

# INSTITUTO NACIONAL DE ASTROFÍSICA, ÓPTICA Y ELECTRÓNICA

# "Estudio de propiedades fotoeléctricas de películas delgadas de semiconductores orgánicos para aplicación en celdas solares"

Presentado por:

# Ana Gabriela Alfaro Larios

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado en Maestría en Ciencias con especialidad en Óptica.

Supervisada por:

Dra. Svetlana Mansurova

Dr. Ismael Cosme Bolaños

# INAOE.

Febrero, 2017 Tonantzintla, Puebla

©INAOE 2017 El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y distribuir copias en su totalidad o en partes de esta tesis.



#### AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca No. 388151 otorgada para mi estudio de maestría en ciencias con especialidad en óptica en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.

Agradezco la supervisión, asesoramiento y confianza que depositaron en mí el Dr. Ismael Cosme Bolaños, la Dra. Svetlana Mansurova y el Dr. Andrey Kosarev. Gracias por compartir su conocimiento y el acogimiento al grupo de investigación.

De igual manera, agradezco a mis profesores, técnicos, administrativos y compañeros de INAOE quienes a través de su trabajo me brindaron su apoyo y asesorías. En particular, al Mtro. Antonio Olivares, Mtro. Hiram Martínez quienes me ayudaron en algunos procesos de fabricación; Y Adrián Itzmoyotl quien me enseñó mucho en el laboratorio de microelectrónica y de quien hasta ahora sigo aprendiendo, sin ellos no hubiese sido posible este trabajo.

Gracias a mi familia que me ha apoyado en la realización de las metas que me pongo, sobre todo a mi madre Esperanza y mis hermanas, Tania y Liz. Gracias también a mis amigos y compañeros del INAOE de diversas áreas, en especial a "Los Tobis".

#### RESUMEN

En la actualidad 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 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 el alcanzar un mayor tiempo de vida. Las fuentes principales de energía en los siglos anteriores fueron mayormente no renovables mientras que las celdas solares orgánicas son fuentes de energía renovables.

Las ventajas de los semiconductores orgánicos frente a los inorgánicos es la flexibilidad mecánica de los materiales que ayuda en facilitar el depósito de películas delgadas en diversos tipos de sustratos, simplicidad respecto a los inorgánicos en el proceso de fabricación y la facilidad manipular las propiedades ópticas y eléctricas mediante tratamientos térmicos, velocidades de giro para depósito, etc.

El presente trabajo está enfocado en el estudio de características ópticas y eléctricas de películas delgadas de semiconductores orgánicos (P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM). Así como la optimización de parámetros del proceso de depósito de películas delgadas y comportamiento debido a tratamiento térmico.

# ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS RESUMEN			
I.IN	ITRODUC	CIÓN	8
	1.1 Ant	ecedentes	8
	1.2 Jus	tificación	9
	1.3 Obj	etivos y metas	9
	1.4 Tar	eas	10
	1.5 Org	anización de tesis	10
١١.	CONCEPTOS FUNDAMENTALES		
	2.1 Intro	oducción	13
	2.2 Ser	niconductores orgánicos	13
	2.2.1	Tipos	15
	2.2.2	Estructura electrónica	16
	2.2.3 Material		22
		2.2.3.1P3HT	22
		2.2.3.2PTB7	24
	2.2.4 Propiedades ópticas		
		2.2.4.1 Generación de portadores de carga	25
		2.2.4.2 Formación de excitones de transferencia de carga	26
		2.2.4.3Transporte de carga	27
	2.2.5	Distribución Gaussiana de DDE	29
	2.3 Ser	niconductores orgánicos para dispositivos fotovoltaicos	30
III.	DESCR	IPCIÓN DE MATERIALES, PROCESOS DE FABRICACIÓN Y	
	TÉCNIC	A DE CARACTERIZACIÓN	33
	3.1 Intro	oducción	33
	3.2 Des	cripción de procesos de fabricación	33
	3.2.1 Descripción de materiales		34
	3.2.2 Proceso de preparación de mezclas para depósito		
	3.2.2.1 Proceso de preparación de solución P3HT		35
		3.2.2.2 Proceso de preparación de solución PTB7	36
		3.2.2.3 Proceso de preparación de solución P3HT:PC <sub>60</sub> BM	37
		3.2.2.4 Proceso de preparación de solución PTB7:PC <sub>70</sub> BM	38
	3.2.3	Proceso de limpieza de sustrato	38
	3.2.4	Proceso de depósito de contactos	40
	3.2.5	Proceso de depósito de películas orgánicas	40
		3.2.5.1 Proceso de depósito de P3HT	41

	3.2.5.2 Proceso de depósito de PTB7	42		
	3.2.5.3 Proceso de depósito de P3HT:PC <sub>60</sub> BM	44		
	3.2.5.4 Proceso de depósito de PTB7:PC70BM	45		
	3.3 Metodologías de caracterización	46		
	3.3.1 Grosor	46		
	3.3.2 Dependencias espectrales de la transmitancia y absorbancia	47		
	3.3.3 Fotoconductividad	49		
	3.3.4 Dependencia de conductividad oscura en temperatura	50		
IV.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES	53		
	4.1 Introducción	53		
	4.2 Grosor	53		
	4.2.1 Película de P3HT	53		
	4.2.2 Película de PTB7	54		
	4.2.3 Película de PTB7:PC <sub>70</sub> BM	56		
	4.3 Transmitancia y Absorbancia	57		
	4.4 Efecto de tratamiento térmico	60		
	4.4.1 Película de P3HT	60		
	4.4.2 Película de PTB7	62		
	4.4.3 Película de P3HT:PC <sub>60</sub> BM	63		
	4.4.4 Película de PTB7:PC <sub>70</sub> BM	64		
	4.5 Fotoconductividad	65		
	4.5.1 Película de P3HT	65		
	4.5.2 Película de PTB7	66		
	4.5.3 Película de P3HT:PC <sub>60</sub> BM	68		
	4.5.4 Película de PTB7:PC70BM	69		
	4.6 Dependencia de conductividad oscura en temperatura	70		
	4.6.1 Película de P3HT	70		
	4.6.2 Película de PTB7	71		
	4.6.3 Película de P3HT:PC <sub>60</sub> BM	72		
	4.6.4 Película de PTB7:PC70BM	73		
V.	CONCLUSIONES	75		
	5.1 Introducción	75		
	5.2 Conclusiones generales	75		
ÍNDICE DE FIGURAS				
INDICE DE TABLAS				
RIF		82		

## CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

#### 1.1 ANTECEDENTES

Las celdas solares orgánicas basadas en películas delgadas de polímeros semiconductores orgánicos, han surgido como una alternativa para la fabricación de módulos fotovoltaicos debido a los bajos costos de los procesos de fabricación de los dispositivos ya que usan técnicas de depósito por giro, impresión por inyección o depósito por rollo.

Por otra parte, la principal limitante para el uso de celdas solares orgánicas a gran escala, ha sido su baja eficiencia de conversión de alrededor al 6%, sin embargo, al paso de los años, dicha eficiencia ha aumentado progresivamente hasta un 9% [1], esto gracias al empleo del concepto Bulk heterojuntion. Este concepto se basa en una heterounión donador/aceptor, donde estos se mezclan en una sola capa fotoactiva [2].

En las celdas solares orgánicas, la absorción de fotones por parte de la capa activa genera una transición electrónica entre estados HOMO (Highest Occuped Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Occuped Molecular Orbital), generando un sistema de pares electron-hueco conocidos como exitones. Los exitones generados se difunden hasta la interface donador/aceptor donde son disociados generando con esto portadores de carga libres, que se mueven independientemente a través de cada material hasta llegar a los contactos eléctricos.

Las celdas que usan la estructura BHJ, buscan mejorar la fotocorriente, favoreciendo la disociación de exitones al aumentar el número de interfaces donador/aceptor y disminuyendo la distancia de recorrido de los portadores de carga con lo cual se reducen las pérdidas por recombinación [3]. La morfología y ordenamiento estructural de los compuestos dentro de la mezcla afectan tanto la absorción de radiación electromagnética para la generación de portadores de carga, como la movilidad de los mismos a través de la capa activa de la celda. Estas propiedades pueden ser modificadas mediante recocido posterior a la fabricación; por consiguiente el uso de procesos de recocido adecuados es una buena alternativa para optimizar la estructura, morfología y propiedades opto eléctricas de estos materiales. Para ello, el tiempo y la temperatura del recocido deben ajustarse adecuadamente para mejorar las propiedades de cada compuesto, lo cual a su vez permite mejorar la interconexión de las redes y los mecanismos de transporte eléctrico en la mezcla. Sin embargo se debe tener en cuenta que en condiciones no adecuadas, este tratamiento puede ser desfavorable ya que puede generar degradación química de los compuestos [4].

Diferentes materiales han sido usados para la formación de las estructuras BHJ, entre estos materiales se encuentra el P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil), una de las aplicaciones más estudiadas del P3HT ha sido para el desarrollo de celdas fotovoltaicas orgánicas, procesadas en solución debido a su bajo peso, flexibilidad y bajo costo de manufactura. El desarrollo de estas celdas se lleva a cabo con una mezcla de (poli(3-hexiltiofeno) y fenil-C61-ácido butírico metil ester (P3HT:PCBM). Sin embargo la amplia investigación y esfuerzo que se ha realizado no ha sido suficiente pues la eficiencia de conversión de poder solo ha llegado en pocas ocasiones a un máximo de 6% siendo el promedio de 4%.

Existen una variedad de semiconductores orgánicos que se estudian para la fabricación de celdas solares, uno de los más importantes es el PTB7 ya que este ha reportado una alta eficiencia dentro de los polímeros:fulereno en celdas solares debido a su amplio espectro de absorción que llega cercano al infrarrojo y su bajo nivel de HOMO.

#### 1.2JUSTIFICACIÓN

El comportamiento de los semiconductores orgánicos en la capa activa depende de diversos factores, como el grosor a utilizar, el tratamiento térmico aplicado, el ambiente de fabricación, etc.

La importancia de semiconductores como P3HT, PBT7 y PCBM es fundamental debido a las ventajas que se tienen en el proceso de fabricación de celdas solares, ya que su manipulación es sencilla con respecto a semiconductores inorgánicos, haciendo más viable su costo de manufactura.

En el caso de PTB7, el estudio de este polímero no ha sido explotado, por lo que reportes en literatura son escasos, por eso la importancia del estudio de propiedades optoelectrónicas.

Este trabajo consiste, bajo el proceso ya estandarizado de fabricación, en conocer el comportamiento de los polímeros P3HT y PTB7 con y sin su sintetizador correspondiente, esto para comprender el funcionamiento posible en una estructura de celda solar.

#### 1.30BJETIVOS Y METAS

Estudio de características eléctricas y ópticas de los semiconductores orgánicos P3HT, P3HT:PC<sub>60</sub>BM, PTB7 y PTB7:PC<sub>71</sub>BM; en particular espectro de absorción, fotoconductividad, efectos de tratamiento térmico y conductividad dependiente a

variaciones de temperatura en películas delgadas de dichos semiconductores orgánicos. Estas características determinan el desempeño de celdas solares.

En concreto, en esta tesis el objetivo general es el siguiente:

Estudio de proceso de fabricación de películas delgadas de semiconductores orgánicos y obtención de datos experimentales para conocer sus características eléctricas y ópticas con enfoque en aplicaciones fotovoltaicos.

#### 1.4 TAREAS

Para alcanzar el objetivo planteado en esta tesis, se impusieron unas tareas en el proceso de fabricación de la capa activa compuesta por polímeros orgánicos, enlistando estas tareas son:

- Fabricación de películas delgadas de P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM.
- Caracterizar grosor de las películas de P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM.
- Obtener datos experimentales I-V de comportamiento de P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM bajo iluminación y en oscuridad; para conocer fotoconductividad de las películas delgadas.
- Obtener datos experimentales I-V de comportamiento de P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM bajo iluminación y en oscuridad con previo tratamiento térmico para conocer el efecto que tiene en la película delgada.
- Obtener datos experimentales I-V de comportamiento de P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM en vacío, oscuridad y variando la temperatura, para conocer conductividad oscura dependiente a temperatura.

