

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

Se elaboraron celdas *OPVs* y *OLEDs* con materiales orgánicos como el polímero *MEH-PPV*, el colector de huecos *PEDOT:PSS* y el *fullereno PC₇₁BM*, depositados por centrifugación (técnica de Spin-Coating). Cuidando que las películas que constituyen la estructura de las celdas *OPVs* y *OLEDs* sean homogéneas para el buen funcionamiento de estos dispositivos, se ha logrado obtener eficiencias de 2.68 % lo cual representa un gran avance en el tema de las celdas *OPVs*. Al mismo tiempo se siguen investigando nuevos materiales orgánicos que ayuden a incrementar la eficiencia y el tiempo de vida útil.

1.1 CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA DONDE SE TRABAJÓ

El Centro de Investigaciones en Optica A.C. se define como Centro Público de Investigación, con la misión de llevar a cabo investigación básica y aplicada en Optica, la formación de recursos humanos de alto nivel en el este mismo campo del conocimiento, así como al fomento de la cultura científica en la sociedad, con la misión además de 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 en nuestro país. El trabajo de investigación del GPOM, Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia, 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.



Figura 1.2. Cámara controlada en atmósfera de nitrógeno para fabricación de dispositivos orgánicos.

En conjunto con el centro de investigaciones en óptica (CIO) e investigadores del Grupo de propiedades ópticas de la materia (GPOM), se trabaja elaborando *OLEDs* y celdas *OPVs*. El laboratorio cuenta con instalaciones de última tecnología a si como equipo especializado para la fabricación de dichos dispositivos figura 1.2.

Los laboratorios de Materiales y Espectroscopia cuentan con los siguientes equipos

.Fuentes de luz:

- Tunable OPO Laser System (220 nm- 2000 nm).
- Millennia Nd:YVO Laser (532 nm) CW.
- Ti: Sapphire Laser (650 nm – 980 nm) CW, Power 1W
- Ti: Sapphire Laser (730 nm – 850 nm), 80 MHz, fs regime.
- Nd:YAG Laser (1064 nm, 532 nm & 355 nm) Pulsed (10 ns), Energy 1.5 J (1064 nm), 700 mJ (532 nm), 450 mJ (355 nm).

- Nitrogen laser (337 nm) Pulsed (0-30 Hz, 4 ns), Energy 300 μ J.
- Xenon Arc Lamp CW, 150 W.
- Semiconductor laser at 375 nm, 9 mW energy.

Otros instrumentos:

- Spectrophotometer UV-VIS-NIR.
- Spectrometer (500 mm focal distance, UV-VIS-NIR).
- Oscilloscope (500 MHz Bandwidth, 2 Channels).
- PMT Detectors (UV-VIS-NIR).
- Photodiodes. Viewer UV, VIS, IR.
- ICCD, 280-950nm with 5 ns.
- Lock-in Amplifier,
- Rotary Evaporator.
- Photon Counter.
- Potenciostat - Galvanostat
- Thin-Film Measurement System.
- Atomic Force Microscope (AFM).

- Vacuum Deposition System + Glove Boxes

En el laboratorio de materiales se trabaja con materiales orgánicos además de proyectos relacionados al comportamiento electro-óptico de la materia, es en este laboratorio donde se realiza todo el proceso de elaboración de las celdas *OPVs* y *OLEDs*.

En el laboratorio de espectroscopia está equipado con lo último en tecnología además de ser el único laboratorio del país en el que se realizan dispositivos orgánicos en atmósfera controlada de nitrógeno con se realiza la caracterización de las celdas *OPVs* y *OLEDs*.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La necesidad de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas (tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar). La búsqueda de estas fuentes alternas es uno de los más importantes retos que actualmente la humanidad enfrenta.

Desde inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5 % de la energía del sol produciendo solo 5 mW de potencia eléctrica. Estas celdas solares inorgánicas han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayor al 20 %. No obstante, la tecnología PV basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo; además, dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes como el CO₂. Una alternativa para abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es el uso de

semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos, ha existido un notable esfuerzo para que estos materiales puedan emular el comportamiento de dispositivos basados en sustancias inorgánicas. Ejemplos de estos dispositivos son las celdas solares, los transistores de efecto de campo (*FETs*) y los diodos emisores de luz (*LEDs*).

1.3 JUSTIFICACIÓN

Debido a la necesidad de nuevas fuentes de energía renovables se propone la elaboración de celdas *OPVs* (celdas orgánicas fotovoltaicas).

Los semiconductores orgánicos son materiales plásticos que pueden conducir electricidad bajo ciertas condiciones y (o además) emitir y absorber luz. Presentan diversas propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas que los hacen sumamente atractivos para una gran variedad de dispositivos tales como diodos emisores de luz (*LEDs*) y dispositivos fotónicos.

Entre las ventajas de las celdas orgánicas fotovoltaicas (celdas *OPVs*) se incluyen: condiciones de manufactura menos especializadas en comparación con su contraparte inorgánica, así como los bien conocidos métodos de deposición de películas delgadas por la industria plástica, posibilitando sus aplicaciones a una escala mayor de una forma más simple.

1.4 OBJETIVO

Elaborar y caracterizar dispositivos orgánicos rentables y de alta eficiencia además de maximizar el tiempo de vida útil mejorando los métodos de fabricación, expandiendo nuevas fuentes alternas de energía.

1.5 ALCANCES Y LIMITACIONES

Se tenía reportado 2.2% de eficiencia en celdas *OPVs* con el *Polímero P3HT*, hasta ahora se ha logrado obtener 2.68 % de eficiencia en celdas de *MEH-PPV* mejorando las técnicas de deposición, además de someterlas a tratamiento térmico. Agregar el *TiOx* después de la capa activa ayuda a tener un mejor contacto en el cátodo y evitar que la capa activa se dañe (figura 1.3)

Se elaboraron celdas *OPVs* y *OLEDs* con electrodos de aluminio evaporado dentro de la cámara de atmósfera inerte de nitrógeno, se logro un mejor contacto entre la película activa y el cátodo.

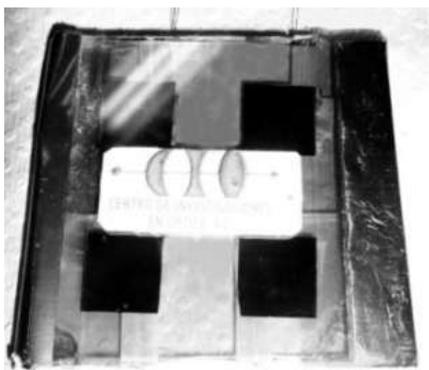


Figura 1.3. Panel de Celdas *OPVs* con electrodos de aluminio evaporado en nitrógeno.

Mejorando la deposición de películas orgánicas y la evaporación del aluminio como electrodo, además de hacer todo el proceso de elaboración y encapsulamiento de celdas *OPVs* en atmósfera controlada se elaboraron paneles de 4cm² de área que hacen funcionar un motor de 200 mV- 7 mA.

