avance que tiene cada tecnología. Esta tabla esta reportada por el National Renewable Energy Laboratory (NREL).

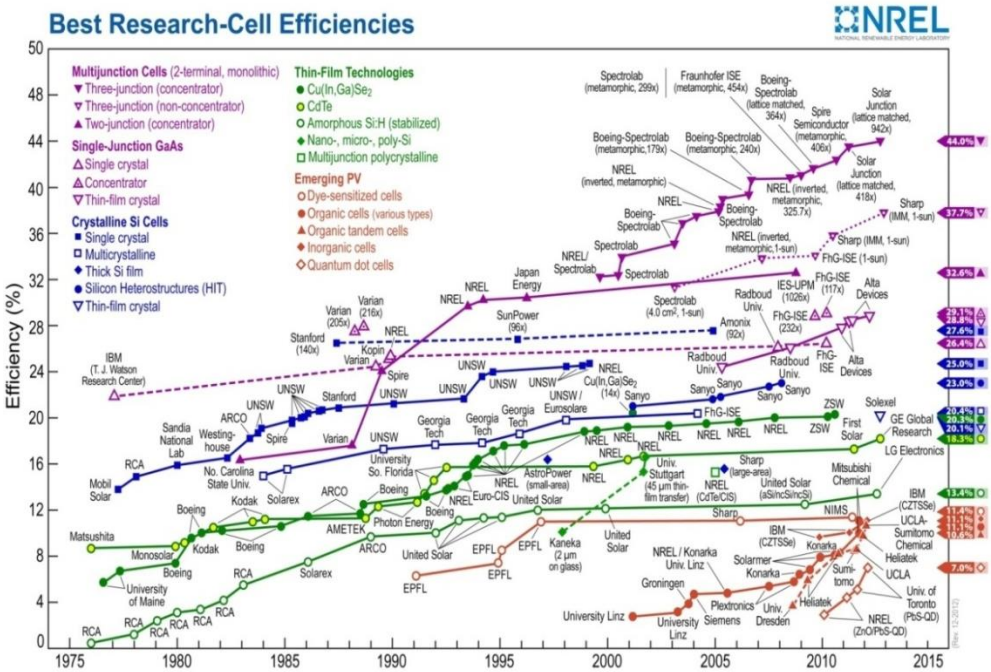



**Figura 1.1.-** Celdas fotovoltaicas producidas

En cuanto a celdas poliméricas se han reportado eficiencias de aproximadamente 5 % en el GPOM-CIO, probando diferentes estructuras y moléculas con el objetivo de mejorar las eficiencias ya obtenidas.

El uso de materiales orgánicos (sustancias a base de carbono), permite el desarrollo de dispositivos electrónicos sobre diversos tipos de sustrato, tales como el plástico, permitiendo que estos sean flexibles. Dichos dispositivos tienen la ventaja de ser portables, delgados y ligeros, lo que permite una gran gama de aplicaciones. Un ejemplo, que se puede encontrar ya como aplicación tecnológica son los diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), los cuales son utilizados hoy en día en pantallas planas e incluso se están desarrollando pantallas y celulares flexibles, así como medidores de ritmo cardíaco en forma de pulseras.

En el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), han trabajado en el estudio y fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos OLEDs y celdas solares desde hace más de 8 años. Hoy día la mejor eficiencia obtenida es de 6.6 %. En cuanto a OLEDs se han trabajado diversos materiales poliméricos y compuestos de bajo peso molecular fluorescentes, estos materiales pueden ser comerciales o sintetizados en el grupo o alguno de los grupos con los que colabora. Ambos tipos de dispositivos han sido fabricados sobre sustratos de vidrio que tienen una capa de óxido de indio-estaño (ITO) que funciona como ánodo. En la figura 1.2 se observa una celda solar a base de polímeros orgánicos flexible.

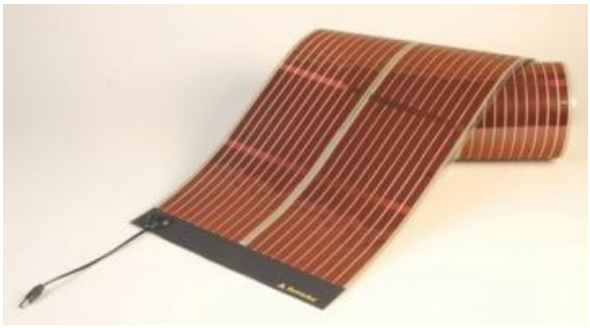


**Figura 1.2.-** Celda solar orgánica flexible

## 1.2 Problemática

En el GPOM se tiene una vasta experiencia en la fabricación de celdas solares y OLEDs sobre sustratos de vidrio, sin embargo nunca se ha trabajado sobre sustratos flexibles. El proceso de fabricación de dispositivos electrónicos sobre sustratos flexibles es más complicado que sobre sustratos rígidos ya que se debe de procurar obtener películas homogéneas las cuales no modifiquen su funcionamiento al ser flexionadas, permitiendo de esta forma la estabilidad del dispositivo.

Por otro lado, al trabajar con sustratos flexibles tales como el acetato, mica o pet se debe de tener mayor cuidado y precisión debido a que este tipo de sustratos se rayan con facilidad, ocasionando que a veces las películas depositadas no sean homogéneas, afectando la calidad del dispositivo y su tiempo de vida.

El principal problema para el correcto funcionamiento de estos dispositivos es encontrar los electrodos que mejor se adapten a las condiciones de flexibilidad y estabilidad que se necesitan para el óptimo funcionamiento tanto de una celda solar como de un OLED.

## 1.3 Justificación

La importancia de los materiales orgánicos radica en su estructura y propiedades que permiten la fabricación de dispositivos, delgados, ligeros y sobre todo flexibles. Estas características abren una gama de aplicaciones con el desarrollo no sólo de celdas solares si no también diodos emisores de luz, transistores de efecto de campo y sensores.

Cabe mencionar que la investigación en electrónica orgánica en México es escasa y más aún la fabricación de dispositivos electrónicos sobre sustratos flexibles. Incluso en el GPOM no existe una antecedente para la fabricación de dispositivos flexibles, por lo que con este proyecto se pretende comenzar a trabajar con este tipo de tecnología. Es necesario por tanto, establecer la metodología para la

fabricación de celdas solares y OLEDs sobre sustratos diversos tales como mica, PET, o laminas de acetato. Con lo anterior se podrá aplicar el conocimiento que el GPOM tiene en la fabricación de celdas solares poliméricas, pero ahora utilizando una de las principales ventajas de esta tecnología que es le posibilidad de ser completamente flexibles.

## 1.4 Objetivos

### OBJETIVO GENERAL

Analizar e implementar la metodología para fabricar una celda solar eficiente a base de polímeros conjugados, fabricada sobre un sustrato flexible.

### OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar el mejor ánodo para sustratos flexibles.
- Analizar la adhesión y homogeneidad de películas poliméricas delgadas.
- Probar distintos metales para determinar el mejor cátodo en sustratos flexibles.
- Analizar la estabilidad del dispositivo al ser flexionado.
- Diseño e implementación de una celda solar a base de polímeros semiconductores.
- Fabricación de celdas solares poliméricas sobre sustratos flexibles con eficiencias mayores al 3%.

## 1.5 Alcances y Limitaciones

Cómo se ha descrito previamente la experiencia en el desarrollo de estos dispositivos es nula, por lo que se pretende en primera instancia es establecer una metodología de fabricación. Se pretende la fabricación de celdas solares y a la par OLEDs sobre sustratos flexibles (materiales plásticos) y que puedan ser flexionados sin afectar su funcionamiento. Estos dispositivos se fabricaran a nivel laboratorio, es decir, dispositivos de área pequeña buscando obtener la mayor eficiencia posible.

Debido a que no se cuenta con experiencia en el área y a que los reportes de investigación sobre estos dispositivos indican una mayor dificultad en su fabricación comparados con los fabricados en sustratos rígidos, existe la posibilidad de encontrar limitantes para obtener dispositivos con altas eficiencias.

## 1.6.- Caracterización del área en que se trabajó

### 1.6.1 Antecedentes de la empresa

Acorde con el objetivo que el CONACYT estableció desde sus inicios, de fomentar una cultura competitiva basada en el desarrollo científico y tecnológico, enmarcando sus acciones en las políticas y objetivos del Plan Indicativo de Ciencia y Tecnología 1976-1982, el Consejo tuteló la fundación del Centro de Investigaciones en Optica, Asociación Civil, (CIO), en la ciudad de León Gto. Dicho proceso de creación tuvo su inicio legal el 18 de Abril de 1980, en un acto protocolario en el que se levantó el acta constitutiva de la nueva institución, donde aparecen como firmantes quienes en la época eran autoridad en niveles de gobierno y dependencias oficiales: el Dr. Edmundo Flores, Director General del CONACYT, el Dr. Guillermo Soberón Acevedo, Rector de la UNAM, el Lic. Enrique Velasco Ibarra, Gobernador Constitucional del Estado de Guanajuato y el Lic. Harold Gabriel Appetl, Presidente del Ayuntamiento Constitucional de la Ciudad de León Gto.

La firma del acta constitutiva fue el corolario de múltiples afanes, retos, trabajo y logros previos que fueron encabezados por Dr. Daniel Malacara Hernández, primer científico mexicano en obtener un Doctorado en Optica en la Universidad de Rochester en 1965, y actual Investigador Emérito del S.N.I., quien es referencia obligada en el desarrollo de la Optica en todo el mundo. Es esa época y desde diversos encargos y puestos científicos y académicos tanto en la UNAM (en la Facultad de Ciencias primero y más adelante en el Instituto de Astronomía) y después en el INAOE (en donde colaboró en el proyecto para fundarlo a partir del antiguo Observatorio Astrofísico de Tonantzintla), trabajó convencido de la necesidad impostergable de crear en México una institución científica del más alto

nivel dedicada en exclusiva al desarrollo de la Optica, rama del conocimiento que tal como fue previsto por él mismo, es actualmente pieza fundamental y base estratégica de importantes y valiosos desarrollos en ciencia y tecnología.

En el esfuerzo por llevar a la realidad lo que entonces era una idea visionaria participaron desde múltiples frentes, personalidades que son ampliamente reconocidos por su trabajo académico, como el Dr. Arcadio Poveda Ricalde, quien impulsó primero la vocación científica del entonces joven estudiante Malacara, como su profesor en varios cursos en la UNAM y lo incorporó después al Instituto de Astronomía, siendo además su tutor de tesis de la licenciatura en física y alentando y apoyando sus posteriores pasos en el INAOE y en la fundación del CIO. Igualmente recibió apoyo en muchas etapas de su desarrollo profesional de parte del Dr. Guillermo Haro Barraza quien en su momento lo incluyó en el ya mencionado proyecto de transformación del Observatorio Astrofísico en Instituto Nacional y más adelante lo alentó en la constitución del CIO. Similar importancia tuvieron además los titulares de los niveles de gobierno estatal y municipal que ocupaban los cargos en el periodo previo al de quienes firmaron el acta constitutiva, pues fueron los primeros los que acogieron la idea, alentaron el impulso y otorgaron las facilidades necesarias, nunca sencillas ni desdeñables, para que la fundación del CIO llegara a buen término en el estado de Guanajuato y en la ciudad de León más concretamente, en un escenario que tuvo como ingredientes adicionales la oferta y competencia de otros estados de la república para recibir al CIO, en el marco de descentralización impulsada fuertemente en ese momento por el gobierno federal. Esas personas que con sus decisiones y apoyo concretaron el destino del Centro fueron el Lic. Luis H. Ducoing Gamba como titular del gobierno del estado y el C. Roberto Plascencia Saldaña como máxima autoridad del Consejo Municipal que regía a la ciudad de León en la época en que el CIO se gestaba.

## 1.6.2 ORGANIGRAMA DE LA EMPRESA

**Figura 1.3.-** Organigrama de la empresa

La dirección general del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) se encuentra a cargo del Dr. Elder de la Rosa Cruz, Investigador Titular C con nivel III del SNI. Es fundador y líder del grupo de Nanofotónica y Materiales Avanzados (NAFOMA) del CIO.

El CIO cuenta con 4 áreas sustantivas tal como se muestra en la figura 1.3; Dirección de Formación Académica (también conocido como DFA) el cual se encuentra a cargo del Dr. Luis Armando Díaz Torres en donde se llevan a cabo las revisiones de todas las solicitudes para pregrado y posgrado dentro del CIO; Dirección de Investigación a cargo del Dr. Gabriel Ramos Ortiz, la cual se encarga de analizar, revisar y apoyar la gestión de los recursos necesarios para el desarrollo de los proyectos de investigación desarrollados en el CIO; Dirección de Tecnología e Innovación a cargo del Dr. Gonzalo Paéz Padilla y finalmente la Dirección Administrativa a cargo del C. Gerardo Sánchez.

### 1.6.3 Misión y visión

**Misión:**

El Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. es un centro público cuyo propósito es desarrollar investigación básica y aplicada en el campo de la óptica, que contribuya a los esfuerzos de la comunidad científica para impulsar las fronteras del conocimiento y su aplicación en el sector productivo y social del país, además de la formación de recursos humanos de alto nivel, el desarrollo y la transferencia de tecnología, y la contribución de una cultura científica y tecnológica en la sociedad mexicana.

**Visión:**

Ser un Centro de investigación de excelencia, con liderazgo nacional y reconocimiento internacional creciente en el campo de la óptica, ocupando un lugar central en el desarrollo de la ciencia y la tecnología de nuestro país.

### 1.6.4 Descripción del área donde se realizó el proyecto.

El Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia (GPOM) pertenece a la División de Fotónica del Centro de Investigaciones en Óptica. Es un grupo de investigación que realiza trabajo de forma interdisciplinaria e interinstitucional, el grupo ya que en él se encuentra conformado por doctores con formación en física, química así como ingenieros con diversas especialidades y, tiene colaboraciones con académicos de diversas instituciones nacionales e internacionales.