#### 1.5ORGANIZACIÓN DE TESIS

El contenido de esta tesis está dividido en cuatro capítulos con la siguiente estructura:

Capítulo I: Introducción. Se resalta la importancia del desarrollo de energías renovables, en específico, celdas solares con semiconductores orgánicos. Como parte de ello, los retos que se tiene en su desarrollo, las ventajas y desventajas de las mismas.

Capítulo II: Conceptos fundamentales. Se hace una descripción de los dispositivos fotovoltaicos basados en materiales orgánicos, mencionando el modelo físico que los rige, los materiales utilizados para este trabajo.

Capítulo III: Descripción de materiales, procesos de fabricación y técnicas de caracterización. Se describe detalladamente cada uno de los procesos para la fabricación de muestras a utilizar para caracterizar, así como también el proceso de medición de dichas muestras aplicando tratamiento térmico y sin este; haciendo una comparativa de funcionamiento bajo estas condiciones.

Capítulo IV: Resultados. Se presenta la caracterización de las películas delgadas orgánicas, mostrando resultados obtenidos a través de gráficas y forma numérica las características electrónicas y ópticas obtenidas en este trabajo.

## CAPÍTULO 2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

#### 2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se establecerán los conceptos fundamentales necesarios para la comprensión de los resultados experimentales obtenidos en esta tesis. Se comenzará con la descripción de los semiconductores orgánicos y su estructura electrónica, así como también, sus propiedades ópticas.

#### 2.2 SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

Un semiconductor orgánico es un material orgánico con propiedades de semiconductor, como característica su elemento principal de composición es el carbono en combinación con otros elementos. Alan J. Heeger, Alan G. Mac- Diarmid y Hideki Shirakawa en 1977 descubrieron los polímeros conductores [5]. Ellos encontraron que la conductividad en películas de poliacetileno puede ser incrementada varios órdenes de magnitud debido al dopaje de halógenos como el cloro, bromo o yodo.

Para conocer más acerca del cómo funcionan los semiconductores orgánicos, es necesario conocer cómo se estudia el comportamiento del Carbono (C). Cada átomo de carbono (C) está unido covalentemente a otros átomos de carbono y por interacciones iónicas, parcialmente a átomos de otros elementos. La configuración electrónica del átomo de carbono es [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>, lo que significa que dos de los cuatro electrones de valencia, los tipo p, están disponibles para formar enlaces químicos. Esta configuración nos da dos enlaces equivalentes, mientras que experimentalmente se demuestra que los átomos de carbono son capaces de formar cuatro enlaces covalentes. Para explicar tal comportamiento, se emplea la teoría de hibridación de orbitales de valencia, hasta la fecha es la única forma de explicar su comportamiento. Esta teoría consiste en el re-acomodo de electrones del mismo nivel de energía (orbitales) al orbital del último nivel de energía. El carbono tiene seis electrones distribuidos en dos niveles, dos en 1s, dos en 2s y dos en 2p. Los orbitales del nivel dos adquieren una conformación llamada hibridación, donde se acomodan los cuatro electrones del segundo nivel en un orbital llamado sp.

Como resultados, los orbitales híbridos son una combinación lineal de los iniciales. El número de orbitales p utilizados en el proceso de hibridación define el tipo de polímero y varias de sus propiedades químicas y estructurales. Tres hibridaciones son posibles sp3, sp2 y sp; donde el índice superior indica el número de orbitales p implicados en el proceso de hibridación.

La hibridación sp3 se define como la unión de un orbital s con tres orbitales p, para así, formar cuatro orbitales híbridos sp3 con un electrón cada uno, dispuestos a hacer la misma cantidad de enlaces s.

Tiene la característica de un ángulo máximo de separación aproximadamente de 109.5°, esto es una característica de los alcanos. Se le denominan sp3 porque tienen un 25% de carácter s y un 75% de carácter p, contienen solo enlaces sencillos a lo largo de su columna vertebral. De esta manera cada uno de los cuatro orbitales puede enlazar a otro átomo para así formar la tetravalencia del átomo de carbono.

Los materiales pertenecientes a esta categoría no pueden tener propiedades semiconductoras porque al emplear electrones s en la conducción significa romper el vínculo en el que estaban involucrados, la energía necesaria para promover un electrón de orbitales s unidos a orbitales s desunidos es por lo menos de 6 eV.

Para la hibridación sp2, es la combinación de un orbital s con dos orbitales p para formar tres orbitales híbridos sp2, formando un triángulo equilátero; el orbital no hibridado p queda perpendicularmente al plano de los tres orbitales sp2.

Para la hibridación sp, se define como la combinación de un orbital s y un p para formar dos orbitales híbridos con orientación lineal. Este tipo de enlaces híbridos tiene un ángulo de 180° y se encuentran existentes en compuestos con triple enlaces como son los alquinos.

En esta tesis nos interesa estudiar los semiconductores orgánicos basados en la hibridación sp2, también llamados *conjugados* debido a la alternancia de enlaces simples y dobles. Ya que los enlaces dobles tienen un par electrónico en orbitales de mayor movilidad ( $\pi$ ), estos electrones pueden moverse en la cadena y transmitir cargas electrónicas.

En todos los casos hay estructuras conjugadas de enlaces simples y dobles. Sin embargo, un material conjugado con completo balance de cargas sólo será un semiconductor. Esto es, tendrá una brecha de energía entre la banda ocupada de electrones (banda de valencia) y la banda de conducción entre 1 a 3 eV. Si rompe el balance electrónico, por inyección de electrones (reducción) o extracción de electrones (oxidación), la cantidad de portadores de carga aumenta ("dopado") y la conductividad cambia en varios ordenes de magnitud.

Los semiconductores presentan propiedades diferentes dependiendo de la dimensión de depósito, esto se debe a dos razones, por un lado la relación entre la cantidad de átomos superficiales a átomos dentro del ensamble aumenta drásticamente. Ya que los átomos superficiales tienen diferentes propiedades porque no pueden compartir todos sus electrones con otros átomos iguales, las propiedades cambian. Aún más

importante es la existencia de confinamiento cuántico de los portadores de carga (electrones, huecos) y/o partículas cuánticas (fonones, plasmones). Si las dimensiones del ensamble son menores o comparables a la longitud de onda asociada a la partícula, cambiarán las propiedades electrónicas tales como la brecha de banda (band gap) de semiconductores y otras como propiedades ópticas.[6]

#### 2.2.1 TIPOS

Los semiconductores orgánicos pueden ser divididos en dos categorías polímeros (formados por largas cadenas de monómeros) y oligómeros (formados por una o pocas moléculas). La obtención de capas delgadas por medio de estos semiconductores es diferente según se trabaje con polímeros o moléculas pequeñas.

Las macromoléculas poliméricas están constituidas por la repetición de una molécula fundamental, el monómero, y son solubles en disolventes orgánicos por lo que pueden ser tratados en estado líquido. En la figura 2.1 se muestra ejemplos de estructuras de polímeros y oligómeros.



# Figura 2.1 Estructuras moleculares para materiales semiconductores orgánicos a) polímeros y b) materiales moleculares

Los polímeros, como resultado de sus propiedades químicas, pueden ser procesador como solución, como ejemplo se pueden aplicar por rotación de una solución de disolventes orgánicos, mientras que los materiales moleculares, en su mayoría, se deben evaporar, en algunos casos pueden ser procesados en solución.

Otra clasificación para los semiconductores orgánicos es por su tipo de dopado, es decir, tipo n y tipo p, sin embargo los mecanismos de dopaje son diferentes de los empleados para materiales inorgánicos. En general, las celdas solares están constituidas por un semiconductor tipo p, que constituye la parte donadora del dispositivo que pueden ser unidades poliméricas o oligoméricas, y un semiconductor tipo n que es la parte aceptora, entre los que destacan los derivados de fullereno.

#### 2.2.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Para los semiconductores inorgánicos se utiliza el modelo de bandas y dopajes, en caso de los semiconductores orgánicos, es muy común hacer una analogía a este modelo, pero es muy confuso. Con el fin de aclarar la estructura electrónica de semiconductores orgánicos, primero se considera sistemas moleculares ideales formados por dos átomos; por lo que se emplea el modelo de los orbitales moleculares.

Dicho modelo dice que cuando dos átomos con la misma energía llegan a interactuar, sus energías están separadas, creando dos diferentes niveles moleculares de energía, una con la energía más baja que las originales y otra con mayor energía. Estos nuevos orbitales moleculares no son posibles de calcular con exactitud; para su cálculo de una aproximación, se utiliza la llamada Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO). Esto dice que en la proximidad de un átomo, el orbital molecular puede ser considerado como el de un átomo aislado. En el caso de dos átomos de hidrógeno, la función de onda sería la siguiente:

$$\Psi_{\pm} = \Psi_{1s}(A) \pm \Psi_{1s}(B) \qquad ec. 2.1$$

Donde  $\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3} e^{-(\gamma_A/a_0)}}$ , A y B son los átomos y  $\gamma_A$  la distancia entre el electrón y el átomo A.



Figura 2.2 Representación y función de onda de amplitud de los orbitales atómicos (a) y los orbitales moleculares (b)

La función de onda para el átomo B es igual a la ec. 2.1, pero  $\gamma_B$  como la distancia entre el electrón y el átomo B. Al combinar linealmente las funciones de onda atómica en la ec. 2.1, se han obtenido dos orbitales moleculares: la unión orbital  $\Psi_+$  y la anti- unión orbital  $\Psi_-$ . En la figura 2.2 se muestra la amplitud de los orbitales atómicos y los moleculares. La suma de los orbitales atómicos da la unión molecular orbital con una densidad de electrones mayor que cero entre los dos núcleos. Tal configuración mantiene los átomos unidos y es energéticamente favorable desde que su energía  $E_+$ es menor que la de los orbitales atómicos aislados. Por lo contrario, la diferencia entre los orbitales atómicos da la anti-unión orbital molecular, con densidad de electrones cero en el centro entre los núcleos. Esta configuración es desfavorable para la estabilidad molecular debido a que su energía  $E_-$  es más alta que la del orbital atómico aislado.



Figura 2.3 Esquema de los niveles energéticos de dos átomos aislados, una molécula bioatómica y un sólido [7]

El orbital ocupado más alto en la banda de valencia se define como HOMO y el más bajo orbital desocupado en la banda de conducción se define como LUMO. La diferencia entre HOMO y LUMO corresponde a la banda de energía prohibida  $E_a$ .

Este diagrama energético de moléculas orgánicas lineales ideal es muy similar al que se observa en materiales cristalinos inorgánicos, donde las bandas con bordes bien definidos y zona gap entre ellos existe. Sin embargo, en el caso de sólidos compuestos por varias moléculas orgánicas, este diagrama energético es modificado. En sólidos orgánicos. interacciones intermoleculares son mayormente covalentes pero interacciones intermoleculares son mucho más débiles que la fuerza de Van der Waals y London, por lo que el diagrama de energía resultante dependerá en gran medida del tipo de material - polímero, moléculas pequeñas o mezcla de ambas- y el grado de desorden en el sistema. Debido a que en esta tesis se estudia la mezcla de polímero con partículas pequeñas, consideraremos los diagramas posibles para ambas clases de materiales. La estructura electrónica de los materiales la organizaremos en grado de desorden en el sistema: I) Sistemas altamente ordenados (moléculas cristalinas), II) sistemas ligeramente desordenados (moléculas de vidrio y polímeros con largo longitud de conjugación  $\pi$  y pequeño grado de desorden) y III) sistemas altamente desordenados: moléculas pequeñas y polímeros con corta longitud de conjugación p

I) Sistemas altamente ordenados (moléculas cristalinas)

El diagrama energético corresponde al de la figura 2.3, sin embargo, el bajo acoplamiento entre las moléculas en el estado sólido se asegura que los portadores en este material son altamente localizados en la molécula, como resultado, la banda de transporte en orgánicos cristalinos son más estrechas que aquellas en su contraparte

inorgánica y la estructura de bandas es fácilmente interrumpida por la introducción de desorden en el sistema. Por lo tanto, incluso en moléculas cristalinas, el concepto de banda de energía permitida es limitado y la excitaciones e interacciones localizadas en moléculas individuales es predominante.