Usualmente no será posible alimentar directamente a algún dispositivo con la sola conversión solar. Por ejemplo, las pequeñas lamparillas de decoración en jardines no se encienden directamente con la conversión fotovoltaica, sino que durante el día esta energía eléctrica está siendo almacenada en una pequeña batería recargable. Bastaría tener una celda solar orgánica con baja eficiencia de

conversión (*i.e.* 5 %) y un buen sistema de almacenaje para que esta conversión fotovoltaica de energía eléctrica pudiera ser de utilidad para ciertos usos.

Actualmente, el tiempo de vida de las celdas solares orgánicas de *MEH-PPV* producidas en los laboratorios es de semanas a meses, aproximándose cada vez más al año, uno de los retos a los que se enfrenta esta tecnología es a llegar a tener una alta eficiencia y mayor tiempo de vida.

CAPITULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO

Como ya sabemos las celdas *OPVs* funcionan gracias al comportamiento electro-óptico que presentan los materiales orgánicos.

Un compuesto orgánico es aquél que está formado principalmente por átomos de *carbono* (C) e *hidrógeno* (H). Estos compuestos pueden también contener átomos de *nitrógeno* (N), *oxígeno* (O), *azufre* (S), entre otros; los átomos de carbono se unen por enlaces covalentes que pueden ser de dos diferentes tipos, *sigma* (σ) y *pi* (π). Los primeros son enlaces sencillos, es decir, solo intervienen un par de electrones, mientras que en los enlaces *pi* pueden existir un enlace doble o uno triple; ambos enlaces (σ y π) presentan diferentes propiedades tanto estructurales como electrónicas. Un ejemplo se encuentra en la deslocalización de los electrones en la estructura conjugada y que confiere al compuesto propiedades opto-electrónicas muy interesantes. Los compuestos que poseen únicamente enlaces *sigma* son por lo general incoloros, mientras los que tienen enlaces *pi* son usualmente coloridos (figura 2). Cuando además los dobles enlaces se encuentran conjugados, es decir, existe una sucesión entre un enlace sencillo y uno doble, los compuestos son muy coloridos (como es el caso de muchos productos naturales). Un ejemplo es el licopeno, responsable del color rojo del jitomate, que presenta 11 dobles enlaces π conjugados. Los compuestos que contienen enlaces *pi* conjugados pueden ser de bajo peso molecular (o polímeros) y muestran propiedades de gran interés en el área de los materiales fotónicos. El diseño y síntesis de estos materiales se realiza en laboratorios de química.



Figura 2. Estructura química general de moléculas dipolares orgánicas conjugadas.

La conversión de energía solar en energía química es uno de los procesos fundamentales para el origen y la permanencia de la vida en este planeta; en este proceso ciertas moléculas como las proteínas y las porfirinas han jugado un papel importante. Las porfirinas son una familia de sustancias de origen orgánico que están formadas por 4 anillos aromáticos de cinco miembros que contienen nitrógeno (anillo de pirrol). En particular, la clorofila (una porfirina) atrapa la luz solar para sintetizar moléculas que almacenan la energía química para ser distribuida en los diferentes procesos biológicos. En simultáneo, se han explorado diferentes estrategias como el diseño racional de nuevos péptidos (conjunto de aminoácidos). Los péptidos son portadores de electrones, con estructura similar a la de las proteínas nativas, capaces de realizar esta función dentro de los seres vivos. Por otra parte, moléculas de este tipo permiten el control morfológico de los ensamblajes de óxidos metálicos usados en opto electrónica como *óxidos de zinc* y de titanio entre otras funciones, ayudan a mejorar el contacto con los electrodos e incrementar la colección de cargas eléctricas. Ejemplo de lo anterior es la producción de redes de nanoespirales de *óxido de titanio* (TiO_2) en el diseño de celdas *OPVs*, usando dipéptidos estructurados como molde de la estructura tridimensional, lo que produce nanoestructuras de TiO_2 de características altamente homogéneas a lo largo de la superficie. Lo de homogéneas significa, por ejemplo, que mejoran el contacto con los electrodos al disminuir las irregularidades a nivel nanométrico. En una aproximación más cercana a lo observado en los sistemas de captura de energía solar naturales, se han usado péptidos capaces de unir porfirinas para producir nanoestructuras que pueden ser usadas como antenas colectoras en el diseño de nuevas celdas solares. No obstante, la limitante más importante para el uso de péptidos o proteínas como portadores de electrones es el daño que reciben por la exposición continua a la radiación. Por fortuna, esta aparente limitante genera un amplio campo de investigación en el uso de aminoácidos y péptidos no naturales que ha sido poco explorado.

Una de las ventajas que tienen los compuestos orgánicos es la versatilidad con la que se pueden realizar modificaciones estructurales que permiten modular las propiedades deseadas. Lo anterior posibilita, por ejemplo, de una manera relativamente fácil y rápida la fabricación de películas de estado sólido con grosores comparables al de un cabello humano (películas gruesas), o bien, cerca de mil veces más delgadas (películas delgadas) figura 2.1.

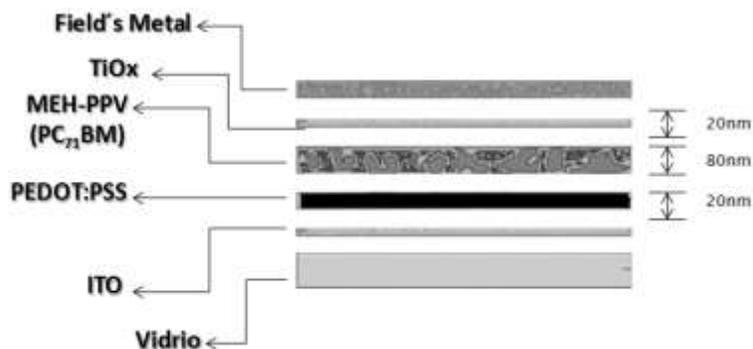


Figura 2.1. Estructura de Celda OPV y OLED.

Las películas se pueden depositar a temperatura ambiente sobre una gran variedad de sustratos, lo cual es fundamental para la fabricación de los dispositivos fotónicos y optoelectrónicos plásticos como los OLEDs y las celdas OPVs. Una de las técnicas más simples, fáciles y económicas de fabricar películas conteniendo distintas moléculas y polímeros es la de centrifugación.

2.1 MÉTODO SOL-GEL

El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y poli cristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido

(sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual [9]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 2.2.

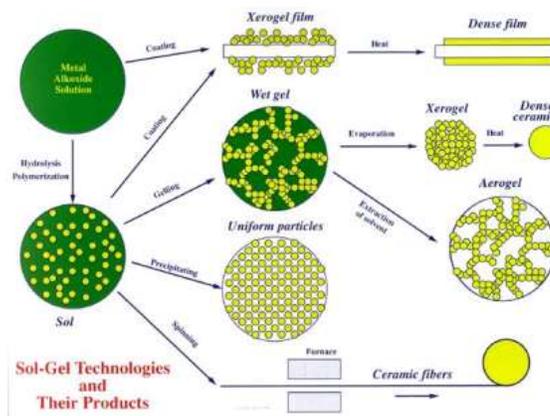


Figura 2.2. Proceso SOL-GEL

Aunque el proceso sol-gel no es nuevo, todavía se desconocen la totalidad de los mecanismos involucrados, los cuales influyen en la estructura y propiedades de los materiales [9]. No obstante, se han realizado importantes avances en aplicaciones del sol-gel [10], tales como materiales para óptica no lineal, donde se desarrollan nuevos compuestos basados en polímeros no lineales y combinaciones de óxidos. También es posible incorporar colorantes orgánicos en matrices de sol-gel. Se pueden obtener nuevos materiales amorfos y poli cristalinos que no pueden fabricar fácilmente por otros medios, tales como combinaciones de TiO_2-SiO_2 , $V_2O_5-SiO_2$, etc. A estos materiales se les pueden

adicionar iones de tierras raras para aplicaciones en comunicaciones, láseres, sensores, desplegados, etc.