Fundado por el Dr. Oracio Barbosa García en 1998 e inicialmente eran un total de tres investigadores. Para el año 2000 se integran dos jóvenes investigadores nacionales y en el 2001 un investigador de la India como posdoctoral. En ese año se logra apoyo económico institucional y de CONACyT; con el primer apoyo se obtienen espacios para los laboratorios de Espectroscopia y de Materiales y, con el segundo, se adquiere equipo para ambos laboratorios. El proyecto de CONACyT fue de Grupo y en su tiempo fue el de mayor monto ($ 3 800,000 M.N.) otorgado al centro siendo el responsable el Dr. Barbosa. El proyecto era *“Estudio*

*de los procesos microscópicos que afectan el desempeño de materiales láser y no-lineales, su caracterización óptica y síntesis".*

El grupo ha logrado 14 proyectos con un monto aproximado de 30 millones de pesos y han sido institucionales, de CONCyTEG y de CONACyT.-En particular, en el año 2011 se obtuvo el proyecto CONACyT-SENER *"Diseño y desarrollo de celdas solares orgánicas (OPVs) eficientes para la generación de energía eléctrica limpia"* con un monto de $ 8 542 500 M.N. siendo actualmente el proyecto de mayor monto logrado en el CIO por un investigador; el responsable de este proyecto es el Dr. José Luis Maldonado Rivera.

El trabajo de investigación del GPOM, está enfocado básicamente a:

- Desarrollo, caracterización y estudio de materiales fotónicos inorgánicos y orgánicos, atendiendo sus propiedades ópticas lineales y no-lineales tanto en forma de bulto como en nano-estructuras así como su implementación en dispositivos opto-electrónicos (i.e. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS) y sensores.

- Desarrollo de la instrumentación y la aplicación de técnicas espectroscópicas en diversos campos como la bio-fotónica, alimentos, fármacos, arqueología, industria del calzado y pintura.

## 1.7.- Antecedentes

**Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable.**

Las celdas solares inorgánicas han mostrado un gran desarrollo, sin embargo, el alto costo de producción ha imposibilitado su amplio uso. Por otro lado, el empleo de materiales orgánicos en la fabricación de celdas es una alternativa actualmente considerada por diversos grupos de investigación. Los retos principales para las celdas orgánicas son el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción en sus costos de fabricación y alcanzar un mayor tiempo de vida. Los grupos de investigación trabajan de forma interdisciplinaria

sintetizando/modificando nuevos materiales orgánicos y desarrollando nuevas configuraciones. Las fuentes principales de energía en los siglos anteriores fueron mayormente no renovables, mientras que las celdas solares orgánicas son fuentes de energía renovables. Aquí se presenta una introducción general en este campo de investigación señalando las contribuciones realizadas por el grupo de Propiedades Ópticas de la Materia del Centro de Investigaciones en Óptica. [1]

**Recubrimiento elástico y propiedades de transparencia y flexibilidad de electrodos con nanoalambres de plata.**

Se reporta un estudio comprensivo de transparencia y conductividad de electrodos de nanoalambres de plata (AgNW), incluyendo el proceso de fabricación, morfología, propiedades ópticas, adhesión mecánica y propiedades de flexibilidad, además de varias rutas para mejorar el rendimiento. Para dispositivos electrónicos flexibles y celdas solares lo más utilizado es el oxido de indio-estaño (Indio Tin Oxide ITO) sobre sustratos de plástico. Electrodos de AgNW muestran transparencia óptica superior al ITO para longitudes de onda cercanas al infrarrojo. Debido a efectos de dispersión de la luz, la red de Ag NW tiene la mayor diferencia entre transmitancia difusa y la transmitancia especular si se compara con ITO y electrodos de nanotubos de carbono, las cuales son propiedades que pueden engrandecer el rendimiento de las celdas solares.

Un estudio mecánico muestra que los electrodos de Ag NW sobre sustratos flexibles muestran una excelente robustez cuando éstos son flexionados. También se estudia la conductancia eléctrica de los Ag NW y sus uniones y se reporta un método electroquímico sencillo, donde se utiliza Oro (Au) para reducir la resistencia y así ofrecer mejor conductancia. Una simple presión mecánica incrementa la conductancia de la película de NW debido a la reducción de las uniones entre éstos.

Las propiedades generales de electrodos transparentes Ag NW cumplen los requisitos de los electrodos transparentes para muchas aplicaciones y podría ser un reemplazo inmediato para ITO electrónica flexible y celdas solares. [2]

**Películas altamente conductivas y transparentes de PEDOT:PSS con tensioactivos flourados para electrodos elásticos, flexibles y transparentes.**

Peliculas altamente conductivas y transparentes de poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(st-yrenesulfonic acid) (PEDOT:PSS), incorporan un tensioactivo flourado como un aditivo, ha sido preparado para electrodos transparentes y elásticos. Películas de PEDOT:PSS con tensioactivos flourados tratados muestran un 35% de rendimiento en hojas de resistencia en comparación con películas sin tratar. Además, el tensioactivo fluorado con PEDOT: PSS hace soluciones susceptibles para su deposición en las superficies hidrofóbicas, incluyendo películas depositados previamente. El pre-calentamiento del PEDOT: PSS permite la deposición de películas gruesas, altamente conductores, de múltiples capas y el poliestirable (dimetilsiloxano) (PDMS) permite el paso a electrónica estirable). Utilizando películas multicapas de PEDOT:PSS como ánodo, celdas orgánicas fotovoltaicas son preparadas mostrando un gran poder de eficiencia de conversión comparables con los dispositivos que utilizan ITO como ánodo. Estos resultados muestran que estas películas altamente conductoras de PEDOT:PSS no pueden ser únicamente usadas como electrodos transparentes en dispositivos novedosos (donde el ITO no puede ser usado), así como celdas solares elasticas, pero también tienen potencial para reemplazar el ITO en dispositivos convencionales. [3]

# CAPITULO II.- FUNDAMENTO TEORICO

## 2.1 Energía solar y efecto fotovoltaico.

La energía del sol puede ser convertida en energía eléctrica, y el dispositivo que se encarga de este proceso es una celda fabricada con materiales semiconductores. Esta celda utiliza el efecto fotovoltaico para lograr dicha conversión. Cuando una celda es expuesta a la radiación solar, los fotones incidentes son absorbidos por el semiconductor, y generan cargas libres en él (*efecto fotovoltaico*). En una celda solar inorgánica este fenómeno ocurre en la interfaz de una unión de material tipo p y tipo n. Las cargas generadas en esta unión son colectadas mediante contactos metálicos que los transfieren a un circuito externo. En la Figura 2.1 se presenta el efecto fotovoltaico en la interfaz n-p de una celda inorgánica. [4]

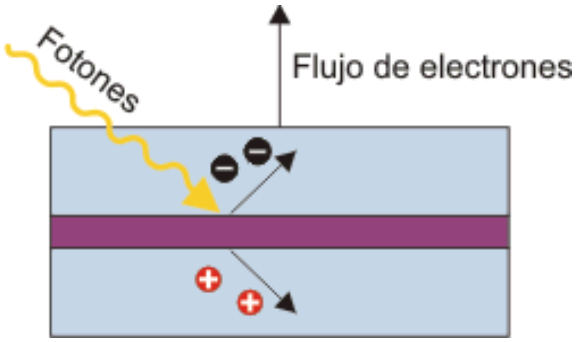



**Figura 2.1.-** Efecto fotovoltaico

## 2.2 Funcionamiento de una celda solar orgánica.

Cuando un material orgánico absorbe luz, los electrones dentro de una molécula se excitan, es decir, pasan a un nivel de energía superior. De esa manera la posición energética inicial del electrón queda vacía y así surge un hueco. Como los electrones tienen carga negativa, los huecos quedarán cargados positivamente y se mantiene la neutralidad eléctrica. En un semiconductor orgánico el electrón excitado y el hueco que generó quedan fuertemente enlazados entre sí formando un excitón. El excitón puede llegar a recombinarse y reemitir luz (diodo emisor de

luz orgánico, OLED), por lo que en una celda solar es necesario que estas cargas eléctricas sean separadas, evitando la recombinación.

En una celda solar orgánica la disociación, o separación de cargas, se lleva a cabo cuando un material donador de electrones se encuentra en contacto con un material aceptor. Si un exciton se forma en la material donador el electrón será transferido al material aceptor logrando así cargas libres, que posteriormente pueden ser colectadas mediante contactos metálicos e inyectadas a un circuito externo. En la Figura 2.2 se muestra el esquema de una celda solar orgánica ejemplificando la formación de excitones que pueden recombinarse o disociarse dependiendo de la capa activa. [5]

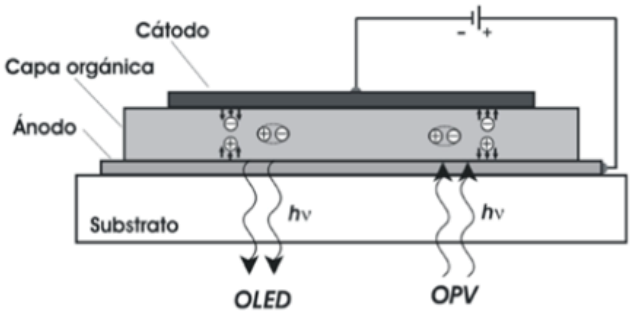



**Figura 2.2.-** Funcionamiento de un OLED y una celda solar orgánica.

## 2.3 Funcionamiento del oled y efecto electroluminiscente.

Los OLEDs son dispositivos muy similares a las celdas solares, es por ello que en este trabajo se fabricaran en forma paralela. Estos dispositivos se basan en el efecto de electroluminiscencia, que es el proceso por el cual la electricidad es convertida en luz. En un OLED huecos y electrones se inyectan desde los electrodos hacia la capa de emisión, los electrones son inyectados a través del cátodo, los huecos por el ánodo. Una vez inyectados los electrones pasan de un orbital molecular más bajo ocupado (LUMO) al orbital molecular más alto ocupado (HOMO). Cuando las cargas se encuentran en un misma molécula se atraen y de esta manera se lleva a cabo la recombinación de los pares electrón-hueco dando como resultado la generación de fotones que son emitidos a través de la capa del

sustrato transparente. En la Figura 2.3 se presenta el esquema de un OLED así como el transporte de cargas que ocurre en él. [5]

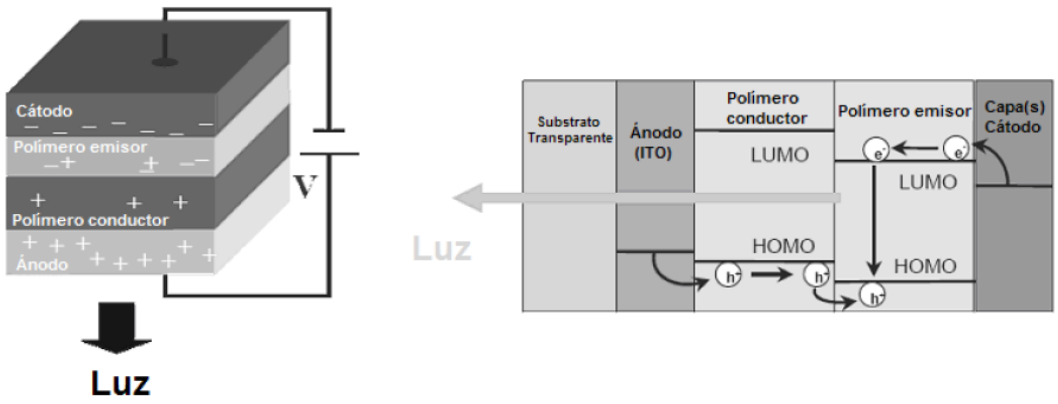



**Figura 2.3.-** Esquema de un OLED y transporte de cargas.

## 2.4 Proceso de fabricación de una celda solar y un OLED

Para la fabricación de un OLED o una celda se emplean estructuras similares, y la única diferencia se encuentra en la capa activa, en los OLEDs esta capa se encarga de la emisión y para celdas, en esta capa se lleva a cabo el proceso de absorción.

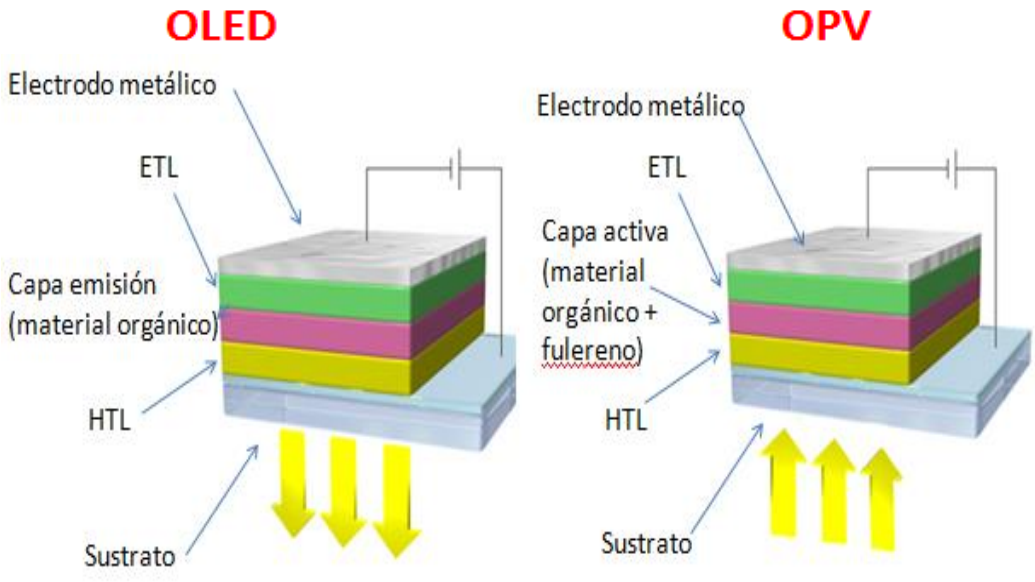



**Figura 2.4.-** Diferencia entre un OLED y una OPV

La estructura de una celda y de un OLED se muestra en la Figura 2.4. Dicha estructura consta de un sustrato, un ánodo, la capa transportadora de huecos (HTL), la capa activa, la capa transportadora de electrones (ETL) y el cátodo metálico. Cada una de estas películas delgadas es depositada una sobre la otra. A continuación se describen cada uno de los materiales empleados en estas capas.[5]

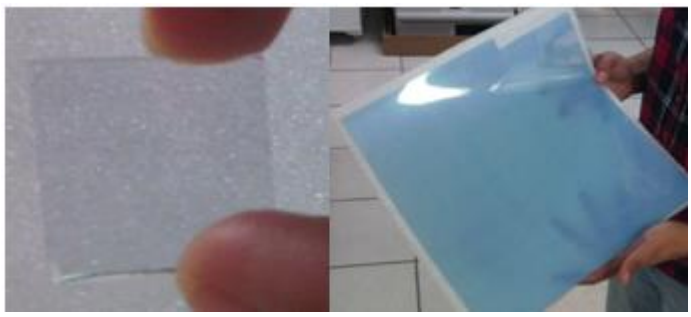
### Sustrato

El sustrato puede ser vidrio o algún sustrato flexible, en este trabajo se trabajó con vidrio como sustrato rígido y como sustrato flexible, se ocupó mica, PET y hojas de acetato.