 II) sistemas ligeramente desordenados (moléculas de vidrio y polímeros con largo longitud de conjugación π y pequeño grado de desorden).

Si la cadena del polímero es perfectamente planar sin dobleces entre las unidades monoméricas, un portador cargado es deslocalizado sobre toda la cadena. Sin embargo, el sistema de material real formado por una mezcla de cadenas de polímeros, el sistema de conjunción p es segmentado en sitios localizados por defectos que ocurren al azar como son torceduras, giros y defectos químicos. La variación en la longitud de conjugación introduce desorden de energía, ya que conceptualmente la situación es similar a tener un conjunto de pozos cuánticos de diferentes tamaños. El valor exacto de energía varía dependiendo el lugar, dependiendo de la implementación exacta del defecto. Al aplicar los resultados obtenidos a partir de semiconductores amorfos [8], implementación de iones de dopaje de polímeros electro activos y la fabricación de dispositivos [9], estos efectos de intercadenas remueven la discontinuidad observada en los bordes de las bandas de una cadena aislada. En su lugar, existe banda de cola que se asemejan a la de los semiconductores amorfos tales como el silicio.

Estados prohibidos en la mitad de la banda también se pueden añadir para permitir grupos colgantes (terminación de la cadena, deformación estructural), que pueden aparecer durante tratamientos térmicos o tratamientos de radiación. El esquema resultante se muestra en la figura 2.4



Figura 2.4 Diagrama energético de material orgánico desordenado

 III) sistemas altamente desordenados: moléculas pequeñas y polímeros con corta longitud de conjugación p

Es intuitivo decir que las propiedades de moléculas pequeñas conjugadas y polímeros con pequeña longitud de conjugación son en general similares. En ambos casos de esta clase de materiales la función de onda de los electrones está limitada por el tamaño de sistema  $\pi$ - conjugado (en moléculas pequeñas debido al tamaño de la molécula y en polímeros debido a la longitud de los segmentos de cadena conjugada donde torceduras y giros son comunes). Estas variaciones son intensificadas por el hecho de que cada sitio tiene un ambiente energético ligeramente diferente que puede inclusive influir en la energía de un sitio, por ejemplo a través de variaciones en las moléculas circundantes. Todo esto conlleva a una distribución estadística del conjunto de estados localizados que es mejor descrito por una distribución Gaussiana de la densidad de estados (DDE) figura 2.5

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt[2]{2\pi w_G^2}} exp\left[-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_C)^2}{2w^2}\right] \qquad ec. 2.2$$

Donde  $w_G$  es el ancho de la distribución correspondiente al desorden energético en el polímero y es típicamente del orden de 100 meV, la energía  $\varepsilon$  es dada relativa de  $\varepsilon_c$ , el centro de DDE. En moléculas pequeñas del tamaño del sistema  $\pi$ - conjugado es

mucho más uniforme que en polímeros, por lo tanto, básicamente reduciendo el origen del desorden energético a fluctuaciones en el ambiente de la molécula. Consecuentemente, el desorden energético en moléculas pequeñas tiende a ser más bajo que en un polímero [10].



igura 2.5 Esquema de estado de densidad Gaussiana centrad alrededor de la energía  $\varepsilon_{\mathcal{C}}$ 

El nivel más bajo de desorden de energía tiene para jugar un papel relevante en el proceso físico es naturalmente la energía térmica  $K_BT$ , la cual es 25 meV a temperatura ambiente. Experimentalmente el desorden energético puede ser observado por ejemplo por un ensanchamiento no homogéneo en los espectros de transición óptica.

Sumado a esto, es claro que la dependencia en la estructura de semiconductores orgánicos, hay tres tipos de DDE que pueden ser clasificados como:

- I. DDE tipo I: bandas de estados permitidos con banda prohibida gap entre ellos, típicamente por sistemas de alto orden (ejemplo moléculas cristalinas).
- II. DDE tipo II: bandas de estados extendidos con bandas de cola exponenciales de estados localizados en una banda prohibida gap típica para

moléculas pequeñas o polímeros basados en películas delgadas con bajo grado de desorden.

III. DDE tipo III: bandas de estados puramente localizados distribuidos con función de una Gaussiana con una banda prohibida gap entre ellos, típicamente moléculas pequeñas y polímeros basados en películas con alto grado de desorden.

Para la generación de corriente, se considera el siguiente proceso; la absorción de fotones por parte de la capa activa genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO, generando un sistema de pares electrón-hueco conocido como exitones. Los exitones se generados se difunden hasta la interface donador/aceptor donde son disociados generando portadores de carga libre, que se mueven independientemente a través de cada material hasta llegar a los contactos. Las celdas que usan la estructura Bulk Heterojunction (BHJ), buscan mejorar la fotocorriente, favoreciendo la disociación de exitones al aumentar el número de interfaces donador/aceptor y disminuyendo la distancia de recorrido de los portadores de carga con lo cual se reducen las pérdidas por recombinación [11].

#### 2.2.3 MATERIAL

El diseño químico de nuevos donantes para células solares orgánicas basadas en polímeros ha sido, sin duda, un gran paso en el proceso hacia el logro de la mejora de eficiencias de conversión de potencia (PCE), suficientemente altas y atractivas como para convertir materiales orgánicos en una alternativa real a competir en el mercado fotovoltaico. Los materiales que combinan la absorción de la luz del bandgap bajo, las posiciones adecuadas del nivel de energía y la movilidad razonables para mover esta tecnología un paso más lejos hacia la comercialización.

#### 2.2.3.1 P3HT

Es una cadena polimérica conductora tipo p que es utilizado en dispositivos fotovoltaicos debido a sus propiedades electrónicas y por la facilidad para disolverse en solventes orgánicos, esto debido a su estructura.

Su uso extendido en electrónica orgánica se debe a los trabajo de los grupos de Yokazawa y McCullough, quienes desarrollaron la polimerización por metátesis de Gringnard (GRIM), la cual permite un control preciso del peso molecular del polímero y lleva a una distribución homogénea del peso molecular.

Los polímeros semiconductores pueden ser sintetizados por vías químicas o electroquímicas. El P3HT puede hacerse en la forma regiorandom o refioregular (figura 2.6). Típicamente es usado de manera regioregular para propósitos de celdas solares, debido a la regularidad de la posición de hexilo. Gracias a esto, no sólo conduce a menos ángulos de torsión en la cadena principal del polímero, sino que proporciona una vía de conjugado para que los electrones  $\pi$  puedan viajar y también se obtiene una distribución intermolecular más ordenada que aumenta la movilidad del material.





2.2.3.2 PTB7

Un ejemplo reciente de material activo desarrollado es un derivado de benzodithiophene conocido como PTB7 o Poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl) carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl})

PTB7 da unos de las mayores eficiencias reportadas para celdas solares con polímeros de fullereno, esto debido a su absorción en el infrarrojo cercano y su bajo nivel de HOMO.



Figura 2.7 Estructura química de PTB7

#### 2.2.4 PROPIEDADES ÓPTICAS

La mayoría de los procesos que conducen a la generación de fotocorriente en una celda solar orgánica sucede en la capa activa, por lo que es de suma importancia conocer las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores que se utilizan.

En celdas orgánicas tipo BHJ, los materiales de la capa activa deben presentar altos coeficientes de absorción para favorecer la generación de exitones por la absorción efectiva de radiación utilizando películas delgadas del material. Dicha absorción debe darse en una región amplia del espectro visible, para garantizar el aprovechamiento de la radiación emitida por el sol que incide.

#### 2.2.4.1 GENERACIÓN DE PORTADORES DE CARGA

En semiconductores orgánicos la absorción de fotón conduce al ascenso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, como resultado se obtiene un electrón libre en la banda de conducción y un hueco libre en la banda de valencia.

Estos dos portadores usualmente no perciben su atracción electrostática mutua porque esta efectivamente cubierto por el material que lo rodea. Sólo en bajas temperaturas, si la energía cinética de la carga portadora es menor a su fuerza de atracción de Coulomb, forman un estado de enlace denominado excitón [12]. En la situación de SO es tal que no hay portadores libre, en este tipo de materiales tenemos un excitón, que corresponde a un estado excitado, formado por un electrón y un hueco.



Figura 2.8 El diámetro de a) Excitón de Frenkel, b) Exciton Wannier-Mott y c) Exciton de transferencia de carga.

Generalmente, estos tres tipos de excitones pueden ser formados por la absorción de la luz. La diferencia principal entre estos excitones es el tamaño entre el electrón y el hueco. El radio del excitón es definido como la distancia media entre el electrón y el hueco ( $\leq$  5 Å): a) Excitón Frenkel es localizado en la misma molécula y se mueve como una anudad a través de la red cristalina. B) Excitón Wannier-Mott el radio es entre 40 - 100Å, es un orden de magnitud más grande que la separación intermolecular. Es típico en sistemas inorgánicos, donde la interacción de energía es grande y la constante dieléctrica es alta. C) En excitones de transferencia de carga, el radio es solo uno o dos veces la distancia más común es el de transferencia de carga y están deslocalizados sobre varias constantes de la red. Es importante mencionar que la energía de unión del excitón del excitón en semiconductores inorgánicos es de 1 a 40 meV y en semiconductores orgánicos es de 100 a 300 meV y esta energía es estable a 300K de temperatura [13].

#### 2.2.4.2 FORMACIÓN DE EXCITONES DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Para la mezcla de matriz polimérica y su sintetizador. La transferencia de electrones producida por la luz es un proceso en el que el electrón es transferido desde un donador de electrones (D) (en este caso la matriz polimérica) a un electrón aceptor (A) (en este caso molécula de fullerene). Antes de ka transferencia de electrón uno de los componentes es excitado por la luz.



Figura 2.9 Excitación de donador seguida de la transferencia de electrón

Posterior a la transferencia de electrón un estado de transferencia de carga es creado, el cual es de tipo dipolar. Se dice que el electrón salta de D a A.





Cuando hablamos de electrones hay que considerar el factor que solo se puede hablar de la probabilidad de encontrar el electrón en cierta área.

La transferencia del electrón en un sistema, consiste de D y A, conectado por un puente b, en donde D tiene el nivel más bajo de energía de excitación, como se muestra en la figura 2.10. Tres posiciones en las curvas de energía potencial representan los estados de excitación (D\*-b-A) y los estados de cargas separadas D<sup>+</sup>°-b-A<sup>-</sup>° son denotados con los números (1,2 y 3) en la figura 2.10.

#### 2.2.4.3 TRANSPORTE DE CARGA

La estructura electrónica de semiconductores orgánicos puede ser clasificado en tres grupos representativos: I) Bandas de estados deslocalizados (o extendidos) separados por una banda prohibida gap, similar a los inorgánicos cristalinos, II) Bandas de estados deslocalizados con estados localizados en la banda prohibida gap, separadas por la movilidad gap, similares a los materiales inorgánicos amorfos.