2.2 MÉTODO DE 4 PUNTAS O MÉTODO DE KELVIN

La determinación de la resistividad o conductividad de una muestra es de gran utilidad en muchos experimentos. Generalmente estamos interesados en investigar como varia la conductividad en función de algún otro parámetro, por ejemplo la temperatura, la frecuencia, etc. Para medir una resistencia de valores intermedio (entre unas decenas de Ohms (Ω) a unos pocos $M\Omega$, tal vez lo más simple es usar un multímetro (Ohmetro) y conectar como se indica en la figura 2.3.

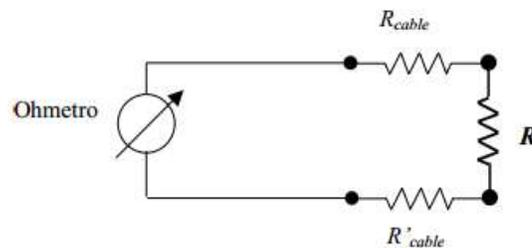


Figura 2.3. Estructura del método 4 puntas o método de kelvin.

La resistencia de interés es R , pero lo que mide el Ohmetro es la suma de: $R + R'_{cable} + R_{cable} \approx R$ solo si $R \gg R'_{cable} + R_{cable}$. Desde luego, esta situación sólo se da en los casos más simples. En general para medir una resistencia, será necesario tener en cuenta tanto las resistencias de los cables como los potenciales de contacto que pueden estar presentes al poner en contacto dos metales distintos. Estos potenciales de contactos son comunes en las uniones. Este método de medición de resistencia se denomina método a dos puntas.

MEH-PPV Poli [2-metoxi-5-(etil-hexiloxi) - (p-fenilenvinileno)]MEH-PPV: Es un polímero semiconductor de tipo p (donador de electrones) se emplea junto con el *fullereno PCBM* (figura 2.4) para formar la capa activa en una celda solar, ha sido

ampliamente empleado en la fabricación de dispositivos emisores de luz (*OLEDs*) y celdas fotovoltaicas. La capa activa se deposita por centrifugación con velocidades entre 800 y 1000 rpm con lo que se forma una película delgada con espesor de entre 80 a 120 nm.

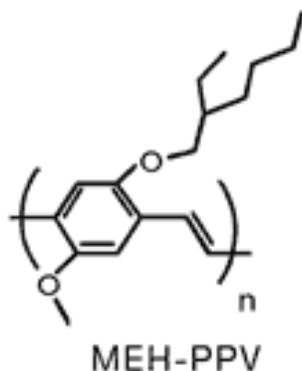


Figura 2.4. Estructura Química del MEH-PPV

El *MEH-PPV* absorbe cerca de los 500 nanómetros del espectro de absorción, en comparación de otros polímeros, este ofrece buenas eficiencias a las *OPVs* y *OLEDs* en la fig. 2.5 se puede observar el espectro de absorción de MEH:PPV en solución y película.

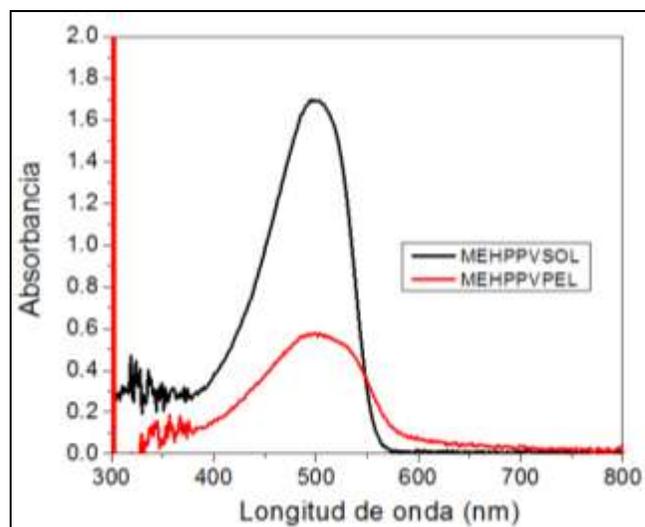


Figura 2.5. Espectro de absorción del polímero *MEH-PPV*. En disolución presenta mayor absorción comparada con la película de 80 nm de espesor.

PEDOT:PSS Poli-etilendioxitiofeno:poliestireno sulfonado

Es un copolímero formado por dos monómeros. Uno de los componentes del polímero es el “poli estireno sulfonado de sodio” este polímero lleva una carga negativa. El otro monómero es un tiofeno el cual es un compuesto conjugado con una carga positiva. El *PEDOT:PSS* se emplea como conductor de huecos. Para formar películas de este polímero se usa el método de centrifugación (spin-coating). Normalmente se deposita a una velocidad de 5000 rpm, con lo que puede formarse una película de entre 25 – 30 nm ver figura 2.6.

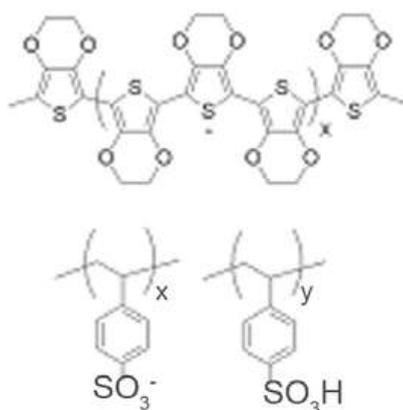


Figura 2.6. Estructura Química del *PEDOT:PSS*

PC 61 BM [6,6]-fenil-C61-butírico

Es un semiconductor orgánico de tipo n (aceptor de electrones). Junto con el polímero electrodonador se emplea para formar la capa activa en una celda solar. Adicionalmente en el Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia se ha trabajado con otro derivado de fullereno, el *fullereno PC71BM* que se ha reportado como un mejor compuesto electrodonor en celdas OPVs. En la figura 6 se muestra la estructura química del *fullereno PC61BM*. Normalmente se deposita a una velocidad de 5000 rpm, con lo que puede formarse una película de entre 25 – 30 nm ver figura 2.7.



Figura 2.7. Estructura Química del *fullereno* $PC_{61}BM$

2.3 CELDAS SOLARES OPVs

Las celdas *OPVs* son dispositivos basados en la combinación de compuestos orgánicos tales como polímeros semiconductores, moléculas de bajo peso molecular y/o algunos derivados de *fullerenos* (C_{60}). Estos compuestos deben conjuntar dos funciones básicas; La fotogeneración de carga eléctrica y el transporte de las mismas a través de una unión p-n muy similar a las mostradas por las de origen inorgánico ver figura 2.8.