### Ánodo

Como ánodo se emplearon los siguientes materiales:

- **ITO.-** Es un óxido de indio-estaño que presenta muy buena conductividad eléctrica y transparencia óptica. Es muy utilizado en pantallas táctiles, de plasma, planas, OLEDS, OPVS, etc. Sin embargo es un compuesto muy frágil por lo que cualquier movimiento mecánico lo puede dañar. Esto lo hace inadecuado para su uso en dispositivos flexibles. En la Figura 2.5 se muestran ejemplos de vidrio y PET con una capa de ITO.



**a)** **b)**

**Figura 2.5.-** ITO a) En sustrato rígido; b) En sustrato flexible

- **Nano Alambres de Plata (Ag-NW).-** En cuanto a los Ag-NW se ha demostrado que presentan excelente conductividad y además pueden formarse películas con buena transparencia, sin embargo, las películas depositadas presentan ciertas irregularidades morfológicas, [6] por lo que se debe de encontrar la homogeneidad de estas capas. A pesar de lo anterior, presentan muy buenas condiciones para dispositivos flexibles, ya que el flexionarlas sus propiedades eléctricas se mantienen sin cambio.En la figura 2.6 se observa la morfología de los nanoalambres de plata empleando microscopía óptica. [7]

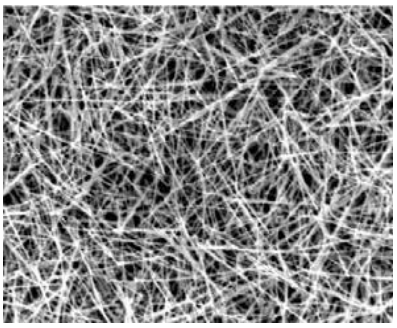


**Figura 2.6.-** Nanoalambres de Plata (Ag-NW)

- **PEDOT:PSS PH1000.-** Es un polímeros conductor, que tienen niveles de conductividad de $10^{-4}$ a $10^{3}$ S/cm. El Pedot PH1000 tiene la característica de ser un polímero con alta conductividad, transparencia y sobre todo estabilidad, debido a esto el PEDOT:PSS PH1000 puede ser utilizado como ánodo, sustituyendo el ITO[7]. Se utiliza junto con un agente de mejora de conductividad tal como DMSO o Ethylene Glycol. La formula está disuelta a base de agua. La estructura química del PEDOT:PSS PH 1000 [8] se muestra en la Figura 2.7.

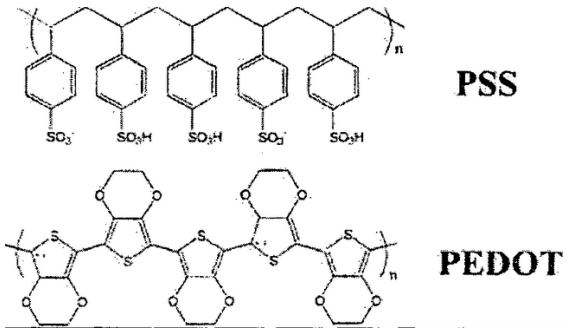



**Figura 2.7.-** Estructura química del PEDOT:PSS

### Capa transportadora de electrones y huecos

Para la fabricación tanto de celdas poliméricas como de OLEDS es necesaria la utilización de una capa transportadora de huecos y otra transportadora de electrones, para eso se utilizan diversos compuestos. Para el caso de los transportadores de huecos el más utilizado es el PEDOT:PSS, el cuál es un polímero que se encarga de transportar cargas positivas. Este polímero presenta una conductividad diferente al PEDOT PH 1000 y al igual que este se encuentra disuelto en agua.

Para la capa transportadora de electrones se tienen compuestos depositados por spin coating o bien por medio de evaporación. Entre los compuestos depositados por spin coating se tiene al polímero poly [(9,9-bis(3′-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9–dioctylfluorene)] (PFN) y el Óxido de Titanio (TiOx) pueden estar disueltos en alcoholes como el alcohol metílico, etc., los cuales tienen que ser depositados a altas velocidades para obtener películas delgadas, mientras que en los evaporados se cuenta con el floururo de litio (LiF). [9]

### Capa activa

Para la capa activa se necesitan compuestos orgánicos semiconductores con propiedades de absorción o emisión. En el caso de OLEDS se requieren materiales altamente fluorescentes y se utiliza el MEH-PPV y el Alq3. Para celdas solares se requieren materiales con bajo ban gap con el objetivo de obtener mayor absorción del espectro solar y se utiliza la combinación de compuestos donadores tales como el MEH-PPV, P3HT y el PTB7 en combinación con un material aceptor tal como los fulerenos PC61BM o bien el PC71BM. A continuación se describen los materiales empleados como capa activa en OLEDs y celdas solares.

- **MEH-PPV:** Es un polímero semiconductor fluorescente con una emisión máxima alrededor de 554nm, correspondiente al color naranja. Sus niveles de energía HOMO y LUMO son 5.3 eV y 3 eV respectivamente, por lo que cuenta con un bangap de 2.3 eV. La disolución para el depósito de películas

puede ser preparada con clorobenceno, cloroformo, tolueno u otros disolventes orgánicos. En la Figura 2.8 se presenta la estructura química del MEH-PPV, así como su fluorescencia en líquido y en película. [10]

**Figura 2.8.-** Estructura química del MEH-PPV, disolución con y sin exposición a luz UV y película de MEH-PPV expuesto a luz UV.

- **Alq3:** Es un compuesto semiconductor al igual que el MEH-PPV, su máximo de fluorescencia se encuentra alrededor de los 519 nm, por lo que corresponde al color verde-amarillo. Sus niveles de energía HOMO y LUMO son 5.8eV y 3.1eV respectivamente, teniendo como bangap 2.7eV. Este material al no ser un polímero no forma película por disolución por lo que debe ser evaporado. En la Figura 2.9 se presenta la estructura química del Alq3, así como su fluorescencia en polvo y en película. [11]

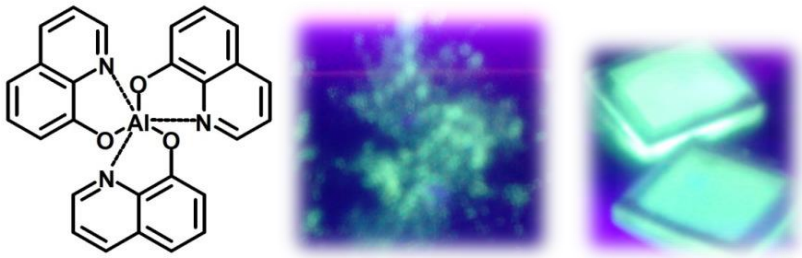


**Figura 4.9.-** Estructura química del Alq3, en polvo y en película.

- **P3HT.-** Es un polímero electrodonador, que presenta un máximo de absorción en 568 nm, su HOMO es de 5 eV y su nivel LUMO es de 3 eV. Su band gap es de 2 eV. Este band gap le permite absorber buena parte del espectro visible de la luz solar. Tanto su absorción como su capacidad electrodonadora, lo han hecho uno de los polímeros más empleados en celdas solares orgánicas. Es altamente soluble en disolventes clorados como

cloroformo, clorobenceno y triclorobenceno. En la Figura 2.10 se presenta la estructura química del P3HT, así como espectro de absorción.

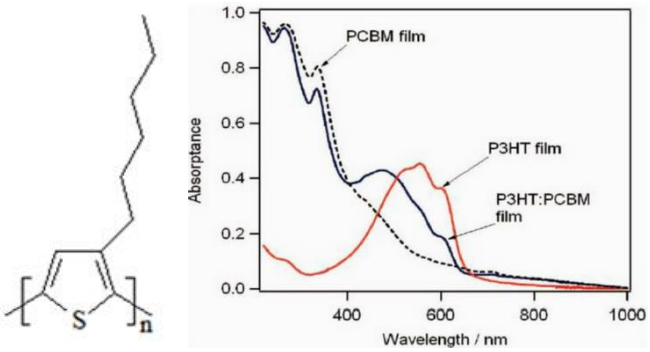



**Figura 2.10.-** Estructura molecular y espectro de absorción del P3HT

- **Fullereno.-** Son estructuras compuestas exclusivamente por carbono con una forma cuasi esférica (estrictamente, un poliedro con un elevado número de caras tal como se observa en la figura 2.11) El más pequeño posible se denomina C20 (es un dodecaedro con 20 átomos de carbono). En celdas orgánicas los fullerenos actúan como materiales electroaceptores, es decir, aceptan los electrones cedidos por los polímeros electrodonadores como el MEH-PPV, P3HT o el PTB7. Se ha comprobado que los fullerenos PC60BM y PC70BM pueden aceptar hasta 6 electrones [12].

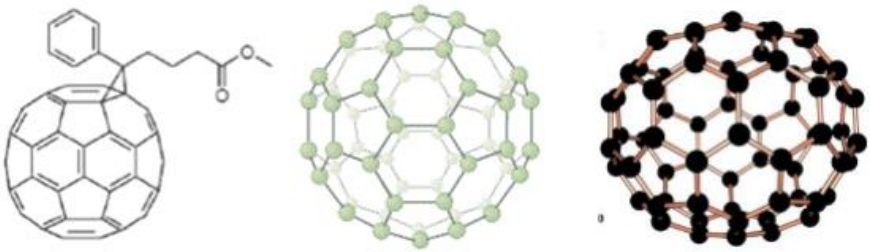


**Figura 2.11.-** Estructura de un fullereno, PC60BM y PC71BM

## Cátodo

La estructura de un OLED o celda solar requiere de los electrodos que ayuden en la inyección o extracción de carga. Cómo cátodo se requieren materiales con función trabajo lo más baja posible. En este trabajo se realizaron pruebas con los siguientes metales: Aluminio (Al), Plata (Ag) y Fields Metal (FM), este último es una aleación de Bi, In y Sn (32.5 %, 51 %, 16.5 %), que funde aproximadamente a 65 °C y es muy fácil de depositar.

## 2.5 Parámetros para la medición de una celda solar.

Tomando en cuenta que el circuito equivalente de una celda solar es el representado en la Figura 2.12 se puede obtener una curva I-V característica de un fotodiodo (Figura 2.13).

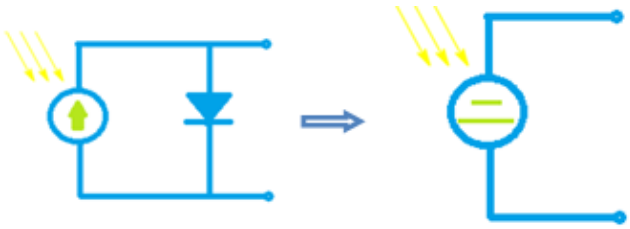


**Figura 2.12.-** Circuito equivalente de una celda solar

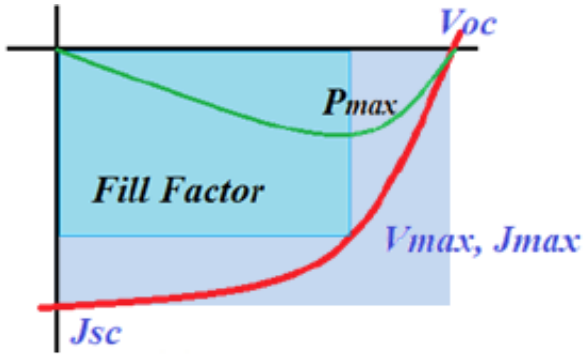



**Figura 2.13.-** Curva característica de una celda solar

De la curva característica de una celda solar se pueden extraer los principales parámetros eléctricos que son: $Voc$ es el voltaje en circuito abierto, es decir, es el voltaje producido por la celda cuando la corriente es nula. $Jsc$ es la densidad de corriente producida por la celda en corto circuito. Dependiendo de la curva obtenida en la gráfica J-V, se encuentran los valores de corriente ($Im$) y voltaje ($Vm$) máximo. La potencia máxima ($Pm$) que genera la celda se calcula mediante la ec. 2.1

$$Pm = Im * Vm \qquad \textbf{ec. 2.1}$$

La eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica se denota con "$\eta$" y se encuentra mediante dos formas, las cuales son representadas en la ec. 2.2:

$$\eta = FF\frac{Voc*Jsc}{Pin} = \frac{Pm}{Pin} \qquad \textbf{ec. 2.2}$$

Donde ***Pin*** es la cantidad de energía solar que le llega a la celda y que generalmente se establece como 1000 W/m$^2$ o bien 100 mW/cm$^2$.