Figura 2.11 Modelos de conducción. A) Teoría Cristalino/banda. Conducción ocurre en la banda de conducción (por electrones). B) Múltiples trampas y modelo de liberación. La conducción consiste en que la carga es estimulada a niveles deslocalizados donde se pueden mover libremente. C) Brinco/filtración. Conducción consiste en saltos poco frecuentes de un estado localizado a otro

Los estados de distribución localizados son usualmente descritos por la función exponencial en energía ec. 2.3. y III) Bandas de estados extendidos no existen más, sólo hay estados localizados. Estos estados sólo obedecen una distribución Gaussiana en la energía y están separadas por la región con baja concentración de estados permitidos (gap). Como consecuencia. Los mecanismos de conducción de los materiales están representados por diferentes estructuras eléctricas que difieren significativamente.

$$\alpha(hv) \sim e^{hv/E_u}$$
 ec. 2.3

Para transiciones localizadas a estados extendidos con una decaída exponencial de densidad de estados de los estados localizados dentro del gap, se encuentra una relación entre coeficiente de absorción y frecuencia. Donde Eu es energía de Urbach.

I) Estructuras ordenadas (cristalinas)

Electrones y huecos dentro de banda de energía son tratadas como quasi partículas que tienen un comportamiento similar a partículas libres en vacío, aunque con masa renormalizada (la llamada masa efectiva). El estado de energía de estas quasi-partículas puede ser descrita por su momentum k. La función de onda de los electrones en este estado (llamadas funciones Bloch) son deslocalizadas, por ejemplo, la probabilidad de encontrar un electrón con un momentum dado es igual en puntos correspondientes de todas las células elementales del cristal.

Las propiedades eléctricas del material son completamente descritas por la posición energética de las bandas de conducción y valencia, por la posición del nivel de energía de Fermi y masa efectiva del portador. La conductividad DC es representada de la siguiente forma:

$$\sigma = e \int \mu(E)n(E)dE \qquad ec. 2.4$$

Donde e es la carga elemental,  $\mu(\varepsilon)$  movilidad de portadores de carga y n es concentración de portadores de carga. Bajo condiciones de equilibrio, la concentración del electrón n es determinado por la densidad de estados g( $\varepsilon$ ) y la función de Fermi f( $\varepsilon$ ), la cual depende de la posición del energía de Fermi  $\varepsilon_F$  (o quasi- Energía de Fermi en el caso de excitación estacionaria de electrones):

$$n = g(\varepsilon)f(\varepsilon) \qquad ec. 2.5$$
$$f(E) = \frac{1}{exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_BT}\right) + 1} \qquad ec. 2.6$$

Donde T es la temperatura y  $k_B$  la constante de Boltzmann. El nivel de Fermi en semiconductores degenerados está situado en la banda prohibida gap (Varios  $k_BT$  arriba o abajo del borde de la banda de energía). De las ecuaciones 2.5 y 2.6 se obtiene la conductividad dc con dependencia en temperatura:

$$\sigma(T) = \sigma_0 exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \qquad ec. 2.7$$

Donde Ea es la energía de activación, que es la diferencia entre la energía del electrón y el nivel de energía de Fermi. Este tipo de dependencia de temperatura es observada en la mayoría de los semiconductores cristalinos.

#### II) Estructuras desordenadas

Dicho tipo de estructura electrónica es comúnmente observada en semiconductores inorgánicos amorfos.

En estados extendidos, la función de onda de portadores de carga se encuentra distribuida en todo el volumen de la muestra, mientras la función de portador de carga es localizada en una región espacial restringida en el estado localizado. A diferencia con semiconductores organizados (donde los estados localizados pueden ser presentados es forma de niveles de donador y aceptor en la banda prohibida gap) el nivel de energía relacionado a los estados espacialmente localizados usualmente llenan el espectro de energía continuamente. La energía que separa los estados extendidos de los localizados en materiales desordenados es llamada mobility edge y los estados arriba de mobility edge son extendidos y los estados debajo del borde son localizados.

La región de energía entre mobility edges para huecos y electrones es llamado movilidad gap. Ya que la densidad de estados (DDE), usualmente decrece cuando la energía se mueve de mobility edge hacia el centro de movilidad gap, la región de energía de estados localizados es la vecindad de mobility edge es llamado band-tails.

Del punto de vista experimental, particularmente en la conductividad eléctrica dependiente de temperatura puede indicar el mecanismo de transporte fundamental y proveer información de la distribución de DDE. En materiales desordenados, la conductividad DC toma la forma:

$$\sigma(T) = \sigma_0 exp \left(-\frac{E_a(T)}{k_B T}\right)^{\beta} \qquad ec. 2.8$$

Donde  $\sigma$ 0 depende del sistema subyacente y el exponente  $\beta$  depende del material y a veces del rango de temperatura en donde la conductividad es estudiada [14].

#### 2.2.5 DISTRIBUCIÓN GAUSSIANA DE DDE

La descripción teórica del salto de conducción y relajación de energía de carga en sistemas con DDE Gaussianos difieren significativamente de la teoría descrita para sistemas desordenados con DDE exponenciales. La razón se vuelve clara si consideramos el comportamiento de un portador de carga en un sistema de vacío. En un sistema de vacío con una DDE exponencial, el portador de carga siempre cae en energía si  $k_bT < E_0$ , y su movilidad continuamente decrece con el tiempo; sin embargo, en un sistema con DDE Gaussiana, el nivel de energía particular  $E_{\infty}$  determina la

posición de equilibrio de la energía del portador de carga. Cuando es localizado en algún sitio con alta energía den DDE Gaussiana, el potador de carga primero.

#### 2.3 SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS PARA DISPOSITIVOS FOTOVOLTÁICOS

De literatura se muestra las gráficas de absorbancia contra longitud de onda de las películas P3HT, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7. Cabe de destacar que el estudio del polímero de PTB7 en literatura, no se encuentra información acerca de las características de fotoconductividad, efectos de tratamiento térmico y conductividad dependiente a temperatura.



Figura 2.12 Espectro de absorción de a) PCBM, b) P3HT con espesor aproximado de 80nm [10]

En la figura 2.12 se puede observar que el espectro de absorción de PCBM tiene un pico a una longitud de onda de 325nm y va disminuyendo mientras la longitud de onda va aumentando; mientras que el polímero P3HT presenta un espectro de absorción más amplio entre 450 nm a 600 nm, este resultado es similar al obtenido en esta tesis respecto al P3HT sin mezclar con PCBM.



Figura 2.13 Espectro de absorción para la mezcla P3HT:PCBM a diferentes concentraciones [10]

En la figura 2.13 se observa el espectro de absorción de la mezcla de P3HT:PCBM a diferentes concentraciones, las cuales no se mencionan, pero como se muestra, a longitudes de onda alrededor de los 300nm, su absorbancia es total, mientras va aumentando la longitud de onda esta va disminuyendo hasta llegar a los 400nm. Entre los 400nm a 600nm se obtiene una absorción de 40%, similar a la obtenida en este trabajo.



Figura 2.14 Espectro de absorción para película delgada de PTB7 [15]

Para PTB7, se puede observar en la figura 2.14 el espectro de absorción, este en su comportamiento, donde cuenta con mayor absorción es dentro del rango de 550nm a 700nm. Este comportamiento se observa también en este trabajo, ya que este polímero absorbe más dentro del rango a infrarrojo cercano.

# CAPÍTULO 3: DESCRIPCIÓN DE MATERIALES, PROCESOS DE FABRICACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

## 3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se desarrolla los procedimientos para la fabricación de muestras con semiconductores orgánicos como el P3HT y PTB7 que es un material activo que funciona como donadores de electrones, así como también P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM, que es la mezcla del material activo con un sintetizador que es un material aceptador de electrones. En la sección 3.2 se muestra el procedimiento paso a paso de la fabricación de muestras; mientras que en la sección 3.3 se describen los métodos de caracterización de las películas delgadas.

## 3.2 DESCRIPCIÓN DE PROCESOS DE FABRICACIÓN

Los semiconductores orgánicos que se utilizaron son muy sensibles al proceso de fabricación. Les afecta el ambiente ya que tienden a degradarse bajo efecto de oxígeno y de humedad, la técnica de depósito, la variación de temperatura, etc. En esta sección se detalla el procedimiento estandarizado a seguir utilizando el equipo disponible en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE).

Para la caracterización del semiconductor orgánico, los pasos a seguir para la preparación de la muestra son: 1) Preparación de soluciones y mezclas, 2) Limpieza de sustrato, 3) Depósito de contactos de titanio tipo "strippes" mediante la técnica de sputtering; 4) Depósito de semiconductor orgánico con la técnica "spin coatting".

# 3.2.1 DESCRIPCIÓN DE MATERIALES

Los semiconductores orgánicos que se utilizan fueron adquiridos a la compañía Ossila. En la tabla 3.1 se describe las características de todos los materiales.

MATERIAL	DESCRIPCIÓN
Clorobenceno	Adquirido a la compañía Sigma-Aldrich. C6H5Cl es un disolvente. Densidad de vapor de 3.86 contra aire.
Acetona	Solvente utilizado para la limpieza de sustratos.
Tricloroetileno	Hidrocarburo clorado, se utiliza como solvente
	para la limpieza de sustratos.
Filtro PTFE	Adquirido a la compañía Celltreat. Es un filtro con poro de 0.45µm y 13mm de diámetro. Máxima presión de 67.5 psi.
PC <sub>60</sub> BM	Adquirido a la compañía Ossila. Bis(1-[3- (methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl)-[6,6]C62 es un material aceptor de electrones utilizado para celdas orgánicas. Es un derivado del fullereno. Tiene una pureza de 99%. Aceptor de electrones que exhiben una absorción baja en el rango visible.
PC <sub>70</sub> BM	Adquirido a la compañía Ossila. [6,6]-Phenyl-C71-butyric acid methyl ester, su 95% de pureza es una mezcla de 95 % PCBM C70 y 5 % C60 PCBM. Es un derivado de fullereno. Aceptor de electrones que exhiben una absorción relativamente fuerte y amplio en el rango visible y una alta eficiencia.
P3HT	Adquirido a la compañía Ossila. Poly(3- hexylthiphene) es un material activo que funciona como donador de electrones. Polímero conductor tipo p, facilidad para autoensamblaje molecular.
PTB7	Adquirido a la compañía Ossila. Poly[[4,8- bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5- b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2- ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]] es un material activo que funciona como donador de electrones, tiene un rango de absorción cerca del infrarojo y un nivel de HOMO bajo.

Tabla 3.1 Listado de material utilizado en laboratorio para la fabricación de películas orgánicas



Figura 3.1 Imagen de la fórmula química de a) P3HT, b) PTB7, c) PC<sub>60</sub>BM y d) PC<sub>70</sub>BM

#### 3.2.2 PROCESO DE PREPARACIÓN DE MEZCLAS PARA DEPÓSITO

En esta tesis se realizó la caracterización de los semiconductores orgánicos P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM. Esto para conocer las propiedades de los polímeros sin sintetizador y así poder comparar los resultados con la mezcla del polímero con su correspondiente sintetizador. Es importante hacer notar que las estructuras de celdas solares orgánicas utilizan una película activa con configuración BHJ (Bulk Heterojunction) que consta de un polímero conductor de huecos y el sintetizador conductor de electrones.

#### 3.2.2.1 PROCESO DE PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN P3HT

Tomando como referencia los resultados obtenidos por el equipo de trabajo del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica dentro del laboratorio, el polímero P3HT se disuelve con clorobenceno en una proporción 22.5 mg/ml. Las cantidades propuestas son:

• 18 mg de P3HT con 800µl de clorobenceno

Se pesa los 18 mg de P3HT en una báscula electrónica y es depositado en un vial, se le agrega los 800µl de clorobenceno con ayuda de una pipeta automática. Dentro del

vial es colocada una pastilla magnética. La mezcla es sometida a agitación por un tiempo de 1 hora a una temperatura de 70 °C.



Figura 3.2 Diagrama de proceso de preparación de P3HT

# 3.2.2.2 PROCESO DE PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN PTB7

Para la solución de PTB7 se tomó la receta especificada por Ossila, el polímero PTB7 se disuelve con clorobenceno en una proporción 10 mg/ml. Las cantidades propuestas son:

• 3 mg de P3HT con 300µl de clorobenceno

Se pesa los 3 mg de PTB7 en una báscula electrónica y es depositado en un vial, se agrega 300µl de clorobenceno con ayuda de una pipeta automática. Dentro del vial es colocada una pastilla magnética. La mezcla es sometida a agitación por un tiempo de 1 hora a una temperatura de 25 °C.