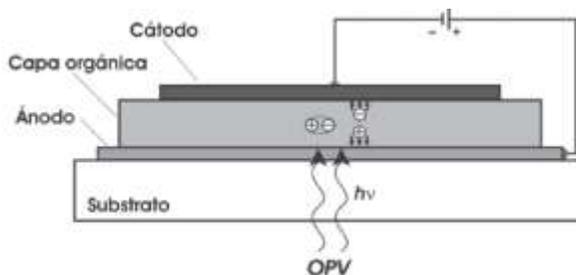


Figura 2.8. Esquema de una Celda *OPV*.

La combinación de polímeros orgánicos y fullerenos completan la combinación del tipo p-n, donde el polímero rico en electrones y con un *gap* (diferencia de energías entre los niveles *HOMO* y *LUMO*) relativamente pequeño es excitado por la absorción de fotones y transfiere los electrones hacia el otro componente. Los

polímeros funcionan como materiales del tipo **p** conductores de huecos y, de forma general, el fullereno tiene el carácter del tipo **n** aceptor y conductor de electrones. Las combinaciones de estos materiales dan origen principalmente a dos tipos de arquitecturas las cuales son conocidas como “heterounión de bicapas” y “heterounión de volumen”. En la primera, los materiales son depositados en forma de capas secuenciales, una encima de la otra entre los dos electrodos. En la segunda, una mezcla (de volumen) de donador y aceptor es depositada entre los dos electrodos favoreciendo en gran medida el contacto entre estos dos materiales, y con ello la formación de los excitones y fotogeneración de carga.

Las celdas *OPVs* presentan actualmente una eficiencia de alrededor de 9 %, mientras que las celdas *DSSC* tienen una eficacia típica de 11 %; por su parte, la eficiencia de dispositivos inorgánicos (cristalinos) es arriba del 20 %. Estas dos estructuras de celdas orgánicas son las más ampliamente estudiadas y, de las dos, la más prometedora es la basada en películas delgadas amorfas de estado sólido (celdas *OPVs*) (las *DSSC* son ‘celdas húmedas’ y tienen importantes limitaciones tecnológicas). En vista de lo anterior, este artículo se referirá preferentemente a las celdas *OPVs*.

La eficiencia de conversión eléctrica (η) de la tecnología orgánica fotovoltaica ($\eta = 5-7\%$ [11]), no se compara actualmente con la eficiencia de los dispositivos inorgánicos (igual o mayor al 24.7% [12]), por otra parte la mayoría de los materiales orgánicos absorben fuertemente la radiación UV, que degrada las celdas bajo la luz solar directa. Sin embargo, un rápido crecimiento en la eficiencia de conversión ha sido desarrollado en los últimos años logrando eficiencias de las celdas *OPVs* a partir del 0.001% en 1975, hasta un 1% en 1986, en el 2006 un 5.5% [13] y más recientemente (en el 2009) se han reportado celdas que alcanzan una eficiencia del 6.4% [14], sugiriendo que el trabajo en esta área aumenta el rendimiento total y el tiempo de vida de las celdas *OPV's* para competir con la tecnología inorgánica.

Actualmente, el tiempo de vida de las celdas solares orgánicas producidas en los laboratorios es de semanas a meses, aproximándose cada vez más al año (compárese esta duración con la de materiales inorgánicos que es de 15-20 años). Es muy recomendable, ante esto, tener acumuladores eléctricos para el almacenaje de esta energía eléctrica foto-generada, ya que, aun y cuando se llegara a tener una alta eficiencia, usualmente no será posible alimentar directamente a algún dispositivo con la sola conversión solar. Por ejemplo, las pequeñas lamparillas de decoración en jardines no se encienden directamente con la conversión fotovoltaica, sino que durante el día esta energía eléctrica está siendo almacenada en una pequeña batería recargable. Bastaría tener una celda solar orgánica con baja eficiencia de conversión (*i.e.* 5 %) y un buen sistema de almacenaje para que esta conversión fotovoltaica de energía eléctrica pudiera ser de utilidad para ciertos usos.

CAPITULO III: DESARROLLO DEL PROYECTO

Se realizaron experimentos con *PEDOT:PSS* para mejorar eficiencias en las celdas *OPVs* y *OLEDs*. Profundizando en disoluciones sobre diferentes solventes como H_2O , Acetona, Alcohol etílico. También se realizaron experimento dopando el *PEDOT:PSS* con nano alambres de plata con la finalidad de mejorar el rendimiento; además, se realizaron experimentos con *PEDOT:PSS* para mejorar eficiencias en las celdas *OPV's* y *OLED's*.

Figura 3. muestra una imagen de nano alambres de Plata, H_2O y *PEDOT:PSS*, tomada con el microscopio de fuerza atómica, en la cual se observa la homogeneidad con la que se logra la capa conductiva, gracias a la unión de los alambres.

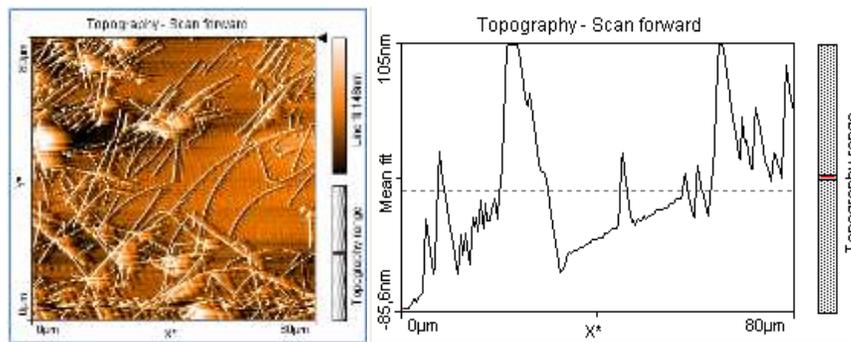


Figura 3. Fotografía tomada con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) de una película de nano alambres de Plata, H_2O y *PEDOT:PSS*

Figuras 3.1 podemos observar una película de nano alambres de Plata, H_2O y *PEDOT:PSS*, en este caso fue tomada con el microscopio óptico, en la cual se observa la homogeneidad con la que se logra la capa conductiva, gracias a la unión de los alambres.

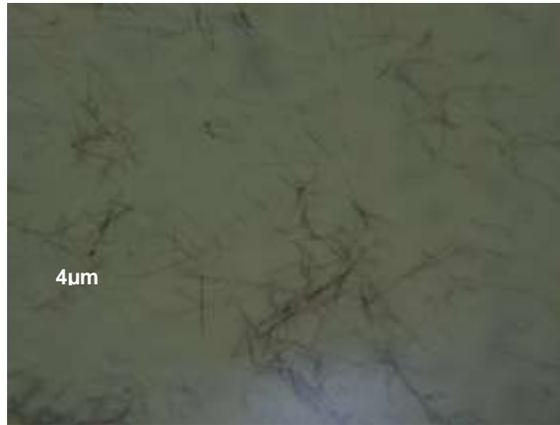


Figura 3.1. Imagen obtenida con el Microscopio óptico de una película de nano alambres de Plata, H_2O y PEDOT:PSS

3.1 PROCEDIMIENTO

Las películas orgánicas son preparadas usando distintos disolventes y empleando diferentes concentraciones y mezclas de moléculas y polímero. Se depositan sobre sustratos de vidrio o plástico que contienen ITO, que usualmente es el ánodo. Estos electrodos de ITO deben de estar completamente limpios. Para ello, son lavados usando ultrasonido y baños de etanol, agua y soluciones para la limpieza de sustratos.