Otro parámetro importante de la celda solar es el "Factor de llenado", también denominado Fill Factor (***FF***), está definido como la razón de potencia máxima de la celda solar sobre el producto de ***Voc*** por ***Jsc***, es decir, es una medición de la "cuadratura" de la curva J-V. Y se calcula mediante la ecuación 2.3:

$$FF = \frac{Vm*Jm}{Voc*Jsc} \qquad \textbf{ec. 2.3}$$

Para llevar a cabo el presente trabajo de investigación es necesario conocer el principio de funcionamiento y operación de algunos de los equipos utilizados en laboratorio. Dichos equipos son tanto para la fabricación como para la caracterización de los dispositivos.

## 2.6 Equipo de laboratorio.

- **Baño Ultrasónico:** La sonicación es la aplicación de la energía de ondas mecánicas en el rango del ultrasonido para agitar las partículas de una muestra. Una corriente eléctrica es aplicada a un sistema piezoeléctrico que genera vibraciones ultrasonicas. El equipo puede ser programado con diferentes tiempos de funcionamiento e igualmente puede regularse la temperatura de trabajo. En la Figura 2.14 se muestra el equipo de ultrasonido empleado en el laboratorio de materiales.

**Figura 2.14.-** Equipo para baño ultrasónico marca Cole-Parmer 8892

- **Spin Coating:** Esta técnica se emplea para depositar películas delgadas a partir de la disolución de un polímero. En el proceso se coloca un poco de

solución sobre el sustrato y se somete a una rotación controlada para conseguir un revestimiento fino y homogéneo de ella sobre el sustrato. Para este equipo el tiempo y la velocidad de giro pueden ser controlados, la velocidad puede variar entre 900 – 8000 rpm, dependiendo del espesor que se desee lograr son las revoluciones configuradas. En la Figura 2.15 se muestra el equipo de spin coating empleado en el laboratorio de materiales.

**Figura 2.15.-** Equipo utilizado para Spin Coating.

- **Parrilla eléctrica de laboratorio:** Las parrillas empleadas en el laboratorio, además del sistema de calentamiento, cuentan con sistema de agitación magnético y se utilizan para agitar y calentar las disoluciones de polímero. La solubilidad de los polímeros en los disolventes orgánicos aumenta con la temperatura, es por ello que muchas veces es conveniente la agitación en presencia de calor. Adicionalmente el control preciso de la temperatura sirvió para dar un tratamiento térmico a las películas depositadas. El tratamiento térmico ayuda a la evaporación de los disolventes empleados en las disoluciones. En la Figura 2.16 se muestra una parrilla de calentamiento y agitación empleada en el laboratorio de materiales.

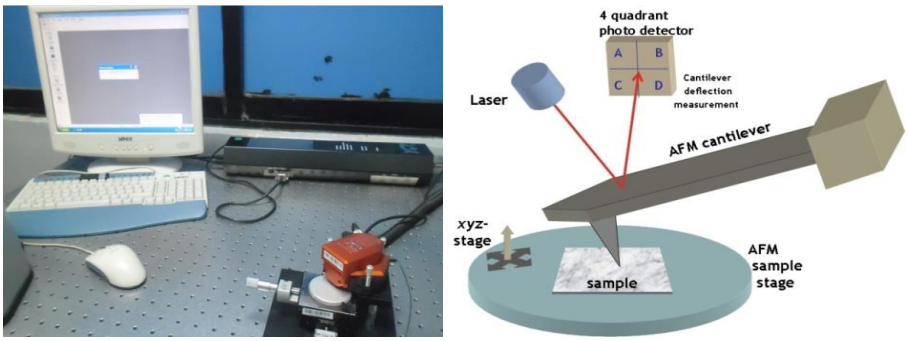
**Figura 2.16.-** Parrilla de calentamiento con agitación de laboratorio.

- **Caja de guantes con evaporadora:** Es un contenedor sellado diseñado para permitir una manipulación de objetos cuando se desea que estén separados del medio ambiente. Contiene unos guantes de tal manera que el usuario puede realizar tareas dentro de la caja sin romper el aislamiento. En la figura 2.17 se muestra la Caja de guantes con la que cuenta el GPOM.

**Figura 2.17.-** Caja de guantes marca Angstrom

## 2.7 Instrumentos de medición y análisis

- **AFM (Atomic Force Microscope):** El Microscopio de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscope) es un instrumento mecano-óptico que se emplea para “escanear” una superficie mediante una punta llamada cantiléver, el cual aplica una fuerza sobre la superficie de la muestra del orden de los nanonewtons. Al escanear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante el cantiléver que es punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 µm. El AFM ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas. En la Fig. 2.18 se presenta un esquema de una fotografía del AFM empleado en el CIO así como un esquema de su funcionamiento.



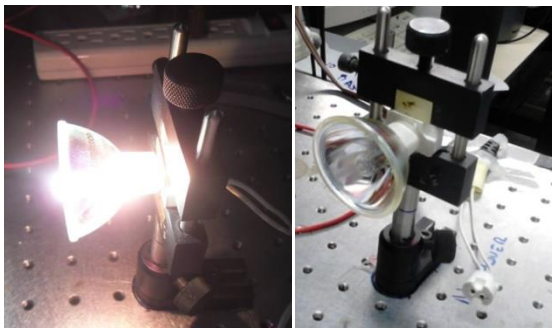

**a)** **b)**

**Figura 2.15.-** AFM a) Equipo localizado en el CIO b) Funcionamiento

- **Microscopio Óptico:** Es un microscopio basado en lentes ópticas, se sirve de luz para crear una imagen aumentada del objeto. Puede inclusive aumentar el tamaño de los objetos que son realmente muy pequeños y que no se pueden ver a simple vista, a su vez puede ser monocular, binocular entre otros. En la Fig. 2.19 se presenta un esquema de una fotografía del microscopio óptico empleado en el CIO así como una imagen de nanoalambres obtenida con este equipo.

**Figura 2.19.-** Microscopio Óptico localizado en el CIO

- **Lámpara de Halógeno:** Es una variante de la lámpara incandescente con un filamento de tungsteno dentro de un gas inerte y una pequeña cantidad de halógeno. El vidrio se sustituye por un compuesto de cuarzo, que soporta mucho mejor el calor (lo que permite lámparas de tamaño mucho menor, para potencias altas como se aprecia en la figura 2.20). El espectro de emisión puede ser muy similar al espectro de la radiación solar y por tanto se emplea para simular al sol en las mediciones de eficiencia de las celdas.



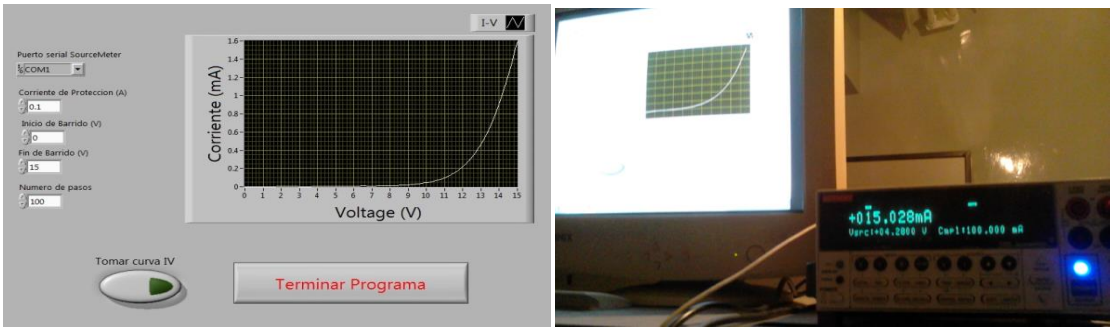
**a)** **b)**

**Figura 2.206.-** Lámpara de halógeno. a) En funcionamiento b) Apagada

- **Keithley 2400,2450 e interfaz de usuario:** Es un fuente-medidor de voltaje y corriente que ofrece exactitud y sensibilidad. El GPOM-CIO se cuenta con los modelos 2400 y 2450. La interfaz fue desarrollada en LabView, con éste es posible observar el comportamiento de una celda, un OLED o un OFET. En la Fig. 2.21 se presentan los modelos 2450 y 2400, mientras que en la Fig. 2.22 la interfaz de usuario.

**a)** **b)**

**Figura 2.21.-** Keithley a) Modelo 2450 b) Modelo 2400




**a)** **b)**

**Figura 2.22.-** Caracterización de dispositivos a) Interfaz en LabView b) Medición con keithley.

- **Medidor de Potencia:** Se emplea con el objetivo de calibrar la potencia de entrada que reciben las celdas a probar a través de la potencia luminosa generada por la lámpara de halógeno y así simular aproximadamente la radiación solar, la cual es de aproximadamente 1000W/cm$^2$ o bien 100W/m$^2$. En la figura 2.23 se presenta el proceso de calibración de la lámpara de halógeno.

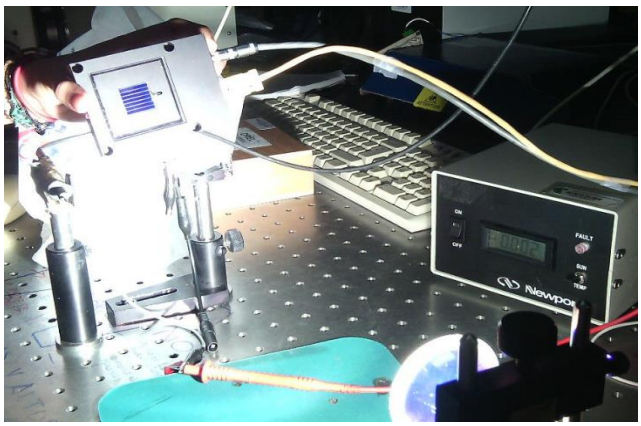
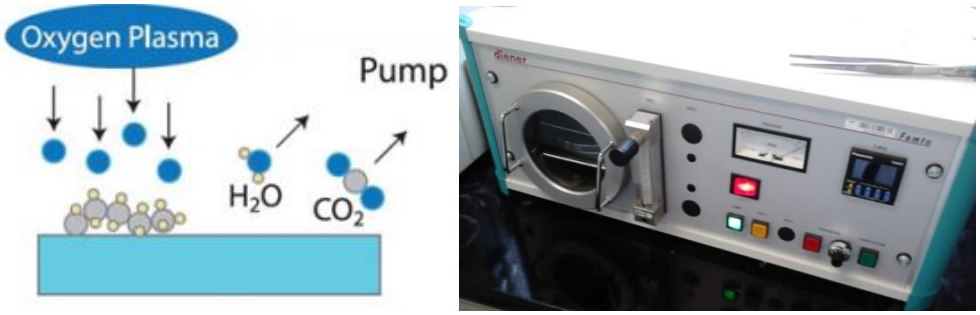


**Figura 27.23.-** Medidor de potencia óptica Newport

- **Tratamiento de Plasma:** El plasma es un gas parcialmente ionizado compuesto de iones, radicales, metaestables, y moléculas neutras. Realiza el trabajo de pulido de la superficie de un sustrato, es decir, remueve impurezas y restos de residuos orgánicos, además de que activa una capa hidrofóbica para volverla hidrofílica o bien cuando se requieren superficies completamente limpias. Se puede utilizar tratamiento de plasma con oxígeno (efectivo para eliminar grasas y aceites de las superficies), nitrógeno o hidrogeno (poderoso agente reductor, elimina películas de óxido de los metales). El plasma reacciona con las moléculas depositadas sobre la superficie de la pieza de trabajo, las rompe y las convierte en compuestos volátiles. El tiempo de la muestra a exposición del tratamiento de plasma depende principalmente del tiempo de vida del equipo. Las muestras pueden ser expuestas desde unos cuantos segundos hasta horas de 0 – 100W de potencia. En la Fig. 2.24 se presenta el equipo para tratamiento de plasma así como su funcionamiento.




a) b)

**Figura 2.24.-** Equipo de tratamiento de plasma. a) Funcionamiento b) Equipo localizado en el CIO.

## 2.8 Métodos empleados para la deposición de películas delgadas

En este trabajo se emplearon dos técnicas para el depósito de películas delgadas de los materiales arriba mencionados y el método empleado depende del material. Los polímeros pueden formar películas a partir de una disolución mediante la técnica de spin coating. Por su parte los compuestos de bajo peso molecular no forman película por disoluciones y es necesaria la evaporación al vacío.

- **Spin Coating:** Como se mencionó previamente, el principio de recubrimiento por centrifugación consiste en aplicar una solución en el sustrato, que está firmemente sujeto. El sustrato comienza a girar de manera acelerada, dependiendo la velocidad configurada, por lo que la cantidad adicional de disolvente se centrifuga fuera y una capa fina permanece sobre el sustrato. El espesor de la capa depende de muchos parámetros diferentes como la viscosidad de la solución, la velocidad y la aceleración del centrifugado, así como el tiempo de centrifugado. En la Figura 2.25 se presenta un esquema del proceso de spin coating.