Figura 3.3 Diagrama de proceso de preparación de PTB7
# 3.2.2.3 PROCESO DE PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN P3HT:PC60BM

De los resultados obtenidos previamente en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica dentro del laboratorio, se concluyó que la mezcla entre el polímero P3HT y el sintetizador  $PC_{60}BM$ , el mejor resultado fue a una concentración de 1:0.6, dado esto, las cantidades propuestas son:

- 6 mg de P3HT con 200µl de clorobenceno.
- 3.6 mg de  $PC_{60}BM$  con 180µl de clorobenceno.

Se pesa los 6 mg de P3HT y 3.6 mg de PC<sub>60</sub>BM en una báscula electrónica, estos son depositados en diferentes viales, se agrega 200µl de clorobenceno al vial con P3HT y 180µl de clorobenceno al vial con PC<sub>60</sub>BM, esto con ayuda de una pipeta automática. Dentro de cada vial es colocada una pastilla magnética. El vial con P3HT es sometido a agitación de 1 hora a una temperatura de 70°C, mientras que el vial con PC<sub>60</sub>BM se agita durante 48 horas a una temperatura de 27°C. Terminado el tiempo de agitación de las dos soluciones, se procede a mezclarlas, se agrega la solución de P3HT, con ayuda de una pipeta automática, al vial que contiene la solución de PC<sub>60</sub>BM; y se deja agitando durante 1 hora a temperatura de 27°C.



Figura 3.4 Diagrama de proceso de preparación de P3HT:PC<sub>60</sub>BM

## 3.2.2.4 PROCESO DE PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN PTB7:PC70BM

Basado en la receta propuesta por Ossila, la mezcla de PTB7 y el sintetizador PC<sub>70</sub>BM se hace a una concentración 1:1.5, dado esto, las cantidades propuestas son:

- 2 mg de PTB7 con 200µl de clorobenceno.
- 3 mg de PC<sub>70</sub>BM.

Se pesa los 2 mg de PTB7 y 3 mg de PC<sub>70</sub>BM en una báscula electrónica, estos son depositados en diferentes viales. Se agrega 200µl de clorobenceno al vial con PTB7 con ayuda de una pipeta automática, se le coloca una pastilla magnética y se deja agitando 1 hora a 25°C. Se prosigue con agregar la solución de PTB7 al vial que contiene PC<sub>70</sub>BM, se le coloca una pastilla magnética y se deja agitando durante 1 hora a 25°C.



Figura 3.5 Diagrama de proceso de preparación de PTB7:PC<sub>70</sub>BM

## 3.2.3 PROCESO DE LIMPIEZA DE SUSTRATO

La limpieza de sustrato se llevó acabo en cuarto limpio dentro del laboratorio de microelectrónica en el INAOE. Este cuarto limpio es de clase 10, correspondiente a la clasificación estándar de FED-STD-209. En la escala estándar ISO corresponde a clase 4. Esto nos dice que el número máximo de partículas permitidas es de:

- 0.1µm: 12360m<sup>2</sup>
- 0.2µm: 2648m<sup>2</sup>
- 0.3µm: 1059m<sup>2</sup>
- 0.4µm: 353m<sup>2</sup>

Para ingresar al laboratorio, es necesario portar un overol antiestático, cofia, cubre bocas, cubre zapatos, botines y guantes. Esto para garantizar la limpieza del proceso y del mismo cuarto.

Para mediciones eléctricas y debido a las dimensiones del portasustrato donde es colocada la muestra dentro del criostato, el vidrio tipo Corning se cortó a una medida de 50 x 25 mm.

Primero se lava el sustrato con acetona para eliminar la mayor suciedad que tiene en la superficie, después se coloca el sustrato en el vaso específico para tricloroetileno (TCE), se le agrega esta sustancia química a modo que cubra los sustratos, se prosigue en dejar el vaso a baño ultrasónico, dispositivo que trabaja en un rango de frecuencia de 20 a 400 kHz, por 10 minutos; después se coloca los sustratos en el vaso con acetona, vaso específico para esta sustancia, y se vuelve a someter a baño ultrasónico por 10 minutos. Luego se enjuaga 3 veces con agua DI; terminado los enjuagues se secan los sustratos por medio de la maquina centrifuga, la cual se deja por 4 minutos.

Es indispensable guardar los sustratos en una caja Petri y envolverla con papel aluminio mientras no se utilicen los sustratos, esto para evitar contaminación del medio ambiente.



#### Figura 3.6 Diagrama de proceso de limpieza de sustrato

# 3.2.4 PROCESO DE DEPÓSITO DE CONTACTOS

El proceso de depósito de contactos se realizó por medio de sputtering o pulverización catódica. Es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido mediante bombardeo por iones energéticos. El equipo a utilizar es un ATC Orion Sputtering System de la compañía AJA International Inc.

Las condiciones de depósito fueron: presión de 3.2 mTorr, potencia de 200W con flujo de Ar a 12sccm a temperatura ambiente.

Con ayuda del técnico de laboratorio, se realizó el depósito de contactos de titanio con configuración planar, como se muestra en la figura 3.7, con un grosor de los contactos de 80 nm. Se eligió titanio debido a ser un metal fuerte, liviano, resistente a la corrosión y puede soportar altas temperaturas.



Figura 3.7 Imagen ilustrativa del sustrato con contactos tipo strippes de titanio

Donde la distancia entre contactos L es 0.5 cm y está predeterminada por la mascarilla existente en el laboratorio.

## 3.2.5 PROCESO DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS ORGÁNICAS

La técnica utilizada para depósito de películas orgánicas es por medio de spinner coating, el equipo a utilizar es Laurell modelo WS-650SZ-6NPP/A1/AR1. El equipo trabaja de 50 a 3000 rpm y cuenta con una aceleración de 1 hasta 500 rps. El sustrato es sostenido por medio de vacío con una presión de 14 pa. Requiere un flujo mínimo para trabajar de N<sub>2</sub> de 60 psi. Los parámetros de programación del equipo dependen del polímero a utilizar, así como, del grosor que se desea. En esta tesis se utilizó un grosor aproximado de 60nm para caracterizar las muestras.

En el caso de depósito de películas de P3HT con grosores de 60 nm se utilizó el spinner modelo Bidtec sp100, debido a que este último es capaz de alcanzar las revoluciones necesarias (7500rpm) para obtener dicho grosor.

En la figura 3.8 se observa el esquema de la muestra final para mediciones.



Figura 3.8 Esquema de la muestra para medición de conductividad oscura

# 3.2.5.1 PROCESO DE DEPÓSITO DE P3HT

Ya con los contactos en el sustrato, se prosigue con el depósito de la solución de P3HT, esta debe filtrarse antes de depositarla usando el filtro Polytetrafluorethylene (PTFE); esto para asegurar la homogeneidad de la solución. El depósito de la solución se realiza con un tiempo de 30 s antes de que termine el tiempo de paso, depositando 50 µl a una velocidad de giro de 7500 rpm. Después del depósito es necesario dejar en reposo la muestra durante 3 minutos aproximadamente, esto para asegurar el secado de la película.



Figura 3.9 Diagrama de proceso de depósito de P3HT



Figura 3.10 Fotos de mapeo de película P3HT depositada en sustrato de vidrio Corning, capturada con el sistema NTEGRA Solaris de la compañía NT-MDT

## 3.2.5.2 PROCESO DE DEPÓSITO DE PTB7

Filtrar la solución de PTB7 para asegurar la homogeneidad de la solución. Usando el sustrato con contactos, se prosigue con el depósito de la solución de PTB7, esto se realiza con un tiempo de 2 min antes de que termine el tiempo de paso, depositando 25 µl a una velocidad de giro de 2000rpm. Después del depósito es necesario dejar en

reposo la muestra durante 3 minutos aproximadamente, para asegurar el secado de la película. El tiempo estimado y volumen de depósito son indicaciones de la compañía fabricante Ossila, esto para asegurar un grosor de 50 nm aproximadamente.



Figura 3.11 Diagrama de proceso de depósito de PTB7



Figura 3.12 Fotos de mapeo de película PTB7 depositada en sustrato de vidrio Corning, capturada con el sistema NTEGRA Solaris de la compañía NT-MDT

## 3.2.5.3 PROCESO DE DEPÓSITO DE P3HT:PC<sub>60</sub>BM

Filtrar la mezcla P3HT:PC<sub>60</sub>BM, colocar el sustrato dentro del spinner y generar vacío para sujetarlo. La caracterización de grosor se realizó con anterioridad [16] para obtener un grosor de 100 nm depositando un volumen de  $30\mu$ l a una velocidad de giro de 860 rpm durante 30 s.



Figura 3.13 Diagrama de proceso de depósito de P3HT:PC<sub>60</sub>BM



Figura 3.14 Fotos de mapeo de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM depositada en sustrato de vidrio Corning, capturada con el sistema NTEGRA Solaris de la compañía NT-MDT

## 3.2.5.4 PROCESO DE DEPÓSITO DE PTB7:PC70BM

Filtrar la mezcla PTB7:PC<sub>70</sub>BM, colocar el sustrato dentro del spinner y generar vacío para sujetarlo. La caracterización de grosor realizada nos muestra que para obtener un grosor aproximado de 100 nm es necesario depositar un volumen de 25µl a una velocidad de giro de 1200 rpm durante 2 min. Esto para estandarizar el grosor de las muestras P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM y hacer una comparación de las mismas.



Figura 3.15 Diagrama de proceso de depósito de PTB7:PC<sub>70</sub>BM



Figura 3.16 Fotos de mapeo de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM depositada en sustrato de vidrio Corning, capturada con el sistema NTEGRA Solaris de la compañía NT-MDT

## 3.3 METODOLOGÍA DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se describe el equipo utilizado para la caracterización de películas delgadas, así como la metodología de caracterización y las condiciones a las que se someten las películas fabricadas como se menciona en la sección 3.2 de este capítulo.

#### 3.3.1 GROSOR

El proceso de depósito de películas orgánicas, como se menciona con anterioridad, es mediante spin coating. La velocidad de giro al momento del depósito es un factor de suma importancia para la caracterización del grosor.

El spinner cuenta con una aceleración inicial para alcanzar un giro con velocidad constante durante un tiempo asignado previamente y se prosigue con una rampa de bajada para parar el giro.

Cada polímero a caracterizar se sometió a diferentes velocidades de giro durante un tiempo y un volumen determinador. Los diferentes tipos de polímeros tienen diferentes viscosidades, lo cual influye también en el grosor. Se observó que entre más viscoso es el fluido, el grosor era mayor y viceversa para una velocidad de giro determinada.

Para la medición de grosor se utilizó el perfilómetro modelo Dektax XT de la compañía Bruker.

El modelado del flujo de un líquido viscoso en un disco rotatorio fue dado por Emslie, Bonner y Peck [17]. Demostraron que para un fluido newtoniano (relación lineal entre tensión de ruptura y velocidad de ruptura), la solución de las ecuaciones hidrodinámicas conlleva a una película con grosor uniforme. El grosor de la película obtenida está dado por la siguiente ecuación:

$$h = h_0 [1 + \left(\frac{4\rho\omega^2}{3\eta}\right)(h_0)^2 t]^{-1/2} \qquad ec. 3.1$$

Donde *h* es el grosor de la película,  $h_0$  la altura inicial del fluido depositado,  $\rho$  densidad del fluido,  $\eta$  viscosidad del fluido,  $\omega$  velocidad angular y *t* el tiempo de centrifugación. [18] La ecuación permite obtener una aproximación del grosor sin considerar factores como evaporación del solvente, viscosidad y variaciones en la concentración.