Se utilizan sustratos de vidrio con *ITO* de 2cm^2 . se someten a un proceso de lavado con agua y jabón, posteriormente a lavado ultrasónico en acetona ($CH_3(CO)CH_3$), se repite el lavado con etanol CH_3-CH_2-OH (C_2H_6O) y el último lavado con agua destilada (H_2O) cada parte del proceso durante 20min.

Las películas que se depositan sobre el sustrato de vidrio se harán por medio de Spin-Coating técnica basada en centrifugación; se deposita disolución de *PEDOT:PSS* (60seg-5000rpm) posteriormente se aplica tratamiento térmico durante 20min a 120°C .

Dentro de un vial se depositan 5mg de *MEH-PPV* y se agregan 2 ml de disolvente *clorobenceno (CHCL₃)*.

Para que la disolución quede lo más homogénea posible se coloca sobre la parrilla de agitación magnética aproximadamente 12h a 95°C y agitación de 70 rpm. Pasadas las 12h de agitación se aplica 15mg de *Fullereno PC₇₁BM* y se agita durante 60min.

Se deposita la disolución a 9seg-1000rpm y secado de 60seg-2500rpm, y se le aplica tratamiento térmico durante 20min a 120°C. Se deposita la última película de *TiOx-C71* a 60seg-5000rpm aplicándole tratamiento térmico durante 20min a 120°C, la última parte del proceso es depositar *Field's Metal*.

Es muy importante recalcar que al colocar las mascarillas se deben buscar las partes más homogéneas de la película ya que con una pequeña imperfección o polvo que está presente la celda no tendrá buena eficiencia. En la figura 3.1.1 podemos observar la caracterización de cada una de las celdas OPV's y en la figura 3.1.2 se muestran una gráfica donde se pueden comparar los resultados obtenidos de la caracterización de la celdas OPV, posteriormente en la tabla 1, se muestran los parámetros obtenidos de cada una de ellas.



Figura 3.1.1 Caracterización de Celdas OPVs.

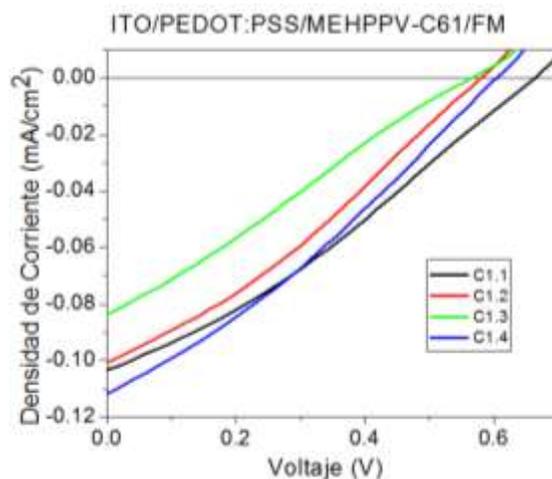


Figura 3.1.2. Relación de Voltaje (V) y Densidad de corriente (J) de una celda OPV.

Tabla 1: Resultado de primera Celda OPV.

CELDA	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η %
Celda 1	0.72	4.1	0.38	1.43
Celda 2	0.74	3.7	0.40	1.32
Celda 3	0.69	2.8	0.33	1.02
Celda 4	0.47	1.7	0.26	0.8

Se incremento la eficiencia de las celdas OPVs utilizando el *Fullereno PC₇₁BM* además de mejorar la técnica de deposición de las películas, hasta el momento se ha logrado una eficiencia(η) de 2.66%. En la Figura 3.1.3. podemos observar la grafica comparativa de 4 celdas OPV's utilizando el fullereno y mostrando los parámetros eléctricos de la celda con mejor eficiencia. En la tabla 2 se observan los resultados obtenidos de las 4 celdas.

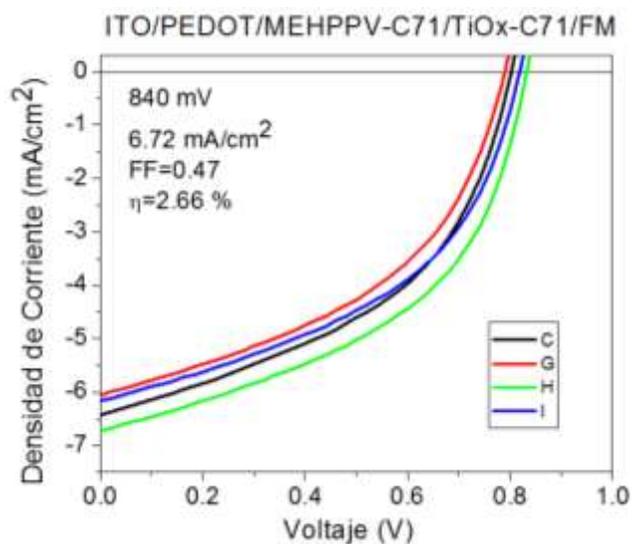


Figura 3.1.3 Relación de Voltaje (V) y Densidad de corriente (J) de una celda OPV.

Tabla 2: Resultados de Celda OPV con TiOx.

CELDA	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF	η %
Celda 1	0.84	5.2	0.41	1.82
Celda 2	0.84	5.7	0.43	2.05
Celda 3	0.60	8.03	0.44	2.48
Celda 4	0.60	9.08	0.49	2.68

3.2 ELABORACIÓN DE CELDAS OPV's Y OLED's EN ATMÓSFERA CONTROLADA DE NITRÓGENO.

La inertización es un término técnico que significa "dejar quieto", "dejar inactivo", se aplica en la ingeniería ambiental para indicar un proceso de tratamiento de residuos catalogados como residuo peligroso, sean líquidos o sólidos, para inactivar o minimizar su potencial naturaleza química y su posterior disposición final.

Uno de los principales problemas a los que se enfrentan los materiales orgánicos es la exposición al medio ambiente ya que estos se oxidan fácilmente, lo que lleva a trabajar con ellos en un espacio controlados. El nitrógeno es un gas el cual no afecta la estructura de los materiales orgánicos por lo que es uno de los métodos que hoy en día se emplea para elaborar celdas *OPVs* y *OLEDs* dentro de una cámara especial.

El centro de investigaciones en óptica (CIO) cuenta con una cámara de nitrógeno, en la que se están haciendo experimentos con celdas *OPVs* y *OLEDs* con la finalidad de mejorar la eficiencia y el tiempo de vida útil de estas. Uno de los objetivos de los investigadores es elaborar un panel solar orgánico, dentro de la

cámara de nitrógeno, encapsulando dentro de esta los paneles para evitar el contacto con el medio ambiente.