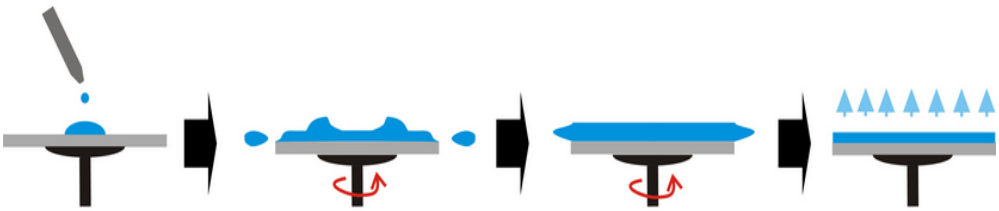
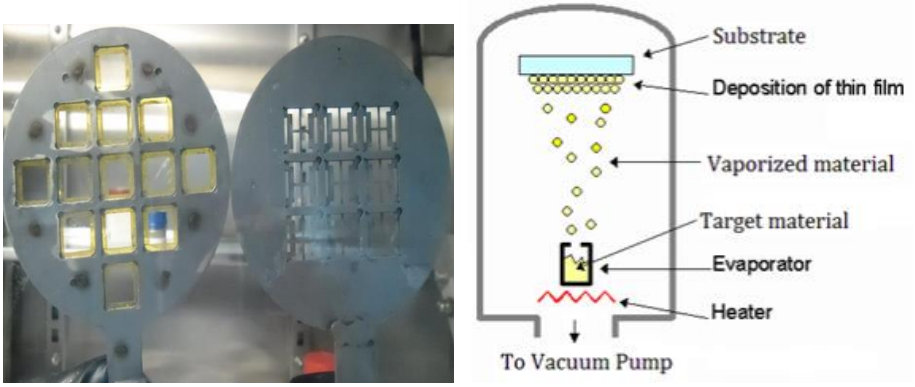


**Figura 2.25.-** Técnica de Spin Coating.

- **Evaporación al vacío con técnica de calentamiento por resistencia:** En esta técnica, el material a evaporar se calienta hasta la fusión dentro de un crisol que se calienta debido al paso de una corriente eléctrica. El material evaporado se condensa luego sobre el sustrato. Este proceso se realiza al alto vació con presiones de $10^{-6}$ torr. Se utilizan distintos tipos de mascarillas para determinar el área donde se desea se lleve a cabo la evaporación. evaporar. El CIO cuenta con una evaporadora, la cual consta de 4 sensores y 8 fuentes, donde se es posible evaporar desde compuestos orgánicos hasta inorgánicos. El proceso de evaporación puede monitorearse a través de una interfaz de usuario, el cual permite al usuario ingresar datos como el espesor final, la fuente de evaporación y la potencia de calentamiento necesaria. Dependiendo de los valores ingresados es el tiempo de evaporación necesaria, la cual puede tardar varios minutos e incluso horas. En la Figura 2.26 se muestran las mascarillas empleadas para el proceso de evaporación así como un esquema del funcionamiento de ésta.




**a)** **b)**

**Figura 28.26.-** Proceso de evaporación a) Mascarillas utilizadas b) Funcionamiento

# CAPITULO III.- DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

Como primer paso se cortan los sustratos flexibles los cuales pueden ser PET/ITO, Acetato o Mica para someterlos a un tratamiento de limpieza. Si sobre el sustrato no se presentan imperfecciones entonces éste es sometido a un tratamiento de plasma a 100W por 15 minutos para posteriormente depositar las películas finas de los compuestos que integran la celda solar o bien el OLED.

Si por alguna razón el sustrato no queda completamente limpio el proceso de limpieza debe de realizarse las veces necesarias, tal como se observa en el diagrama de la figura 3.1.

En el momento de la deposición del ánodo, si este no es transparente ni conductor se debe de realizar nuevamente el tratamiento de limpieza debido a que para que el dispositivo funcione correctamente el ánodo debe de ser lo suficientemente transparente para tener la capacidad de captar toda la luz solar en el caso de las celdas o para emitir correctamente el haz luminoso de un OLED.

En cuanto se consiga una película fina, transparente y conductora del ánodo se puede proceder en la deposición de las demás películas ya sea por medio de spin coatting o bien por evaporación.

Para la última capa que es el cátodo es necesario el proceso de evaporación para que el dispositivo sea completamente flexible. Los materiales que pueden ser utilizados como cátodo son el Aluminio, la Plata o Fields Metal.

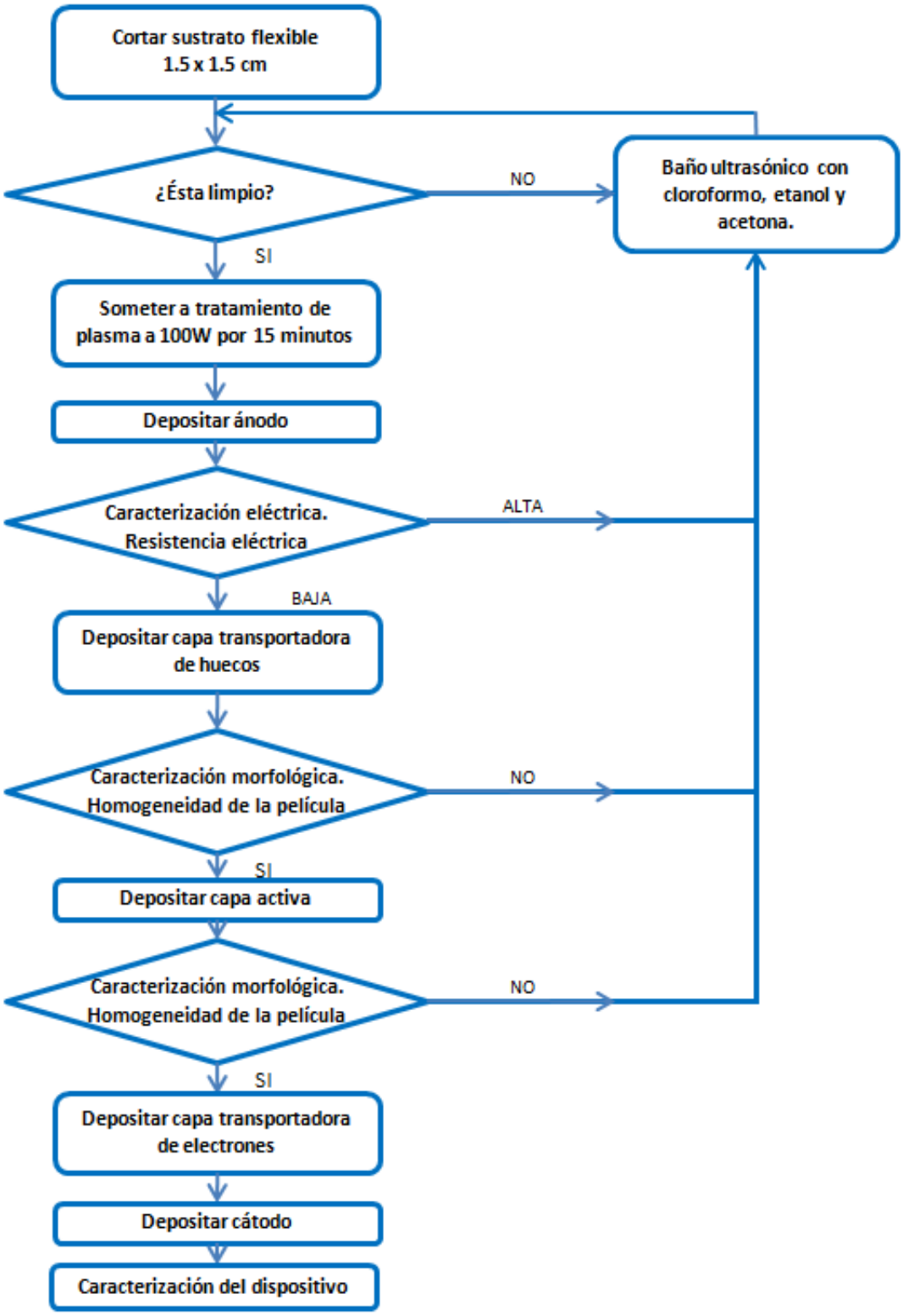



**Figura 3.1.-**Diagrama del proceso de fabricación de un dispositivo electrónico flexible.

## 3.1 Dispositivos sobre sustratos flexibles

Para fabricar dispositivos sobre sustratos flexibles la investigación se centró en determinar el mejor ánodo y cátodo ya que son las películas que pueden presentar alteración en sus propiedades eléctricas al flexionarse. En primer lugar se investigó el ánodo, donde se empleó ITO, nanoalambres de plata y PEDOT:PSS PH 1000. Posteriormente se analizó el cátodo, en este caso se empleó Fields Metal en bulto (depositado por goteo) y en película delgada (evaporado), así como plata depositada por evaporación.

Para ejemplificar que no existe alteración de las propiedades optoelectrónicas de los polímeros semiconductores se depositó una película de MEH-PPV y se mantiene la fluorescencia, tal como se muestra en la Figura 3.2.

**Figura 3.2.-** Exposición de mica flexionada con MEH-PPV a luz UV

### ITO como ánodo.

De acuerdo a la literatura, el ITO es el compuesto más utilizado para la fabricación de dispositivos electrónicos poliméricos debido a la buena conductividad que presenta; sin embargo para dispositivos flexibles cuenta con algunas desventajas ya que es un compuesto muy frágil, por lo que al flexionarse se crean pequeñas rupturas que incrementan su resistencia, proporcionando inestabilidad. Puede ser removido utilizando Zinc y Ácido Clorhídrico, para ello se utiliza una mascarilla con cinta capton, tal como se muestra en la Fig. 3.3, donde la parte central es utilizada para el depósito de las capas poliméricas y los extremos como cátodos.

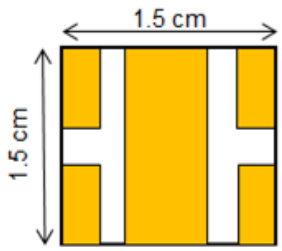



**Figura 3.39.-** Mascarilla realizada sobre sustrato flexible utilizando cinta capton

Para evitar el aumento de la resistencia del ITO al ser flexionado se evaporaron 10nm de diferentes metales (plata, aluminio y Fields Metal) para hacerlo más estable, donde se observó una disminución en su resistencia. A pesar de la baja resistencia en el ánodo, al momento de ser flexionado nuevamente incrementó la resistencia de éste.

Se utilizó un compuesto modificador de superficie denominado PEIE sobre el ITO para reducir la función trabajo de éste. El PEIE no se adhería correctamente sobre el sustrato, tal como se muestra en la Fig. 3.4. Esta película fue expuesta a un tratamiento de plasma y se disminuyó la velocidad de deposición de 6000 rpm a 4000 rpm.

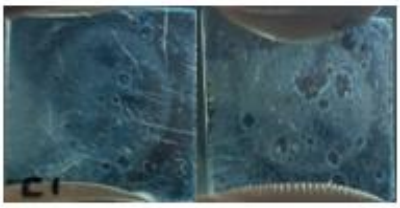


**Figura 3.4.-** Inhomogeneidad de PEIE en PET/ITO depositado a 6000 rpm

Sobre el ITO se colocó una película de PEDOT:PSS PH1000, el cual es más conductor. Se realizaron diversas pruebas, en algunas se le agregó una concentración de DMSO y de Ethylene Glycol (EG) para hacerlo aún más conductor. Las resistencias obtenidas del ITO fueron las deseadas pero se encontraba con el mismo problema al flexionar.

### Nanoalambres de Plata (Ag-NW)

Otra opción como ánodo para la fabricación de dispositivos flexibles son los nanoalambres de plata. Éstos han demostrado excelente estabilidad y gran conductividad; no obstante, las películas poseen morfologías irregulares. Se utilizó una gota de Ag-NW aplicada a un sustrato sin ITO, obteniendo películas delgadas, finas y conductoras. Por otro lado se realizó otra solución utilizando 20µl de Ag-NW con 250 µl de Metanol, realizando el mismo proceso.[13] En la Figura 3.5 se muestran los nanoalambres en sustrato de vidrio donde se pueden apreciar las conglomeraciones producidas por éstas.

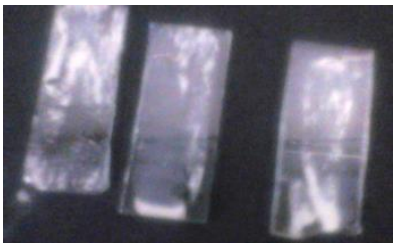


**Figura 3.5.-** Conglomeraciones de Ag-NW con etanol

Una solución de PEDOT:PSS fue preparada con diferentes concentraciones de Ag-NW. El proceso de depósito fue manual y por medio de spin coating a 3000 rpm, para ambos procesos se adhirió el PEDOT:PSS + Ag-NW, con películas finas pero sin conducción.

Se diluyeron 55µl de Etanol con 55µl de Ag-NW y se colocó directamente en mica y en PET/ITO con una capa de Oxido de Titanio con Plata (TiOX + Ag), obteniendo resistencias de 15 a 120Ω. En la figura 3.6 se observa un comparativo de la adhesión de los nanoalambres de plata en PET/ITO y en Mica. Se puede apreciar que en mica la película de nanoalambres es transparente y en las muestras de PET/ITO se observan pequeñas conglomeraciones, las cuales se encuentran marcadas con un círculo rojo, las cuales hacen que la película ya no sea homogénea.

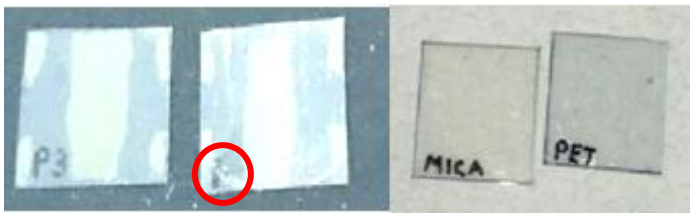



**Figura 3.6.-** Comparación de Ag-NW en PET/ITO con MICA

**PEDOT PH1000 como ánodo**

Se ha reportado que el PEDOT:PSS PH1000 se ha utilizado como sustituto de ITO; es decir, además de capa transportadora de huecos puede ser utilizado como ánodo debido a que posee mayor conductividad. Suele utilizarse junto con DMSO o bien con Ethylene Glycol (EG) ya que se encarga de separar el poliestireno (PSS parte aislante) del PEDOT(parte conductiva), haciéndolo aún más conductor.

Se prepararon diferentes mezclas de PEDOT:PSS PH1000 con DMSO, EG e Isopropanol (ISOP) utilizando diferentes concentraciones y sistemas co-solventes sobre sustratos como PET/ITO, mica y acetato.

La deposición del cátodo fue mediante dos métodos: goteado y por evaporación. Materiales como aluminio y plata fueron necesariamente evaporados, mientras que el Fields Metal puede ser depositado por ambos métodos. En caso de utilizar plata (Ag) como cátodo es necesario evaporar 70nm

## 3.2 Implementación

La metodología implementada en el proceso de fabricación de un OLED (en sustratos rígidos o flexibles) puede describirse a grandes rasgos de la siguiente manera, tal como se muestra en la Fig. 3.7.