Una relación empírica a utilizar en este reporte está descrita por:

$$h = k\omega^{\alpha}$$
 ec. 3.2

Donde h es el espesor de la película,  $\omega$  es la velocidad angular y las constantes k y  $\alpha$  dependen de las propiedades físicas del polímero, el disolvente y del sustrato.



Figura 3.17 Curva típica de dependencia de grosor con respecto a la velocidad de giro correspondiente a la ec. 3.2

#### 3.3.2 DEPENDENCIAS ESPECTRALES DE LA TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA

Para medir transmitancia se utilizó un sistema óptico como se muestra en la figura 3.11, este arreglo óptico está compuesto por una lámpara de halógeno que produce un espectro continuo de la luz, desde el infrarrojo profundo hasta los colores fríos, en este caso hasta el violeta. El sistema consiste en tres filtros (de 200 a 430nm, 360 a 730 nm y 660 a 1230nm), monocromador Triax 320 y un detector fotodiodo UV-005 de OSI Optoelectronics conectado a un electrómetro Keithley 6517A. Para controlar el sistema se ocupa un programa en labview, por lo que el electrómetro es conectado a una PC por medio de una interfaz GPIB.



Figura 3.18 Sistema óptico para medición de transmitancia

Donde los datos obtenidos son corriente de referencia  $I_r$  y corriente de la muestra  $I_m$  tomada cada 10nm de longitud de onda en el rango de espectro de 300 a 900 nm.

Para obtener transmitancia se describe con la siguiente ecuación:

$$T = \frac{I_m}{I_r} \qquad ec. \ 3.3$$

El espectro de absorbancia es una medición que indica que cantidad de luz es absorbida por la muestra. La absorbancia está relacionada linealmente con la concentración de la sustancia. Para calcularla se utiliza la siguiente ecuación:

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I_m}{I_r}\right) \quad ec. 3.4$$

Y para calcular el coeficiente de absorción se utiliza la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{-\ln \frac{l_m}{l_r}}{d_s} \qquad ec. \ 3.5$$

Donde d<sub>s</sub> es el grosor de la muestra.

#### 3.3.3 FOTOCONDUCTIVIDAD

Los polímeros orgánicos para celdas solares, como ya sabemos, son fotosensibles a la luz, la fotoconductividad es el fenómeno óptico y eléctrico en el que el material se vuelve mejor conductor eléctrico debido a la absorción de radiación electromagnética.

Para la preparación de las muestras, se depositó sobre el sustrato de vidrio dos electrodos coplanares de titanio con un grosor de 80 nm antes de depositar la película orgánica, esto debido a que es necesario aplicar voltaje y a su vez, medir la corriente generada para obtener gráficas I-V de los materiales.

El sistema montado para la medición de fotoconductividad, mostrado en la figura 3.17, está conformado por un simulador solar modelo Oriel Sol2A que utiliza una lámpara de halógeno de 450 W en un área de 4x4 in, configurado para una salida a una distancia de 4 +/- 0.5 in. La muestra es conectada a un electrómetro Keithley modelo 6517A como se muestra en la figura 3.19.



Figura 3.19 Instalación experimental para medición de fotoconductividad

Ya montado el sistema para medición con la muestra se prosigue a medir, aplicando un voltaje de -12 volts a 12 volts en pasos de 0.5 volts y se mide la corriente que es generada. Se realiza una medición utilizando la iluminación del simulador solar y otra sin iluminación, asegurando que la muestra esté en total oscuridad. Los datos obtenidos son gráficas I-V, su comportamiento debe ser óhmico, es decir, si el voltaje

aumenta la corriente debe aumentar proporcionalmente y la resistencia debe ser constante.

El rango de voltaje se determinó dentro del rango mencionado, ya que se busca un comportamiento óhmico y a mayor voltaje el polímero se satura, debido a que se produce una elevación de temperatura y la resistencia del semiconductor orgánico ya no es constante.

## 3.3.4 DEPENDENCIA DE CONDUCTIVIDAD OSCURA EN TEMPERATURA

La medición de conductividad oscura con dependencia en temperatura nos permite conocer parámetros eléctricos de una película, como son conductividad en oscuro  $\sigma_{dark}$ , energía de activación  $E_a$  y nivel de energía de fermi  $E_F$ .

Con este fin ha sido utilizado un sistema conformado por un criostato modelo VPF-700 de la compañía Janis Research, un electrómetro Keithley modelo 6517A, un controlador de temperatura 331 marca LakeShore y una tarjeta de adquisición de datos GPIB; esto nos permitió adquirir datos de corriente- voltaje al ir variando la temperatura. El esquema experimental se muestra en la figura 3.20.



Figura 3.20 Instalación experimental del sistema de medición para mediciones de conductividad oscura dependiente de temperatura  $\sigma_{dark}(T)$ 

El procedimiento de medición consiste en colocar la muestra dentro del criostato, éste debe estar en condiciones de oscuridad ya que la muestra es sensible a la luz, posteriormente se evacua el aire por medio de una bomba mecánica hasta llegar a unos 100mTorrs de presión, esto para reducir la interacción de la muestra con el ambiente, y así no exista perturbaciones por el mismo.

Con ayuda del controlador de temperatura, es preciso comenzar la medición a temperatura ambiente, es decir, a 300K; se irá aumentando la temperatura con pasos de 10K hasta llegar a los 450K. En cada punto se suministrará un voltaje de -12V a 12V en pasos de 0.5V y se medirá la corriente, utilizando el electrómetro. Para el procesamiento de datos se utilizó como referencia los valores obtenidos el voltaje aplicado de 10 volts. Es importante mencionar que el comportamiento de las curvas para voltajes negativos es consistente con las curvas para voltajes positivos.

En este caso, la corriente es linealmente dependiente del voltaje por lo que aplicamos la ley de Ohm (R = V/I). Con los datos obtenidos en las mediciones, podemos encontrar la resistencia R. La conductividad se determina con la ecuación 3.6

$$\sigma = \frac{L}{RWt} \qquad ec.3.6$$

Donde L, W y t están determinadas por los parámetros geométricos mostrados en la figura 3.8. Calculando conductividad, se puede obtener la dependencia de conductividad en oscuro para diferentes valores de temperatura. Con estos valores, se graficó  $\ln(\sigma)$ contra  $1/k_{\rm P}T$ .

Las curvas experimentales obtenidas, pueden ser descritas y analizadas de acuerdo con la expresión de Arrhenius.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \qquad ec. 3.7$$

Donde  $E_a = E_c - E_F(0)$  es la energía de activación determinada por el nivel de energía de Fermi  $E_F(0)$  y la energía de banda de conducción  $E_c$  a temperatura cero Kelvin,  $\sigma_0$  es la conductividad extrapolada para  $1/k_B T = 0$ , y  $k_B$  es la constante de Boltzman.

Para encontrar la energía de activación  $E_a$ se debe hacer un ajuste lineal utilizando y = a + bx a las gráficas obtenidas de  $\ln \sigma_{dark}$  contra 1/KT, donde  $E_a$ es la pendiente obtenida en el ajuste.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

## 4.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se describió el proceso de fabricación de películas delgadas de semiconductores orgánicos, así como el proceso de medición; en este capítulo se presentará los resultados de caracterización de los polímeros P3HT, PTB7 y la mezcla con sus respectivos sintetizadores P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM. Los resultados a mostrar son de conductividad, fotoconductividad, transmitancia y absorbancia. Para PTB7 no se encontró literatura que muestre la fotoconductividad, conductividad dependiente a temperatura y los efectos de tratamiento térmico en películas delgadas.

#### 4.2 GROSOR

Para la caracterización de grosor se variaron parámetros como la velocidad de giro, el volumen a depositar y el tiempo de depósito con el fin de encontrar un grosor adecuado para su caracterización.

## 4.2.1 PELÍCULA P3HT

Después de la limpieza de sustratos, cada sustrato se colocó en el spinner. La configuración que se le dio al tiempo de giro fue de 30 s, esto considerando que la rampa de subida se evita dentro de este tiempo. El volumen a depositar es de 50µl de la mezcla de P3HT, dicha preparación de mezcla se explicó en la sección 3.2.2.1. La siguiente tabla muestra los grosores obtenidos para diferentes velocidades de giro.

Velocidad de giro [rpm]	Proceso P21 Muestras	Grosor [nm]	Error [nm]
4000	P21	100.3	±3.5
5000	P22	82.7	±1.5
6000	P23	72.9	±6.4
7000	P24	71.0	±4
7500	P25	67.8	±3

Tabla 4.1 Grosores obtenidos para película P3HT a diferentes velocidades de giro, volumen a depositar de 50µl

A continuación, se muestra la dependencia del grosor en función de velocidad de giro para la película P3HT.



# Figura 4.1 Dependencia de grosor en velocidad angular para P3HT. Puntos negros corresponden a los datos experimentales, mientras que la línea roja corresponde al ajuste numérico por una función experimental.

Como se observa, el grosor decae al aumentar la velocidad de giro, el grosor es inversamente proporcional a la velocidad angular del depósito, según la teoría explicada en la sección 3.3.1, experimentalmente se cumple con esta característica. El ajuste realizado tiene un error estándar de 6%. El grosor máximo (100.3 nm) se obtiene a una revolución de 400rpm y el mínimo (67.8) a una revolución de 7500rpm.

# 4.2.2 PELÍCULA PTB7

Para el depósito de PTB7, el tiempo de giro sin considerar la rampa de subida fue de 2 min, el volumen que se depositó en los sustratos fue de 25µl de PTB7, la preparación de dicho polímero se describe en la sección 3.2.2.2. Variando la velocidad de giro y utilizando el equipo modelo Dektax XT, se obtuvo los siguientes resultados de grosor.

Velocidad de giro	Proceso M01	Grosor	Error
[rpm]	Muestras	[nm]	[nm]
300	M01	88.5	±21.5
600	M02	77.3	±8.3
900	M03	63	±7
1200	M04	47.3	±6.3
1500	M05	57.3	±5.7
1800	M06	34.3	±4.3
2100	M07	50.3	±1.7
2400	M08	35	±2
2700	M09	26.3	±2.3
3000	M10	30.3	±2.7

Tabla 4.2 Grosores obtenidos para película PTB7 a diferentes velocidades de giro, volumen a depositar de 25μl

En la siguiente gráfica se muestra la dependencia de grosor en cuanto a velocidad de giro para la película PTB7 con una concentración 10ng/ml.



Figura 4.2 Dependencia de grosor en velocidad angular para PTB7. Puntos negros corresponden a los datos experimentales, mientras que la línea roja corresponde al ajuste numérico por una función experimental.

Como se observa, el grosor decae al aumentar la velocidad de giro, el grosor es inversamente proporcional a la velocidad angular del depósito, según teoría explicada en la sección 3.3.2, experimentalmente se cumple. El ajuste realizado tiene un error

estándar de 16%. El grosor máximo (88.5 nm) se obtiene a una revolución de 300rpm y el mínimo (26.3) a una revolución de 2700rpm.

## 4.2.3 PELÍCULA PTB7:PC70BM

Para el depósito de PTB7:PC<sub>70</sub>BM, el tiempo de giro sin considerar la rampa de subida fue de 2 min, el volumen que se depositó en los sustratos fue de 25µl de PTB7, la preparación de dicho polímero se describe en la sección 3.2.2.4. Variando la velocidad de giro y utilizando el equipo modelo Dektax XT, se obtuvo los siguientes resultados de grosor.

Velocidad de giro	Proceso P01	Grosor	Error
[rpm]	Muestras	[nm]	[nm]
300	A01	215.3	±19.7
600	A02	145.6	±11.6
900	A03	112.6	±3.6
1200	A04	92.3	±3.7
1500	A05	81.3	±0.7
1800	A06	90	±7
2100	A07	94	±4
2400	A08	78.6	±6.6
2700	A09	86	±7
3000	A10	80	±4

Tabla 4.3 Grosores obtenidos para película PTB7:PC<sub>70</sub>BM a diferentes velocidades de giro, volumen a depositar de 25µl



Figura 4.3 Dependencia de grosor en velocidad angular para PTB7:PC<sub>70</sub>BM. Puntos negros corresponden a los datos experimentales, mientras que la línea roja corresponde al ajuste numérico por una función experimental.