Se usan polímeros diferentes el *MEH-PPV* y *P3HT*, ambos polímeros tienen características diferentes. En el caso del *MEH-PPV* se obtienen altos voltajes y el *P3HT* corriente elevada. Ver Figura 3.2. y 3.2.1.



Figura 3.2. Paneles OPVs de MEH-PPV encapsulada en atmósfera controlada de nitrógeno.

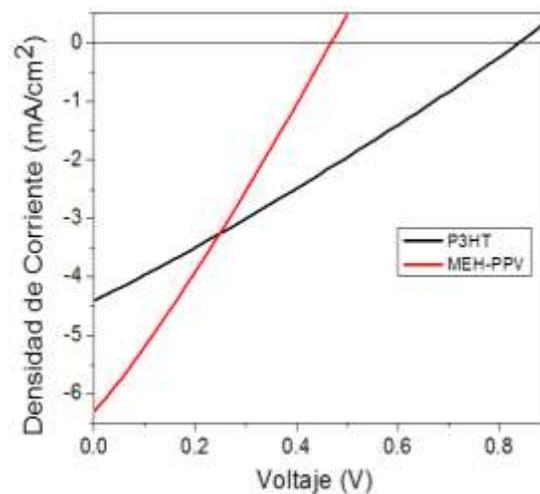


Figura 3.2.1. Relación de Voltaje (V) y Densidad de corriente (J) ■ Panel P3HT ■ Panel de MEH:PPV.

Cada panel cuenta con cuatro celdas OPVs de 1cm^2 . Cada panel entrega aproximadamente entre 400mV y 800mV con una corriente aproximada entre los 20mA y 25mA , esta es suficiente para hacer funcionar un motor que consume 200mV - 7mA . Figura 3.2.2.

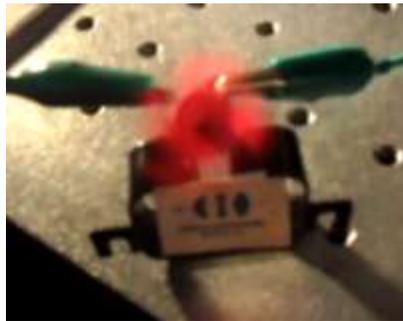


Figura 3.2.2. Motor alimentado con dos Celdas OPVs de 1 cm^2 .

3.3 DEPOSICIÓN DE METALES POR EVAPORACIÓN AL VACIO

Uno de las partes importantes en la elaboración de las celdas *OPVs* y *OLEDs* es el electrodo que se deposite como cátodo, es indispensable que no existen imperfecciones en el contacto ya que si lo existiera no habría una buena conducción de electrones.

Una de las técnicas más comunes que se emplea en la investigación de las celdas *OPVs* y *OLEDs* es la deposición de *Field's Metal* como electrodo. El método por el que es depositado este metal es por calentamiento hasta alcanzar una temperatura en la que este se funde y entonces se deposita sobre la película.

Hoy en día se trabaja con nuevas técnicas y nuevos metales que reemplacen al *Field's metal*. El aluminio es un buen conductor, además de ser un metal de bajo costo en comparación de otros buenos conductores como la plata y el oro.

En la elaboración de los paneles solares orgánicos se deposita aluminio evaporado como electrodo. la deposición se hace en dos partes, es decir en dos rampas diferentes. Esto con la finalidad de no perforar la película activa y evitar dañar la celda. la primera rampa se deposita a 0.4 (Angstrom) Å /s ($1\text{Å}=100\text{pm}$) y la segunda rampa se deposita a 2 Å/s, hasta obtener una película de 150nm de espesor.

3.4 OLEDs

La electroluminiscencia es el proceso por el cual la electricidad es convertida en luz empleando materiales incandescentes (tal como sucede en el filamento metálico de un foco cuando circula una corriente eléctrica a través de éste. La electroluminiscencia es el proceso contrario al efecto fotovoltaico que se presenta en las celdas *OPVs*.

En los *OLEDs*, la electroluminiscencia se basa en la inyección de huecos libres (cargas eléctricas positivas, o tipo p) y electrones (cargas negativas, o tipo n) de

los electrodos hacia la película orgánica. Estos huecos y electrones se recombinan en la película para formar un excitón permitiendo la generación de luz. Un excitón es una pareja electrón-hueco fuertemente unida por la atracción coulombiana. Por el contrario, cuando una celda *OPV* se ilumina, la luz es absorbida por el material orgánico y se produce un excitón. El excitón viaja entre las moléculas orgánicas produciendo la separación de huecos y electrones. Son los huecos y electrones libres quienes se desplazan a su electrodo correspondiente, generando un voltaje y una corriente.

Para elaborar *OLEDs* se realizaron varios experimentos en los que se trabajó con la disolución de la capa activa, después de realizar dichos experimentos se llego a la conclusión que la disolución que presento mejores resultados, es disolver 5mg del polímero *MEH-PPV* sobre 1ml de clorobenceno (C_6H_5Cl), además de aplicar una película de la disolución de 1ml de oxido de titanio ($TiOx$) con 20 μ l de $PC_{71}BM$, esta ultima para evitar que la capa activa se dañe al momento de depositar el electrodo (metal).

Otro factor muy importante para el funcionamiento de *OLEDs* es el tipo de metal que se deposite como electrodo, así como la técnica con la cual esta sea realizada.

Experimentos con *OLEDs* en los cuales, el *OLEDs B* se le depositó aluminio (Al) dentro de una capsula de vacío en un espacio inerte con nitrógeno. Por lo contrario el *OLEDs D* se le depositó Field's Metal a medio ambiente. Lo que demostró un cambio considerable en el comportamiento del *OLEDs*. Ver Tabla 6, Figura 3.3 - 3.3.1.

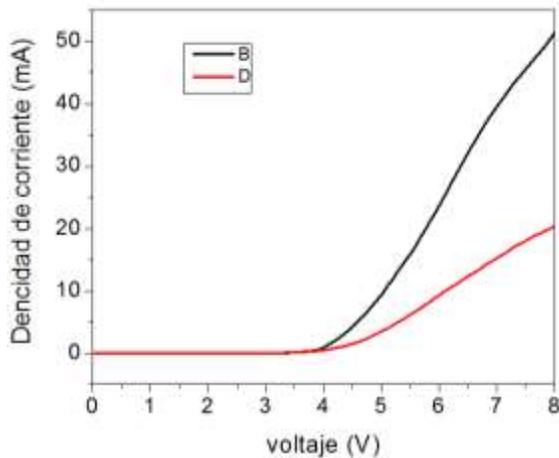


Figura 3.3 Comparación de curvas JV entre OLEDs con electrodos

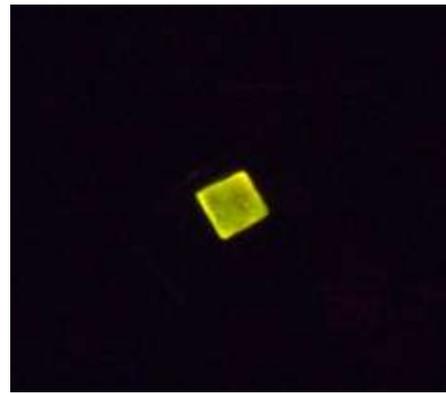


Figura 3.3.1 Electroluminiscencias de OLEDs al aplicarle una diferencia de potencial

3.5 NANO ALAMBRES DE PLATA (AgNW)

La necesidad de estudiar nuevas tecnologías relacionadas a un conductor flexible se á dirigido al estudio de materiales más conductores los cuales remplacen al electrodo de ITO (*Indio óxido de estaño*) que comúnmente se utiliza en la elaboración de *OLEDs* y celdas *OPVs*.