1.- Limpieza de sustratos a través de baño sónico con etanol y cloroformo.
2.- Preparación de disolución, para OLEDs son 5mg de MEH-PPV y se disuelven en 1ml de clorobenceno. La disolución se mantiene en agitación a 85 °C por 12 h.
3.- Colocación de películas con spin coating en el orden: PEDOT/MEH-PPV/PFN.
4.- Deposito de Fields Metal como ánodo a 90°C en la parrilla
5.- Caracterización del OLED.

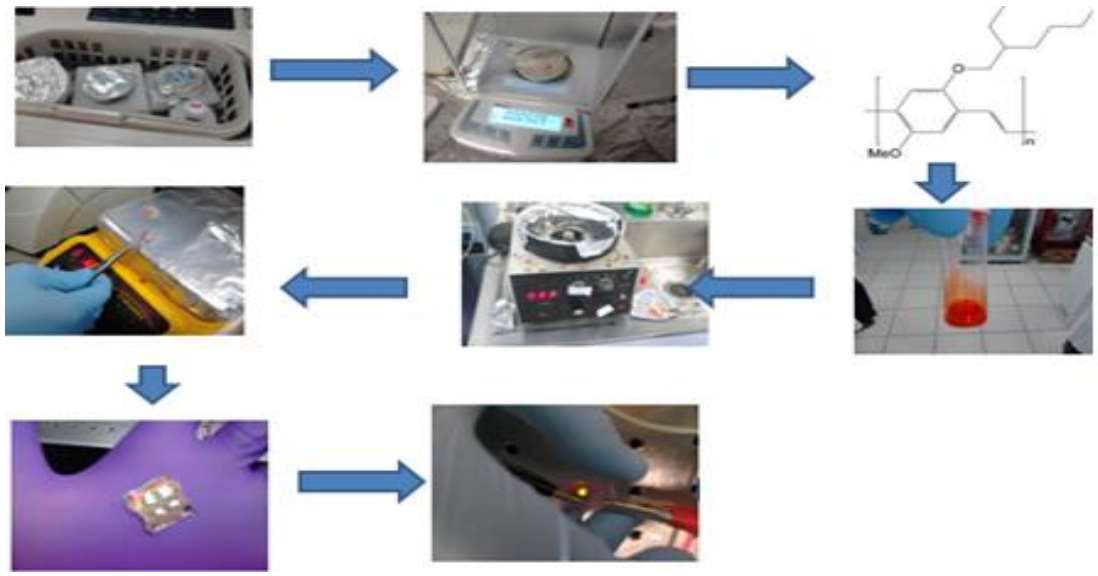


**Figura 3.7.-** Proceso de fabricación de un OLED

Todos los sustratos utilizados fueron sometidos a un tratamiento de plasma, realizando pruebas de 100W a 5, 10 y 15 minutos con el objetivo de activar la superficie; es decir, hacerla hidrofílica.

Al usar los nanoalambres de plata en sustratos flexibles se colocaron tiras de Fields Metal para hacer contacto con éstos. La Fig. 3.8 muestra el proceso de depósito de los nanoalambres.

**Figura 3.8.-** Procedimiento realizado para depósito de Ag-NW

Una vez depositados los Ag-NW se analizaron por medio de microscopía óptica, tal como se muestra en la Fig. 3.9; de lado izquierdo se aprecia una ampliación de la imagen en la zona marcada.

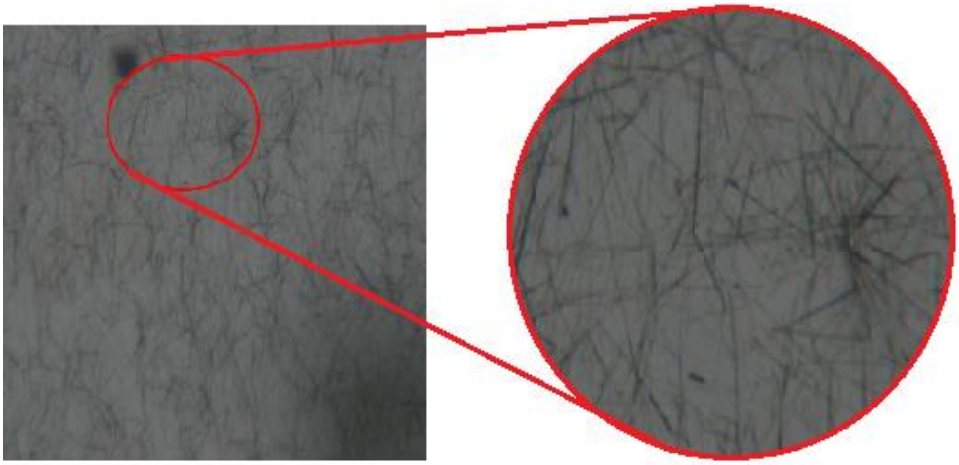


**Figura 3.910.-** Ag-NW observados con el microscopio óptico

Se colocaron dos capas de PEDOT:PSS a 2000 rpm por spin coating. Posteriormente se agregaron las capas restantes. Se utilizó Fields Metal en una prueba y aluminio evaporado en otra.

Para las pruebas utilizando PEDOT:PSS PH1000 como ánodo el proceso de implementación realizado para su deposición fue el siguiente:

1. Filtrar PEDOT:PSS PH1000
2. Agregar cantidad exacta de solventes (DMSO,EG,ISOP)
3. Dejar la solución en agitación sónica por 15 minutos.
4. Limpieza de sustratos 15 min en baño ultrasónico y 10 min en mufla.
5. Realizar tratamiento de plasma sobre sustratos a 100W por 15 minutos.
6. Depositar la solución a 1700 rpm por 60 segundos en el spinner.
7. Realizar un tratamiento térmico al sustrato a 120°C por 15 minutos.
8. Medir resistencia del sustrato con 1.5cm de distancia entre puntas.

En la tabla 3.1 se muestran las diferentes concentraciones de DMSO, EG e ISOP utilizadas para el PEDOT:PSS PH1000 para su deposición sobre el sustrato como sustituto de ITO.

**Tabla 3.1.-** Mediciones de resistencia y homogeneidad de PEDOT:PH1000.

| **PEDOT:PSS PH 1000 (ÁNODO+HTL)** | | | **MICA Ω** | **ACETATO Ω** | **PET/ITO Ω** |
|---|---|---|---|---|---|
| **DMSO** | **EG** | **ISOP** | | | |
| 5% | - | - | 778 | 900 | - |
| - | 6% | - | 20K | 840 | ≈145 |
| 5% | - | 50% | - | 14K | ≈105 |
| 5%<br>10% | - | 2.5% | - | 200 - 2.6K | ≈146 |
| 5%<br>10% | 2.5% | - | - | 400 - 9.6K | ≈187 |

Una vez analizadas las diferentes opciones de ánodo y cátodo flexibles se procedió a implementar OLEDS y celdas solares. En la Tabla 3.2 se esquematizan las diferentes estructuras implementadas.

**Tabla 3.2.-** Estructuras para celdas y OLEDS

| P | Sustrato | Ánodo | HTL | Capa de emisión | ETL | Cátodo | Dispositivo |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Vidrio/PET | ITO | PEDOT:PSS | MEH-PPV | PFN | FM | OLED |
| 2 | Vidrio | Ag-NW | | | | FM ó Ag | |
| 3 | Mica | | | | | Ag | |
| 4 | | Ag-NW 25nm FM | TPD | Alq3 | LiF | 100nm FM | |
| 5 | Vidrio | ITO | PEDOT:PSS | | - | Ca/Ag | |
| 6 | PET | ITO/PEIE | | | LiF | Ag | |
| 7 | Acetato | PEDOT:PSS PH1000: DMSO:ISOP | | MEH-PPV | PFN | Ag o FM | |
| 8 | | | | MEH-PPV:C61 | | FM | Celda |
| 9 | | | | P3HT:C71 | | Ag | |
| 10 | | | | | | FM | |

# CAPITULO IV.- RESULTADOS

## 4.1 OLEDS sobre sustrato rígido con ITO como ánodo

Cómo primer paso antes de la fabricación de dispositivos flexibles se fabricaron dispositivos sobre sustratos rígidos para probar cada uno de los materiales sugeridos como ánodo. El primer dispositivo fabricado es un OLED con la estructura vidrio/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/FM. En la Figura 4.1 se muestra una fotografía del OLED y la electroluminiscencia mientras que en la Figura 4.2 se muestra la curva I-V de los OLEDs. Puede observarse que se trata de una curva tipo diodo y que los dispositivos presentan voltaje de umbral de entre 2 y 3 volts. Estos voltajes son comparables con los que utilizan LEDs inorgánicos, aunque la intensidad de emisión es menor.

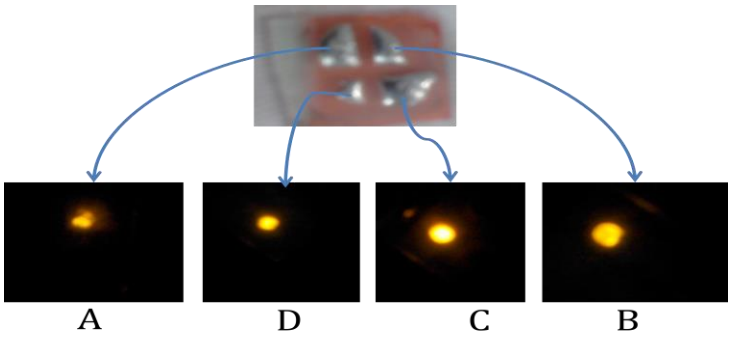



**Figura 4.1.-** Funcionamiento de OLED en oscuridad sobre sustrato rígido

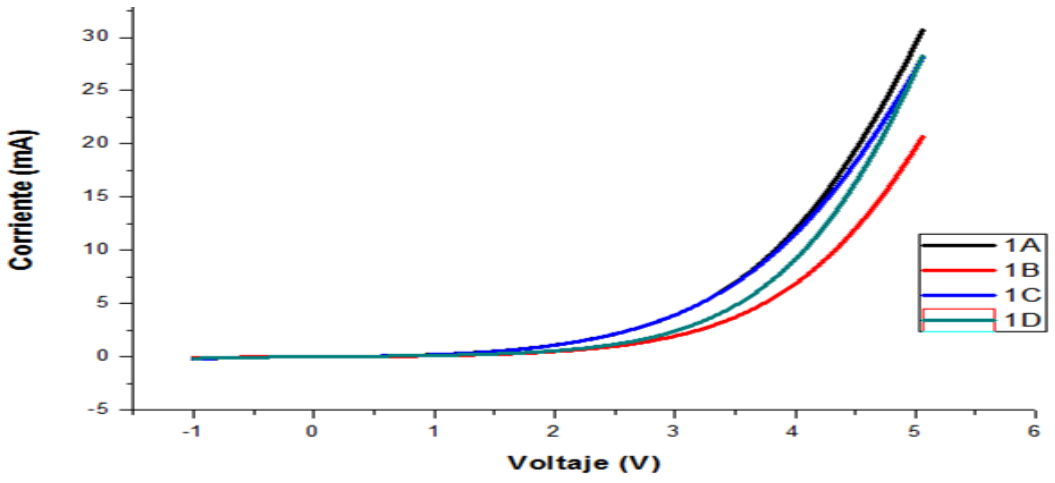



**Figura 4.2.-** Curva característica de cada OLED

## 4.2 OLED sobre PET con ITO como ánodo

Una vez establecida la metodología para la fabricación de OLEDs sobre sustrato rígido con ITO como ánodo, se fabricaron OLEDs con la misma estructura pero empleando PET como sustrato. El PET empleado tiene ya una película de ITO depositada. Desafortunadamente como se mencionó previamente la resistencia del ITO sobre PET es alta y al flexionarse aumenta aún más. Los dispositivos fabricados tienen la siguiente estructura PET/ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/PFN/FM, para que el dispositivo pueda ser flexible, el Fields metal se depositó por evaporación al vacío con un espesor de unos 100 nm. En la Figura 4.3 se muestra el OLED flexible así como su electroluminscencia.

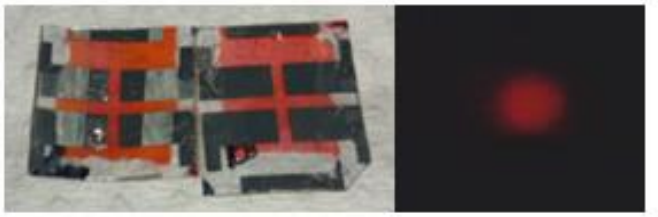
**a)** **b)** **c)**

**Figura 4.311.-** a) Oled flexionado, b) Oled en funcionamiento, c) Oled degradado

De los 8 OLEDS, uno encendió a los 6V, degradándose lentamente, los demás encendían en 10V pero se degradaron con mayor rapidez. Debido al proceso de degradación no fue posible obtener su curvas I-V. La degradación puede estar relacionada a la resistencia que presenta el ITO y que se incrementa al flexionarse. De igual forma en esta primera prueba sobre sustrato flexible, se observó que las películas no fueron del todo homogéneas, lo cual pudo influir en la degradación de los dispositivos.

En la segunda prueba se modificaron algunos parámetros en el depósito de las películas, con lo cual se obtuvo una mejor adhesión de cada película. En este caso los OLEDs fabricados encendían a partir de 4.4V; sin embargo, tenían el mismo problema de degradación. En la Figura 4.4 se muestran los OLEDs fabricados en una segunda prueba y la emisión del haz luminoso de uno de ellos, ya que los demás presentan la misma cantidad de energía a la misma longitud de onda. Es importante hacer notar que aunque los dispositivos no presentan un

tiempo de vida largo, su funcionamiento fue aceptable, pues es la primera vez que el grupo trabaja con este tipo de dispositivos.