En la gráfica 4.3 se muestra la dependencia de grosor en cuanto a velocidad de giro para la película PTB7:PC<sub>70</sub>BM con una concentración 1:1.5. Como se observa, el grosor decae al aumentar la velocidad de giro, el grosor es inversamente proporcional a la velocidad angular del depósito, según teoría explicada en la sección 3.3.2, experimentalmente se cumple. El ajuste realizado tiene un error estándar de 8%. El grosor máximo (215.3 nm) se obtiene a una revolución de 300rpm y el mínimo (78.6) a una revolución de 2400rpm.

#### 4.3 TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA

El espectro de transmitancia para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM se muestran en la figura 4.4, donde se observa que, para la película P3HT a partir de los 660 nm tiene una transmitancia de un 90% aumentando mientras la longitud de onda aumenta, llegando así hasta un 98% de transmitancia. Para PTB7, hasta 440 nm de longitud de onda conserva un 80% de su transmitancia, ésta decae, pero en 740 nm de longitud de onda llega a un 80% de transmitancia y continúa subiendo hasta alcanzar el 96%. Para la mezcla P3HT:PC<sub>60</sub>BM alcanza un pico en su transmitancia de un 96% hasta la longitud de onda de 680nm, mientras que PTB7:PC<sub>70</sub>BM tiene un 90% de transmitancia hasta 780 nm en la longitud de onda.



Figura 4.4 Gráfica comparativa de transmitancia vs longitud de onda para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM

La forma más directa y simple para probar estructuras eléctricas de semiconductores es midiendo el espectro de absorción. Las propiedades de estado sólido, como son, transición electrónica, banda gap puede ser obtenida por este medio.

En la película del semiconductor de P3HT, figura 4.5, se observa un pico en absorbancia de 41% para la longitud de onda de 530nm, para PTB7 es en 670 nm que obtiene su mayor absorbancia de un 34%, P3HT:PC<sub>60</sub>BM se observan dos picos, uno en 330nm con un 42% y en 500nm con un 49%; mientras que la película de PTB7:PC<sub>70</sub>BM su mayor nivel de absorbancia se da en 330nm con un 26% y este se mantiene dentro del rango de 26% a 21% de absorbancia dentro del intervalo de 330nm a 690nm.



Figura 4.5 Gráfica comparativa de absorbancia vs longitud de onda para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM

Para la figura 4.6, se observa la absorbancia de las películas respecto a la energía del fotón. El coeficiente de absorción depende del grosor de la película depositada, como antes mencionado, para P3HT se utilizó un grosor de 67nm, PTB7 de 40nm, P3HT:PC<sub>60</sub>BM de 100nm y PTB7:PC<sub>70</sub>BM de 92nm.



Figura 4.6 Gráfica comparativa de absorbancia vs energía del fotón para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM



Figura 4.7 Gráfica comparativa de coeficiente de absorción vs longitud de onda para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM



Figura 4.8 Gráfica comparativa de coeficiente de absorción vs energía del fotón para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM

La película de PTB7 tiene un mayor coeficiente de absorción en 670nm, le sigue P3HT en 530 nm, se observa que para la película P3HT:PC<sub>60</sub>BM posee dos picos, uno en 330 nm y otro en 500nm; mientras que PTB7:PC<sub>70</sub>BM se mantiene casi constante dentro del rango visible, decayendo para la zona de luz infrarroja.

## 4.4 EFECTO DE TRATAMIENTO TÉRMICO

En esta sección se presenta los resultados obtenidos en las mediciones realizadas con el simulador solar descrito en la sección 3.3.3. En esta sección se muestra el comportamiento de la película delgada bajo influencia de iluminación y en condiciones de oscuridad, así como también como afecta el tratamiento térmico de 10 min a 100°C.

## 4.4.1 PELÍCULA DE P3HT

Al exponer la película de P3HT a un tratamiento térmico de 100°C por 10 minutos, se observa un aumento en corriente oscura.



Figura 4.9 Comportamiento de película P3HT en oscuridad en un rango de voltaje inducido de 12 volts



Figura 4.10 Comportamiento de película P3HT con iluminación en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts

En la figura 4.9 se observa la película de P3HT en oscuridad, al aplicarle tratamiento térmico, esta tiene un aumento de corriente de 28nA. Por otro lado, bajo iluminación, figura 4.10, se observa un aumento de 7nA respecto a la muestra sin tratamiento térmico.

## 4.4.2 PELÍCULA DE PTB7

La película PTB7 no tiene un cambio notable, bajo oscuridad, figura 4.11, con y sin tratamiento térmico el comportamiento es similar. Mientras que bajo iluminación, figura 4.12, se aprecia una disminución en la corriente de 17nA bajo el tratamiento térmico.



Figura 4.11 Comportamiento de película PTB7 en oscuridad en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts



Figura 4.12 Comportamiento de película PTB7 con iluminación en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts

#### 4.4.3 PELÍCULA DE P3HT:PC<sub>60</sub>BM

En las figuras 4.13 y 4.14 se muestran los resultados sobre tratamiento térmico en películas P3HT:PC<sub>60</sub>BM.



Figura 4.13 Comportamiento de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM en oscuridad en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts



Figura 4.14 Comportamiento de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM con iluminación en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts

Para la película P3HT:PC<sub>60</sub>BM, bajo oscuridad, Figura 4.13, se observa un aumento de corriente al aplicarle tratamiento térmico a la muestra, en este caso el aumento de corriente es de 1.3 nA. Mientras que, bajo iluminación, su aumento fue de 4.5 nA para la muestra con tratamiento térmico. Es importante que ésta mezcla es la más susceptible a tratamiento térmico.

# 4.4.4 PELÍCULA DE PTB7:PC70BM

En las figuras 4.15 y 4.16 se muestran los resultados sobre tratamiento térmico en películas PTB7:PC70BM.



Figura 4.15 Comportamiento de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM en oscuridad en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts



Figura 4.16 Comportamiento de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM con iluminación en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts

La muestra de PTB7:PC<sub>70</sub>BM no muestra aumento de corriente al aplicarle tratamiento térmico, es más, se nota una pequeña reducción en la corriente medida. En oscuridad, figura 4.15, se muestra una reducción de corriente de 0.24nA, siendo este algo despreciable. En iluminación, figura 4.16, se observa una disminución de 0.25nA en la corriente.

#### 4.5 FOTOCONDUCTIVIDAD

La fotoconductividad se estudió usando el simulador solar Oriel Sol2A. Las curvas I-V bajo iluminación y bajo condiciones de oscuridad fueron comparadas.

## 4.5.1 PELÍCULA P3HT

La muestra con película delgada de P3HT sin tratamiento térmico, como se observa en la figura 4.17, bajo iluminación el semiconductor aumenta su corriente eléctrica 1.4nA en comparación con la muestra en oscuridad.



Figura 4.17 Gráfica comparativa de película P3HT sin tratamiento térmico en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)



Figura 4.18 Gráfica comparativa de película P3HT con tratamiento térmico en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

La muestra con película delgada de P3HT con tratamiento térmico (10 min a 100°C), como se observa en la figura 4.18, bajo iluminación el semiconductor aumenta su corriente eléctrica 1.9nA en comparación de la muestra en oscuridad. Se observa una mejoría en la fotoconductividad debido al tratamiento realizado, esta diferencia es de 0.5nA.

## 4.5.2 PELÍCULA PTB7

La muestra con película delgada de PTB7 sin tratamiento térmico, como se observa en la figura 4.19, bajo iluminación el semiconductor aumenta su corriente eléctrica 8.12nA a comparación de la muestra en oscuridad. La muestra con película delgada de PTB7 con tratamiento térmico (10 min a 100°C), como se observa en la figura 4.19, bajo iluminación el semiconductor aumenta su corriente eléctrica 6.53nA a comparación de la muestra en oscuridad.



Figura 4.19 Gráfica comparativa de película PTB7 sin tratamiento térmico en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Se observa que el tratamiento térmico no mejora la muestra en sus propiedades eléctricas, al contrario, disminuye su corriente y fotoconductividad.



Figura 4.20 Gráfica comparativa de película PTB7 con tratamiento térmico en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

#### 4.5.3 PELÍCULA P3HT:PC<sub>60</sub>BM

La muestra con película delgada de P3HT:PC<sub>60</sub>BM sin tratamiento térmico, como se observa en la figura 4.21, bajo iluminación el semiconductor aumenta su corriente eléctrica 35nA a comparación de la muestra en oscuridad. Se observa que la muestra tiene una mejoría en este efecto gracias a la mezcla con su sintetizador pero la corriente en la muestra de P3HT tiene mejor corriente.



Figura 4.21 Gráfica comparativa de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM sin tratamiento térmico en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)



Figura 4.22 Gráfica comparativa de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM con tratamiento térmico en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

La muestra con película delgada de P3HT:PC<sub>60</sub>BM con tratamiento térmico (10 min a 100°C), como se observa en la figura 4.22, bajo iluminación el semiconductor aumenta su corriente eléctrica 68nA a comparación de la muestra en oscuridad. Se observa una mejora de la muestra debido al tratamiento térmico de casi el doble.

#### 4.5.4 PELÍCULA PTB7:PC70BM

La muestra con película delgada de PTB7:PC<sub>70</sub>BM sin tratamiento térmico, como se observa en la figura 4.23, bajo iluminación el semiconductor aumenta su corriente eléctrica 32.5nA a comparación de la muestra en oscuridad. Se observa que la muestra tiene una mejoría en este efecto gracias a la mezcla con su sintetizador.



Figura 4.23 Gráfica comparativa de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM sin tratamiento térmico en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

La muestra con película delgada de PTB7:PC<sub>70</sub>BM con tratamiento térmico (10 min a 100°C), como se observa en la figura 4.24, bajo iluminación el semiconductor aumenta su corriente eléctrica 8nA a comparación de la muestra en oscuridad. Se observa que el tratamiento térmico afecta la película en fotoconductividad.



Figura 4.24 Gráfica comparativa de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM con tratamiento térmico en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

## 4.6 DEPENDENCIA DE CONDUCTIVIDAD OSCURA EN TEMPERATURA

En esta sección se mostrará la dependencia de conductividad con respecto a la variación de temperatura de 300K a 450K. Esto se realiza para obtener la energía de activación de dichos semiconductores orgánicos.

#### 4.6.1 PELÍCULA DE P3HT

Las mediciones de dependencia de conductividad oscura en temperatura de la película P3HT fueron realizadas de acuerdo al procedimiento explicado en la sección 3.3.1. En la figura 4.1 se muestra la  $\sigma_{dark}(T)$  dentro del rango de temperatura de 300K a 450K. El método de fabricación de la muestra a analizar se describe en la sección 3.2.5.1.

Como se observa en la figura 4.25, en la medición de subida 1, a una temperatura de 300K a 330K el comportamiento del polímero no es estable, ya que es necesario someterlo a un tratamiento térmico.



Figura 4.25 Conductividad oscura en temperatura  $\sigma_{dark}(T)$  de la película delgada de P3HT a partir de 300K a 450K a un voltaje de 10volts

El comportamiento de la película P3HT es óhmico dentro del rango de voltaje aplicado de -12 volts a 12 volts, su energía de activación es de 0.67 eV. Esta película es estable dentro del rango de temperatura de 300K a 450K. A mayores voltajes aplicados, el comportamiento es inestable.

## 4.6.2 PELÍCULA DE PTB7

Las mediciones realizadas para la película delgada de PTB7 se realizaron de acuerdo al procedimiento explicado en la sección 3.3.1; mientras que la fabricación de la muestra se describe en la sección 3.2.5.2.