Se está trabajando con nano alambres de plata (*AgNW*) para lograr elaborar un electrodo flexible, además de mejorar la eficiencia de las celdas *OPVs* y de los *OLEDs*.

Existen estudios en la literatura en los cuales reportan los nano alambres de *AgNW* como un buen conductor con mayor eficiencia que el *ITO* tal como se ve en la figura 3.4.

- a) Nano alambres de *AgNW* en solvente de Etanol con una concentración de 2,7 mg / ml.
- b) Deposición de una película de *AgNW* sobre el sustrato de plástico. El sustrato de plástico PET se pone en una placa de vidrio plana y con una varilla Meyer se recubre la *AgNW* sobre el sustrato, lo que deja una

película uniforme de *AgNW* con espesores que van desde 4 hasta 60 μm .

- c) Sustrato de PET cubierto con los nano alambres de *AgNW*.
- d) imagen de los nano alambres de *AgNW* tomada con el microscopio óptico. Con una resistencia de 50 Ω/\square .

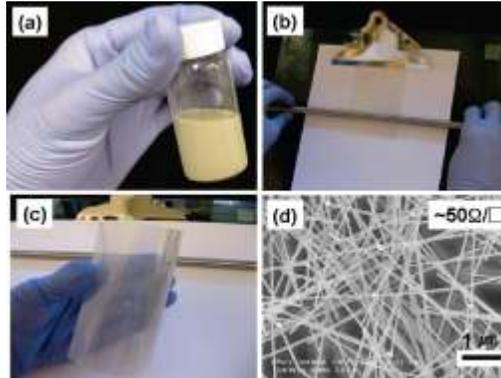


Figura 3.4. Investigación con nano alambres de plata

Se realizaron varios experimentos buscando películas conductoras que presentaran la menor resistencia posible. En la figura 3.4.2 tomadas con el microscopio óptico podemos observar que hay una menor resistencia comparada con la figura 3.4.1.



Figura 3.4.1. Película de TiOx y Nano alambres de plata (*AgNW*) disolución (1ml-500 μl)

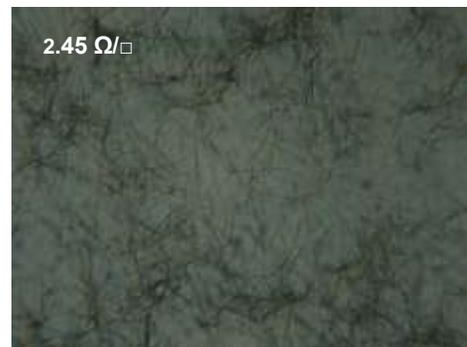


Figura 3.4.2 Película de TiOx y Nano alambres de plata (*AgNW*) disolución (1ml-1ml)

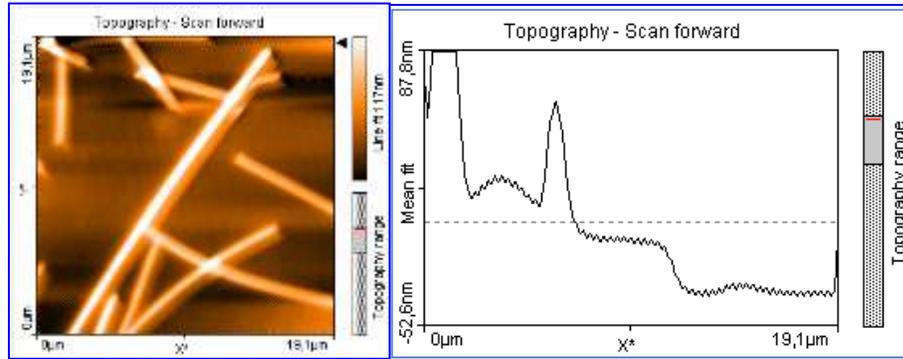


Figura 3.4.3 Película de TiOx y Nano alambres de plata (AgNW), disolución (1ml-1ml) Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

3.6 ELECTRODO FLEXIBLE CON NANO ALAMBRES DE PLATA (AgNW)

Depositando tres películas de la disolución (1:1) de Nano alambres de plata (AgNW) y Oxido de titanio (TiOx).

Por medio del método de 4 puntas es posible medir la resistencia de la película depositada sobre un sustrato de PET flexible, esta resistencia es de $1\Omega/\square$ (sin flexión), flexionando el sustrato la resistencia se incrementa hasta $3\Omega/\square$ aproximadamente ver figura 3.5.

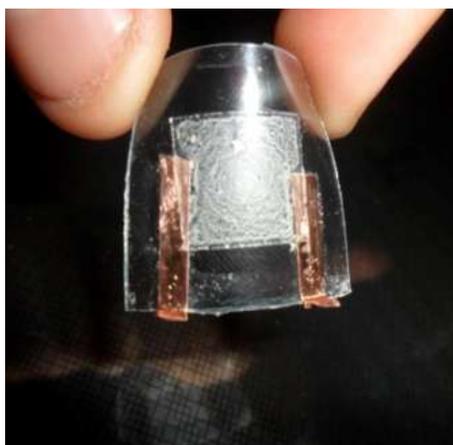


Figura 3.5. Sustrato de PET flexible con Nano alambres de Plata (AgNW)

CAPITULO IV: PRUEBAS Y RESULTADOS

Experimentos con PEDOT:PSS

PRUEBA 1

En esta prueba se realizaron experimentos de PEDOT:PSS diluido con diferentes solventes, como Acetona y H₂O. Las tabla 3 muestran los espesores obtenidos con la técnica de Spin- Coating con las diferentes disoluciones. Ya que con mayor espeso se pretende tener una mejor capa colectora de huecos, y así tener un mejor contacto con los nanos alambres, sin embargo, se obtuvo mejor conductividad con menor espesor. En la tabla 4 podemos observar la arquitectura de los dos experimentos realizados para obtener películas de nano alambres de plata que pudieran ser usado como cátodo, dando un mejor resultado la película 4.

Tabla 3.. Resultados de *PEDOT:PSS* diluido en disolventes de Acetona, H₂O y *PEDOT:PSS*.

Película	Acetona (ml)	H ₂ O (ml)	PEDOT:PSS (ml)	Espesor (nm)
1	2	0.5	2	8.8
2	2	1	2	12.9
3	2	2	2	9.9

PRUEBA 2

Tabla 4. Películas de *PEDOT:PSS*, H₂O y nano alambres de Plata (*AgNW*)

Película	AgNW (μl)	H ₂ O (ml)	PEDOT:PSS (ml)	Deposición (rpm)
4	250	1	1	2500
5	150	1	1	1500

Eficiencias en cedas OPVs

Tablas características de valores obtenidos de los primeros experimentos con cedas OPVs.