**a)** **b)**

**Figura 4.412.-** a) Segunda prueba de OLED flexible b) Oled en funcionamiento

## 4.3 OLED sobre sustrato rígido con Ag-NW como ánodo

Debido al problema que presentaba la resistencia del ITO, se optó por usar Ag-NW que es una alternativa que ha sido reportada en artículos de investigación. Cómo se describió en el capítulo previo, fue posible obtener películas con este material que presentaban una baja resistencia y buena transparencia y con esto fue posible lograr fabricar OLEDs con la siguiente configuración vidrio/Ag-NW/PEDOT/MEH-PPV/PFN/Fields metal. En la tabla 4.1 se resumen los valores de resistencia que se obtienen con películas de Ag NW mezclados con otros materiales conductores.

**Tabla 4.1.-** Observaciones de pruebas realizads con Ag-NW

| P | Componentes | Observaciones |
|---|---|---|
| **P1** | Ag NW/ PFN | Segunda capa, perdió transparencia y resistencia alta. |
| **P2** | PEDOT/Ag NW | Se agregó capa de PEDOT con Ag NW, disminuyó su resistencia entre 100 - 200 Ω, se fabricó el OLED. |
| **P6** | Ag NW X 3 / PFN | Resistencia alta, al agregar otras capas disminuyó pero perdió transparencia, se agregó PFN y se obtuvieron resistencias entre 100 y 200 Ω. Al colocarlo en una mufla se incrementó la resistencia por encima de 300Ω |
| **P7** | Ag NW/ PFN | Resistencias de 400 Ω, al agregar PFN se obtuvieron resistencias debajo de 100 Ω con una película transparente de Ag-NW. |

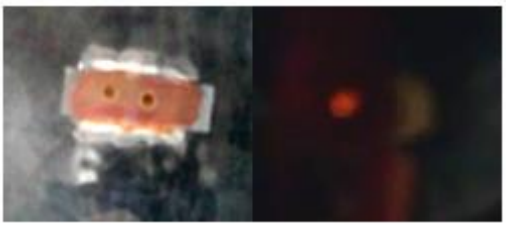
De las pruebas realizadas se hicieron OLEDS de P2 y P7, obteniendo resultados únicamente con P7, A pesar de los inconvenientes que presentan las películas de Ag-NW, fue posible fabricar un OLED sobre sustrato rígido. Para este dispositivo no se obtuvo la curva I-V de ya que se fabricó únicamente para encontrar la metodología aplicable a sustratos flexibles. En la figura 4.5 se observa el OLED fabricado utilizando Ag-NW como ánodo.

**a)** **b)**

**Figura 4.5.-** a) OLED en sustrato rígido utilizando Ag-NW como ánodo b) Oled en funcionamiento

## 4.4 Oled con sustrato flexible con Ag-NW como ánodo

Una vez comprobado el funcionamiento de los Ag-NW en sustrato rígido se realizó la fabricación del OLED en sustrato flexible (Fig. 4.6) En este caso a pesar de la buena conuductividad y transparencia de la película de Ag-NW, los OLEDs no presentan buena emisión ya que esta fue muy tenue y el dispositivo se degrado muy rápidamente, por ende no fue posible caracterizarlos eléctricamente. Este funcionamiento se cree que se debe a la inhomogeneidad de la película.

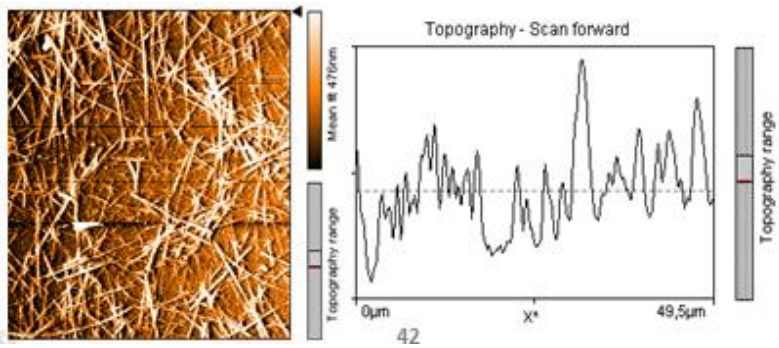


**a)** **b)**

**Figura 4.6.-** a) Primer OLED flexible utilizando Ag-NW como ánodo b)Oled en funcionamiento

Para elucidar el funcionamiento de los OLEDs y determinar si se debe a la homogeneidad de la película de Ag-NW, las películas se analizaron por AFM. En la figura 4.7 se aprecia que la película no es homogénea, ya que en varias partes

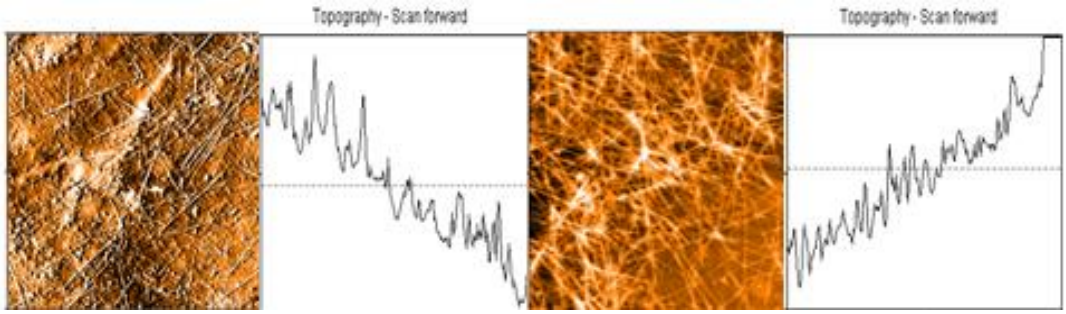
de la capa se observa una ausencia de Ag-NW o que no están conectados unos de otros. Además en el perfil de la topografía se observan alturas de más de 40 nm, esto puede dañar claramente el depósito de las películas subsecuentes en el dispositivo.




**a)** **b)**

**Figura 4.7.-** a) Morfología de capa de Ag-NW b) Inhomogeneidad de la película de AgNW

Se probaron diferentes concentraciones de Ag-NW con TiOx comprobando que las mejores relaciones son 2:1 y 2:1.5. Se realizaron pruebas por para observar la morfología de los Ag-NW en los sustratos de plástico (Fig. 4.8). En ellas se comprobó que las películas a pesar de que a simple vista son homogeneas, presentan una rugosidad muy grande y por este motivo los OLEDs fabricados con anterioridad se degradaban de forma instantánea o no funcionaban.



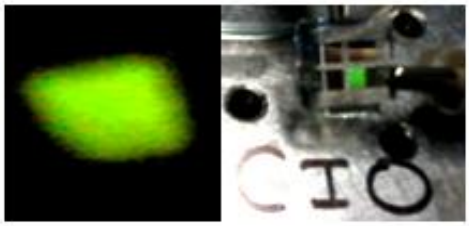

**a)** **b)**

**Figura 4.8.-** Morfología de Ag-NW a) con PEDOT:PSS, b) sin PEDOT:PSS

Se observa la morfología de los Ag-NW con y sin PEDOT:PSS, donde se puede comprobar que el PEDOT:PSS ayuda a homogenizar la película de Ag-NW; sin embargo, aún no es lo suficientemente homogénea para asegurar su funcionamiento, por lo que se descontinuó el experimento.

## 4.5 OLED sobre sustrato rígido con ITO como ánodo y capa activa evaporada

Adicionalmente al MEH-PPV como capa activa en OLEDs, se probó el compuesto Alq3 que es un compuesto altamente fluorescente. Este compuesto al ser de bajo peso molecular debe ser evaporado para obtener una película homogénea. La estructura del OLED es vidrio/ITO/PEDOT/Alq3/LiF/Ca/Ag. Los OLEDs funcionaron a más de 8V y su intensidad es alta ya que puede observarse aún con la iluminación del laboratorio encendida. La imagen del OLED a base de Alq3 se muestra en la Figura 4.9



**a)** **b)**

**Figura 4.913.-** OLED funcionando a) en completa oscuridad b) con luz encendida

## 4.6 OLED sobre sustrato flexible con ITO como ánodo y capa activa evaporada.

La estructura del OLED fue PET/ITO/PEIE/PEDOT:PSS/Alq3/LiF/Ag. Los OLEDs encendieron a partir de los 6V, mostrando mayor intensidad de brillo a partir de los 8V. La degradación ocurrió de forma rápida, lo cual impidió obtener la curva I-V característica de un OLED.

No se agregó capa de Calcio debido a que ésta degrada el dispositivo y, tomando en cuenta que el PET/ITO se degrada con cada flexión, el calcio afectaría aún más en el proceso de degradación. La capa de PEIE fue utilizada para obtener una mejor adhesión del PEDOT:PSS. La imagen de los OLEDs flexibles se presenta en la Figura 4.10.

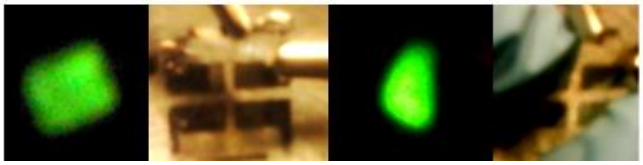


**Figura 4.10.-** Funcionamiento de OLED antes y después de ser flexionado

En la estructura donde se utiliza Ag como cátodo en lugar de Al los OLEDS encendieron a parir de 6v; la degradación fue más lenta pero no lo suficiente como para obtener las curvas características de cada uno, aún así el flexionarlo aumenta la degradación del dispositivo (Fig. 4.11) y no pudieron caracterizarse con la medición de la curva I-V.

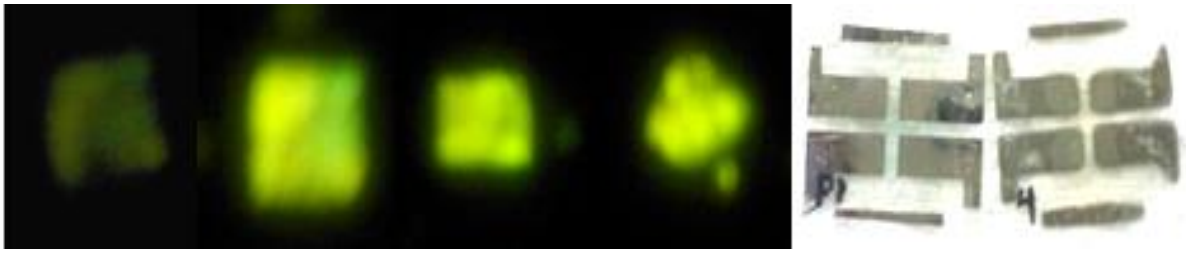


**Figura 4.11.-** OLED resultante y proceso de degradación desde que enciende

## 4.7 OLED sobre sustrato flexible con PEDOT PH 1000 como ánodo

En las primeras pruebas realizadas utilizando una mezcla de PEDOT PH 1000 y DMSO en diferentes sustratos tales como mica, acetato e incluso PET/ITO se observó que las películas depositadas presentan una mejor conductividad, sin embargo no se adhiere correctamente a los sustratos dejando una película no homogénea.

Por otro lado, PEDOT:PSS PH1000 + EG se adhiere correctamente pero no es tan buen conductor. Al revisar la resistencia de cada sustrato al ser flexionado se encontró que para la mica y el acetato la resistencia no varia.

Al utilizar sistemas co-solventes con EG e ISOP se observó una mejor adhesión sobre cada sustrato, dejando una película homogénea pero no completamente conductora, por lo que se realizaron pruebas a diferentes concentraciones hasta encontrar la mejor, la cual fue: PEDOT:PSS PH1000:5%DMSO:2.5%ISOP (Fig. 4.12).

Esta concentración cumple con las características deseadas (película homogénea y conductora), además de que presenta estabilidad al ser flexionada.

**Figura 4.12.-** PEDOT:PSS PH1000 +DMSO con EG e ISOP

Para las primeras pruebas del PEDOT:PSS PH1000 como ánodo se fabricó un OLED, teniendo como capa de emisión MEH-PPV y como cátodo Fields Metal depositados por goteo, estos dispositivos se muestran en la Figura 4.13.

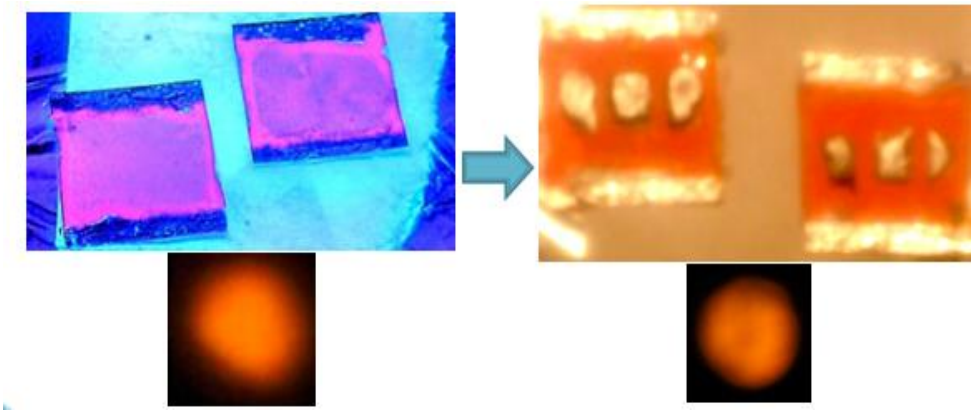


**Figura 4.13.-** ACETATO/PEDOT:PSS PH1000/MEH-PPV/PFN/FM

Una vez colocada la capa de emisión, los OLEDS fueron expuestos a luz UV para observar la capa de PEDOT, donde en el sustrato A la capa de PEDOT:PSS se encuentra homogénea (PEDOT:PSS PH1000:DMSO:EG) y en B no (PEDOT:PSS PH1000:DMSO:ISOP). De todas las pruebas con PEDOT:PSS PH1000 se encontró que la que mostró mejores resultados de homogeneidad y conductividad fue PEDOT:PSS PH1000 + 5%DMSO + 2.5% ISOP (Fig. 4.14).