Se mejoró notablemente la eficiencia hasta 2.68%.

Tabla 5. Caracterización de la eficiencia más alta obtenida con el polímero MEH-PPV.

CELDA	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	%n
VIDRIO,ITO,PEDOT- PSS,MEH-PPV, PC₇₁BM,TiOx-C71 FM.	840	6.72	0.47	2.66

Tabla 6 Caracterización de paneles con Celdas OPVs.

CELDA	Voc (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF	%n
VIDRIO,ITO,PEDOT- PSS,MEH-PPV, PC₇₁BM,TiOx-C71,Al.	860	4.40	0.26	1.00
VIDRIO,ITO,PEDOT- PSS,P3HT, PC₇₁BM,TiOx-C71,Al.	480	6.31	0.26	0.80

OLEDs

Tabla 7. Caracterización de OLEDs con electrodos de Aluminio evaporado y Field's Metal

OLEDs	ESTRUCTURA
B	ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/TiO _x +PC ₇₁ BM/Al
D	ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/TiO _x +PC ₇₁ BM/FM

CONCLUSIONES

Este trabajo presenta a grandes rasgos la investigación con respecto al desarrollo de las celdas solares basadas en materiales orgánicos. Este tipo de celdas generan energía eléctrica y conjuntamente con otras fuentes de energía renovables, serán las fuentes de energía del futuro. Las celdas *OPVs* pertenecen a una de esas tecnologías y actualmente buscan complementar y/o sustituir en lo posible el uso de la tecnología basada en materiales inorgánicos. Entre las ventajas de las celdas *OPVs*, se tiene el costo menor en la producción de energía, ya que no se requiere de laboratorios sofisticados, de alto costo y de mantenimiento elevado; asimismo, se cuenta con la ventaja de generar menor cantidad de contaminantes durante su producción.

Actualmente los dispositivos orgánicos enfrentan muchos retos para competir contra los dispositivos inorgánicos, tales como incrementar la eficiencia y el tiempo de vida útil.

Es muy importante que el proceso de elaboración de las celdas *OPVs* y *OLEDs* se realice minuciosamente, además de tomar en cuenta la deposición de cada película que forma su estructura. Se debe considerar el metal que se deposite como electrodo a si como la técnica con la que esta se realice.

En el caso de los *OLEDs* es muy cierto que depositando *Field's Metal* como electrodo, es la manera más sencilla, pero además de que no se obtiene una buena eficiencia, después de aplicarle una diferencia de potencial, el *Field's Metal* comienza a derretirse de tal forma que deja de hacer contacto con la capa activa y provoca que el *OLEDs* deje de funcionar.

Con respecto a los resultados que se obtuvieron de 2.6% de eficiencia se realizaron algunos cambios en el proceso de fabricación, tales como calentar la disolución de *MEH-PPV* a 90°C durante 60 minutos posteriormente aplicar la película a esa temperatura. La deposición de la película de *TiOx* es indispensable ya que es un factor muy importante para el buen funcionamiento de las celdas *OPVs*.

Se tenía reportado 2.2% de eficiencia en celdas *OPVs* con el Polímero *P3HT*, hasta ahora se ha logrado obtener 2.68 % de eficiencia en celdas de *MEH-PPV* mejorando las técnicas de deposición, además de someterlas a tratamiento térmico. Agregar el *TiOx* después de la capa activa ayuda a tener un mejor contacto en el cátodo y evitar que la capa activa se dañe.

Se elaboraron celdas *OPVs* y *OLEDs* con electrodos de aluminio evaporado dentro de la cámara de atmósfera inerte de nitrógeno, se logro un mejor contacto entre la película activa y el cátodo. Mejorando la deposición de películas orgánicas y la evaporación del aluminio como electrodo, además de hacer todo el proceso de elaboración y encapsulamiento de celdas *OPVs* en atmósfera controlada se elaboraron paneles de 4cm² de área que hacen funcionar un motor de 200 mV- 7 mA.

Los experimentos realizados con nano alambres de plata no fueron muy satisfactorios ya que uno de los problemas que presentan los nano alambres es en su deposición, esta no es tan homogénea y no existe un buen contacto entre las películas de la capa activa y del *TiOx*. Aun existe mucho trabajo por hacer sobre los nano alambres. En la literatura existen estudios donde presentan a los nano alambres como una buena contribución en el campo de los dispositivos orgánicos.

REFERENCIAS

1. Sun, S.-S. and Sariciftci, N. S. (eds.) (2005). *Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials, and Devices*. CRC Press Taylor and Francis Group. USA.
2. Celdas solares orgánicas. Obtenida el 27 de enero de 2013, de http://www.conacyt.gob.mx/Becas/feria/Documents/Celdas_Solares.pdf
3. Pantallas flexibles. Obtenida el 27 de enero de 2013, de <http://www.xataka.com/tag/pantalla-flexible>
4. Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Miranda, M. L., Vázquez-Córdova, S., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O. and Ortiz-Gutiérrez, M. (2008). Two examples of organic opto-electronic devices: Light emitting diodes and solar cells. *Am. J. Phys.* 76: pp. 1130-1136.
5. Herrmann, F. and Würfel, P. (2006). The semiconductor diode as a rectifier, a light source, and a solar cell: a simple explanation. *Am. J. Phys.* 74: pp. 591- 594.
6. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Eklund, P.C. (1996). *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press. San Diego, CA.
7. Salinas, J. F., Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Rodríguez, M., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O., Santillan, R., and Farfán, N. (2011). On the use of Woods metal for fabricating and testing polymeric organic solar cells: an easy and fast method. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95: pp. 595-601.
8. Salto, C., Salinas, J. F., Maldonado, J. L., Ramos-Ortiz, G., Rodríguez, M., Meneses-Nava, M. A., Barbosa-García, O., Del Oso, J.-A. and Ortiz-Gutiérrez, M. (2011). Performance of OPVs cells with the eutectic alloy Wood's

metal used as cathode and P3HT:PC61BM blend as active layer. *Synthetic Metals* 161: pp. 2412–2416.

9. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, Boston USA. (1990)
10. J. D. Mackenzie, D. Ulrich, "Sol-gel optics, present status and future trends." *SPIE* Vol. 1328. (1990).
11. Tracey M. Clarke y James R. Durrant, "Charge Photogeneration in Organic Solar Cells", *Chem. Rev.* 2010, vol. 110, p. 6736-6767.
12. Aaron L. Wadell y Stephen R. Forrest, "High Power Organic Solar Cells from Efficient Utilization of Near-Infrared Solar Energy", *Green Power Magazine*.
13. J. Francisco Salinas, "Fabricación y estudio de celdas fotovoltaicas basadas en polímeros y moléculas orgánicas", Tesis de Maestría (Óptica), CIO, León Gto., Septiembre 2009.
14. Vishal Shrotriya, "Organic Photovoltaics Polymer Power", *Nature Photonics. Technology Focus: Organic Photovoltaics*, August 2009, vol. 3, p. 447-449.