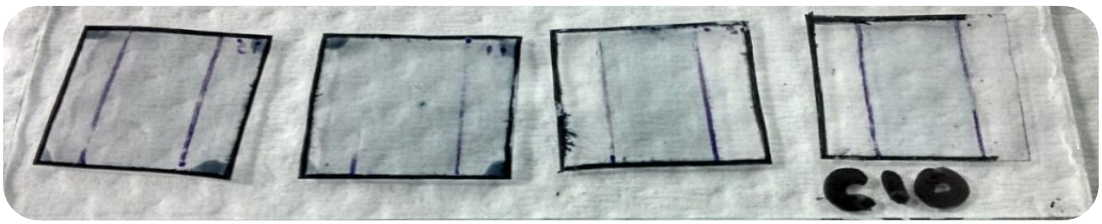


**Figura 4.14.-** Películas de PEDOT:PPS PH1000 sobre Acetato

## 4.8 Celda orgánica sobre sustrato flexible (OPV):

El trabajo realizado en OLEDs sirvió para establecer una metodología para la fabricación de celdas flexibles. De hecho en el caso de celdas no se realizaron experimentos sobre sustrato rígidos, ya que se tenía la suficiente experiencia en la fabricación de dispositivos y además se había analizado el funcionamiento de cada uno de los posibles materiales a emplear como ánodo. Debido a esto, se fabricaron celdas directamente sobre sustratos flexibles empleando ITO y PEDOT PH 1000 como ánodo.

### 4.8.1 Celda sobre sustrato flexible con ITO como ánodo

La estructura de la celda fabricada con ITO como ánodo fue PET/ITO/PEIE/PEDOT:PSS/MEH-PPV:C61/PFN/Fields metal. En la Figura 4.15 se presentan las gráficas I-V de la celda en oscuridad (línea C2bl) y se observa un comportamiento tipo diodo. Cuando la celda es expuesta a la lámpara que simula la radiación solar, se genera una baja fotocorriente (línea C2bo).

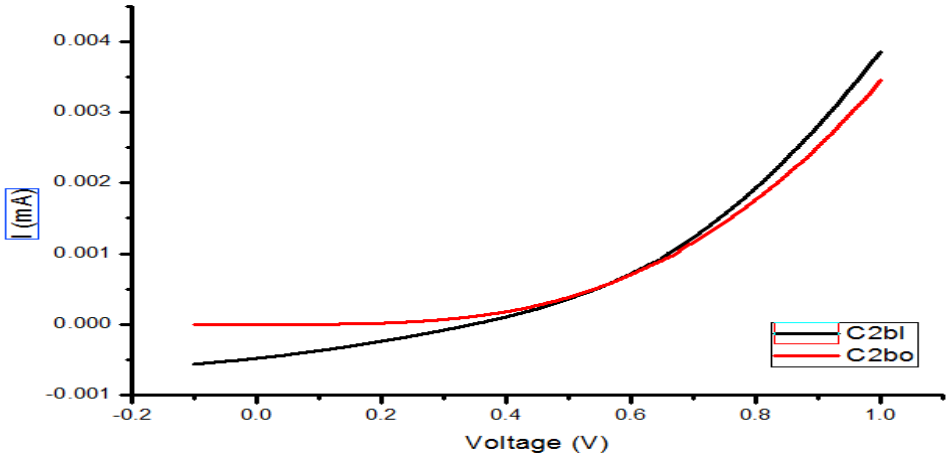



**Figura 4.1514.-** Comportamiento de C2b en oscuridad y con lámpara de halógeno

En la Figura 4.16, se muestra la curva J-V de la celda anterior, en este caso la corriente ha sido normalizada con respecto al área. Con esta curva puede calcularse la eficiencia de la celda que en este caso es muy pequeña. Este resultado se debe seguramente a los diversos problemas ya descritos acerca de la estabilidad del ITO. Por ello se optó por usar el PEDOT PH 1000 como ánodo.

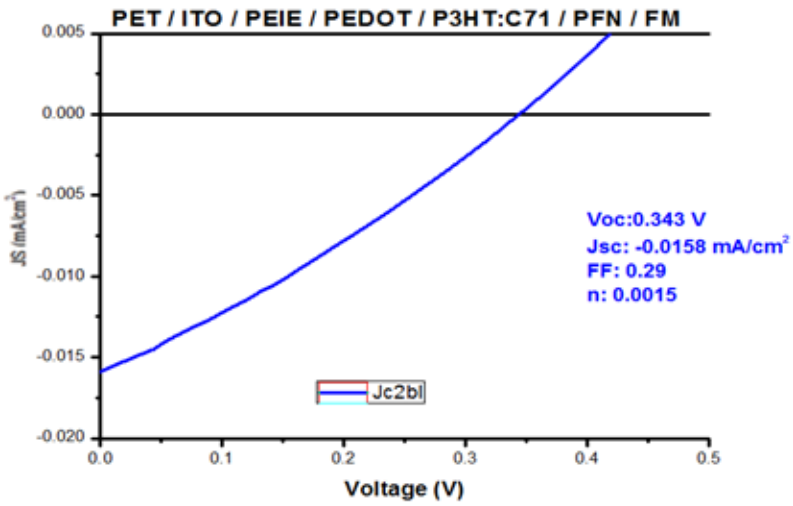



**Figura 4.16.-** Curva J-V de la celda sobre sustrato flexible con ITO como ánodo.

### 4.8.2 Celda sobre sustrato flexible con PEDOT PH 1000 como ánodo

Se llevo a cabo la fabricación de una celda con Fields Metal goteado como cátodo con la estructura PET/PEDOT PH 1000/P3HT:C71/FM. En la caracterización de la celda se utilizaron dos fuentes diferentes de iluminación, una lámpara de halógeno y una de Xenon con el propósito de comparar las mediciones de cada una.

En la Figura 4.17 se presentan las curvas J-V de las celdas, en este caso la eficiencia más alta alcanzada con la lámpara de halógeno fue de 0.57, con un voltaje de 415 mV y una densidad de corriente de 4.1 mA/cm$^2$.

Con la lámpara de Xenón los valores fueron menores y esto se debe a que los espectros de ambas lámparas son diferentes. Los valores de voltaje y corriente pueden ser ya comparables con una celda fabricada sobre sustrato rígido. En este caso como cátodo es Fields metal depositado por goteo la celda no es muy flexible.

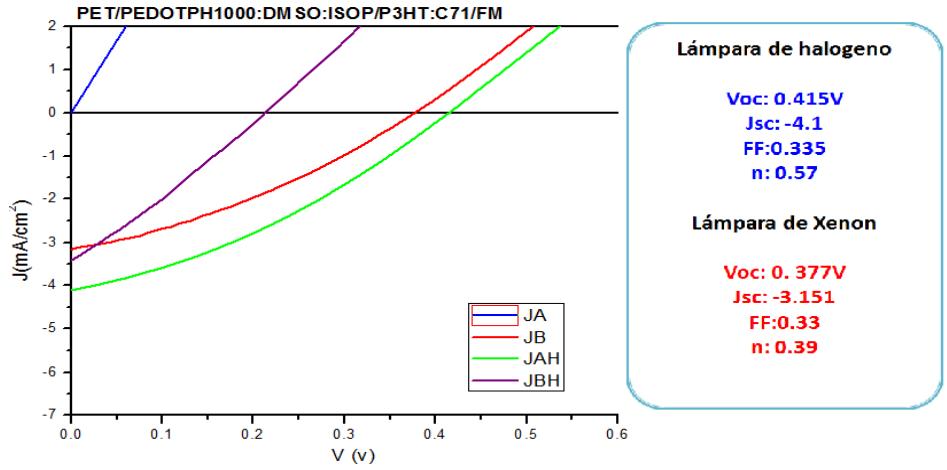



**Figura 4.17.-** Celda caracterizada con lámpara de halógeno y Xénon sin PFN.

En la celda anterior el cátodo no permitía una flexibilidad grande, por lo que se sustituyo por Fields metal evaporado (100 nm), las celdas así fabricadas son completamente flexibles y se muestran en la Figura 4.18. En la figura 4.19 se muestran las curvas J-V de las celdas y puede observarse que los valores de voltaje y corriente son menores, sin embargo, aún comparables con sustrato rígidos. En este caso se tiene un dispositivo completamente flexible y la funcionalidad de los dispositivos se mantiene aún al estar flexionados.

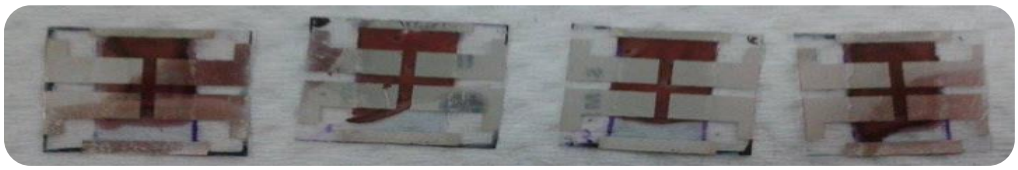


**Figura 4.18.-** Celdas flexibles con PEDOT:PSS PH1000 como ánodo

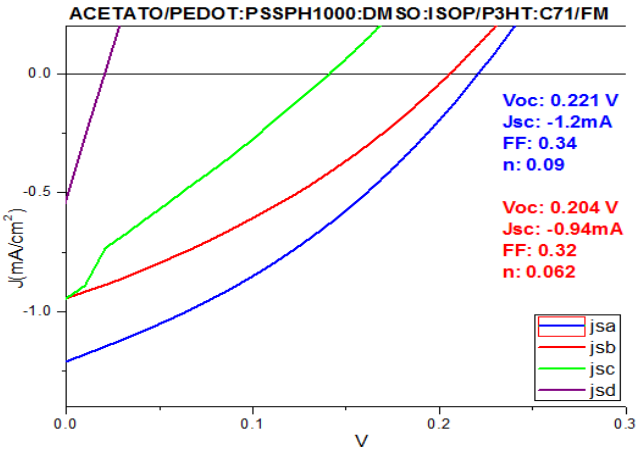



**Figura 4.19.-** Eficiencias y factor de llenado utilizando PEDOT:PSS PH1000

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El cátodo evaporado le permite mayor flexibilidad al dispositivo. Hasta el momento, de todos los cátodos probados, el que ha permitido mejor contacto ha sido la Plata (Ag). Por el momento se han obtenido buenos resultados con los OLEDs fabricados; sin embargo, aún no se ha encontrado la forma de disminuir la degradación de éstos al ser flexionados. Las estructuras funcionales en OLEDS son las que se llevaron a cabo para la fabricación de OPVs.

La primera celda flexible funcionó correctamente, sin embargo, parámetros como la corriente y el voltaje son bajos. Durante el proceso de evaporación es recomendable tener mucho cuidado y estar monitoreando valores de potencia, velocidad de evaporación y el grosor final de la película para no dañar la capa activa del dispositivo.

Los mejores resultados para ánodo ha sido utilizando PEDOT:PSS PH1000 en combinación con DMSO para mejorar la conductividad e Isopropanol para asegurar una mejor adhesión al sustrato. Se recomienda calentar la solución previamente baño ultrasónico por al menos 10 minutos.

De todos los sustratos utilizados el Acetato ha sido el mejor ya que proporciona mayor flexibilidad al dispositivo sin que aumente la resistencia y la degradación de este.

# COMPETENCIAS APLICADAS Y/O DESARROLLADAS

- Se adquirieron conocimientos y destrezas en el manejo de instrumentos y equipos de laboratorio.
- Síntesis de disoluciones.
- Aprendizaje acerca del funcionamiento y fabricación de la electrónica flexible.
- Conocimiento del uso de software nuevo.
- Aplicación de conocimientos de electrónica de semiconductores.
- Evaporación de compuestos orgánicos e inorgánicos para su uso en celdas orgánicas y OLEDs.
- Trabajo en equipo.
- Manipulación de diversos equipos de caracterización óptica.

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS


- **[1] Organic solar cells as a renewable energy source.** Oracio Barbosa-García, et al. Acta Universitaria, UAG Vol. 22, N. 5, 2012.
- **[2] Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes,** Liangbing Hu, et. al. AcsNano, VOL. 4 ▪ NO. 5 ▪ 2955–2963 ▪ 2010.
- **[3] Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells,** Yong Hyun Kim, et. al. Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 1076–1081.
- **[4] Energía sustentable: Celdas fotovoltaicas orgánicas.** José Luis Maldonado Rivera. Centro de Investigaciones en Óptica A.C., A.P. 1-948, León, Gto. México.
- **[5] Fundamentos de la Tecnología OLED.** Pedro Chamorro Posada, et. al. Universidad de Valladolid, España.
- **[6] Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film.** Liu and Yu, Nanoscale Research Letters, 2011, 6:75.
- **[7] Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: Extremely high DC to optical conductivity ratios.** Philip E Lyons, et. al. ACS nano.
- **[8] Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes,** Michael Vosgueritchian, et. al. Adv. Funct. Mater. 2012, 22, 421–428.
- **[9] Estudio del efecto de capas transportadoras de huecos en la e_ciencia de un OLED.** Jairo Alonso Segura Bermúdez, Trabajo de Tesis, Colombia, 2013.
- **[10] Organic Semiconductor Laser Materials.** Chihaya Adachi, Hajime Nakanotani, Material Matters 2009, 4.3, 74.
- **[11] Electronic structure and energy level alignment of Alq3/Al2O3/Al and Alq3/Al interfaces studied by ultraviolet photoemission spectroscopy.** K.L. Wang, et al. Elsevier Science, 2000.
- **[12] Formación de películas langmuir-blodgett de derivados de fulereno c60 y polímeros π-conjugados para potenciales aplicaciones en celdas fotovoltaicas.** Violeta Álvarez Venicio, Trabajo de Tesis, UNAM, México, 2013
- **[13] Solution-Processed Flexible Polymer Solar Cells with Silver Nanowire Electrodes,** Liqiang Yang, et. al. Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 4075–4084.