PTB7 a bajas temperaturas (de 300K a 330K) muestra una pendiente diferente, conforme se aumenta la temperatura hasta 450K se observa una energía de activación de 0.5eV.



Figura 4.26 Conductividad oscura en temperatura  $\sigma_{dark}(T)$  de la película delgada de PTB7 a partir de 300K a 450K a un voltaje de 10volts

Las 3 mediciones realizadas (subida 1, bajada y subida 2) muestran un comportamiento similar, por lo que el polímero PTB7 muestra una estabilidad en su estructura.

## 4.6.3 PELÍCULA DE P3HT:PC<sub>60</sub>BM

Siguiendo el proceso de fabricación mostrado en la sección 3.2.5.3 para la mezcla de película P3HT con el sintetizador  $PC_{60}BM$ , se prosiguió a la medición de conductividad oscura en temperatura, el proceso de medición se muestra en la sección 3.3.1.



Figura 4.27 Conductividad oscura en temperatura  $\sigma_{dark}(T)$  de la película delgada de P3HT:PC<sub>60</sub>BM a partir de 300K a 450K a un voltaje de 10volts
La mezcla de P3HT con  $PC_{60}BM$ , sintetizador utilizado para este polímero, se observa inestabilidad en la película cuando es sometida a tratamiento térmico, mediciones donde se sube la temperatura de 300K a 450K, en caso contrario, en la medición de bajada muestra un comportamiento lineal dando una energía de activación de 0.5 eV. Sin embargo los datos obtenidos no son confiables ya que no se logró en las tres mediciones estabilizar la muestra. Es importante notar esta inestabilidad de la película a procesos de temperatura.

4.6.4 PELÍCULA DE PTB7:PC70BM

En la figura 4.28 se muestra la dependencia de conductividad obscura con temperatura para la película PTB7:PC<sub>70</sub>BM.



Figura 4.28 Conductividad oscura en temperatura  $\sigma_{dark}(T)$  de la película delgada de PTB7:PC<sub>70</sub>BM a partir de 300K a 450K a un voltaje de 10volts

A comparación con la película P3HT:PC<sub>60</sub>BM, la mezcla PTB7:PC<sub>70</sub>BM se muestra más estable al ser expuesta a una variación de temperatura, en el análisis de datos se obtiene una energía de activación de 0.7eV.

### **CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES**

### 5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan las conclusiones generales de este trabajo de tesis, donde se tuvo como objetivo principal el estudio y caracterización de semiconductores orgánicos basados en películas delgadas.

#### 5.2 CONCLUSIONES GENERALES

Se estudió el proceso de depósito de películas delgadas para semiconductores orgánicos utilizando el método de spin coating para los polímeros P3HT y PTB7, así como la mezcla de P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM. Durante este proceso se estudió y caracterizó el grosor de las películas delgadas, donde se muestra la fuerte dependencia del grosor de la película con respecto a la variación de velocidad de depósito.

Se observó que el polímero P3HT tiene un rango de absorción dentro del rango de 300nm a 600nm, mientras que el PTB7 su rango de absorción es de 400nm a 800nm, es decir más cercano al infrarrojo cercano, siendo este último una ventaja en la fabricación de las celdas solares ya que su rango de absorción es mayor.

Respecto al tratamiento térmico aplicado y mediciones de fotoconductividad para estos semiconductores y sus mezclas, se observa que P3HT, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM es más susceptible a temperatura, ya que su comportamiento mejora debido al tratamiento térmico aplicado, mientras que PTB7 no muestra demasiada diferencia a este tratamiento.

En oscuridad P3HT tiene un aumento de corriente de 28nA y en iluminación el aumento es de 7nA, mientras que PTB7 en oscuridad su comportamiento es muy similar con y sin tratamiento térmico, y bajo iluminación inclusive disminuye su corriente 17nA. En las mezclas P3HT:PC<sub>60</sub>BM en oscuridad se aprecia un aumento de 1.3nA y bajo iluminación un aumento de 4.5nA; para PTB7:PC<sub>70</sub>BM en oscuridad se muestra una reducción de corriente de 0.24nA y bajo iluminación un disminución de 0.25nA.

En cuestiones de conductividad dependiente a temperatura, las películas P3HT, P3HT:PC<sub>60</sub>BM y PTB7:PC<sub>70</sub>BM son más susceptibles a las variaciones de temperatura, En cambio, PTB7 es un semiconductor más estable, mostrando un comportamiento óhmico.

Del análisis de datos, se obtiene para P3HT una energía de activación de 0.67 eV y para la mezcla P3HT:PC<sub>60</sub>BM un valor de 0.5 eV. Para PTB7 es de 0.5eV y para la mezcla PTB7:PC<sub>70</sub>BM un valor de 0.7eV

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructuras moleculares para materiales semiconductores orgánicos a) polímeros y b) materiales moleculares	15
Figura 2.2 Representación y función de onda de amplitud de los orbitales atómicos (a) y los orbitales moleculares (b)	17
Figura 2.3 Esquema de los niveles energéticos de dos átomos aislados, una molécula bioatómica y un sólido [7]	18
Figura 2.4 Diagrama energético de material orgánico desordenado Figura 2.5 Esquema de estado de densidad Gaussiana centrado alrededor de la energía $\varepsilon_c$	20 21
Figura 2.6 Estructura química a) P3HT región random y b) P3HT región regular. Figura 2.7 Estructura química de PTB7	23 24
Figura 1.8 El diámetro de a) Excitón de Frenkel, b) Exciton Wannier-Mott y c) Exciton de transferencia de carga.	25
Figura 2.9 Excitación de donador seguida de la transferencia de electrón Figura 2.10 Tres posiciones en la superficie de energía potencial que representa el estado excitado y el estado de carga separada de un sistema donador-puente- aceptor	26 26
Figura 2.11 Modelos de conducción. A) Teoría Cristalino/banda. Conducción ocurre en la banda de conducción (por electrones). B) Múltiples trampas y modelo de liberación. La conducción consiste en que la carga es estimulada a niveles deslocalizados donde se pueden mover libremente. C) Brinco/ filtración. Conducción consiste en saltos poco frecuentes de un estado localizado a otro	27
Figura 2.12 Espectro de absorción de a) PCBM, b) P3HT con espesor aproximado de 80nm [10]	30
Figura 2.13 Espectro de absorción para la mezcla P3HT:PCBM a diferentes concentraciones [10]	31
Figura 2.14 Espectro de absorción para película delgada de PTB7 [15] Figura 3.1 Imagen de la fórmula química de a) P3HT, b) PTB7, c) PC <sub>60</sub> BM y d) PC <sub>70</sub> BM	31 35
Figura 3.2 Diagrama de proceso de preparación de P3HT Figura 3.3 Diagrama de proceso de preparación de PTB7 Figura 3.4 Diagrama de proceso de preparación de P3HT:PC <sub>60</sub> BM	36 36 37
Figura 3.5 Diagrama de proceso de preparación de PTB7:PC70BM	38
Figura 3.6 Diagrama de proceso de limpieza de sustrato Figura 3.7 Imagen ilustrativa del sustrato con contactos tipo strippes de titanio Figura 3.8 Esquema de la muestra para medición de conductividad oscura Figura 3.9 Diagrama de proceso de depósito de P3HT	39 40 41
Figura 3.10 Fotos de mapeo de película P3HT depositada en sustrato de vidrio Corning, capturada con el sistema NTEGRA Solaris de la compañía NT-MDT	42
Figura 3.11 Diagrama de proceso de depósito de PTB7 Figura 3.12 Fotos de mapeo de película PTB7 depositada en sustrato de vidrio Corning, capturada con el sistema NTEGRA Solaris de la compañía NT-MDT	43 43

Figura 3.13 Diagrama de proceso de depósito de P3HT:PC <sub>60</sub> BM	44
Figura 3.14 Fotos de mapeo de película P3HT:PC <sub>60</sub> BM depositada en sustrato de vidrio Corning, capturada con el sistema NTEGRA Solaris de la compañía NT-MDT	44
Figura 3.15 Diagrama de proceso de depósito de PTB7:PC70BM	45
Figura 3.16 Fotos de mapeo de película PTB7:PC <sub>70</sub> BM depositada en sustrato de vidrio Corning, capturada con el sistema NTEGRA Solaris de la compañía NT-MDT	45
Figura 3.17 Curva típica de dependencia de grosor con respecto a la velocidad de giro correspondiente a la ec. 3.2	47
Figura 3.18 Sistema óptico para medición de transmitancia	48
Figura 3.19 Instalación experimental para medición de fotoconductividad	49 50
conductividad oscura dependiente de temperatura $\sigma_{dark}(T)$	50
Figura 4.1 Dependencia de grosor en velocidad angular para P3HT. Puntos negros corresponden a los datos experimentales, mientras que la línea roja corresponde al ajusto numérico por una función experimental.	54
Figura 4.2 Dependencia de grosor en velocidad angular para PTB7. Puntos negros corresponden a los datos experimentales, mientras que la línea roja corresponde al ajusto numérico por una función experimental.	55
Figura 4.3 Dependencia de grosor en velocidad angular para PTB7:PC <sub>70</sub> BM. Puntos negros corresponden a los datos experimentales, mientras que la línea roja corresponde al ajuste numérico por una función experimental.	56
Figura 4.4 Gráfica comparativa de transmitancia vs longitud de onda para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC <sub>60</sub> BM y PTB7:PC <sub>70</sub> BM	57
Figura 4.5 Gráfica comparativa de absorbancia vs longitud de onda para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC <sub>60</sub> BM y PTB7:PC <sub>70</sub> BM	58
Figura 4.6 Gráfica comparativa de absorbancia vs energía del fotón para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC <sub>60</sub> BM y PTB7:PC <sub>70</sub> BM	59
Figura 4.7 Gráfica comparativa de coeficiente de absorción vs longitud de onda para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC <sub>60</sub> BM y PTB7:PC <sub>70</sub> BM	59
Figura 4.8 Gráfica comparativa de coeficiente de absorción vs energía del fotón para las películas P3HT, PTB7, P3HT:PC <sub>60</sub> BM y PTB7:PC <sub>70</sub> BM	60
Figura 4.9 Comportamiento de película P3HT en oscuridad en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts	61
Figura 4.10 Comportamiento de película P3HT con iluminación en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts	61
Figura 4.11 Comportamiento de película PTB7 en oscuridad en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts	62
Figura 4.12 Comportamiento de película PTB7 con iluminación en un rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts	62

Figura 4.13 Comportamiento de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM en oscuridad en un rango 63 de voltaje inducido de -12 a 12 volts

Figura 4.14 Comportamiento de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM con iluminación en un 63 rango de voltaje inducido de -12 a 12 volts

Figura 4.15 Comportamiento de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM en oscuridad en un rango 64 de voltaje inducido de -12 a 12 volts

Figura 4.16 Comportamiento de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM con iluminación en un rango 64 de voltaje inducido de -12 a 12 volts

Figura 4.17 Gráfica comparativa de película P3HT sin tratamiento térmico en 65 oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Figura 4.18 Gráfica comparativa de película P3HT con tratamiento térmico en 66 oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Figura 4.19 Gráfica comparativa de película PTB7 sin tratamiento térmico en 67 oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Figura 4.20 Gráfica comparativa de película PTB7 con tratamiento térmico en 67 oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Figura 4.21 Gráfica comparativa de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM sin tratamiento térmico 68 en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Figura 4.22 Gráfica comparativa de película P3HT:PC<sub>60</sub>BM con tratamiento térmico 68 en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Figura 4.23 Gráfica comparativa de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM sin tratamiento térmico 69 en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Figura 4.24 Gráfica comparativa de película PTB7:PC<sub>70</sub>BM con tratamiento térmico 70 en oscuridad (cuadros negros) e iluminada (círculos rojos)

Figura 4.25 Conductividad oscura en temperatura  $\sigma_{dark}(T)$  de la película delgada 71 de P3HT a partir de 300K a 450K a un voltaje de 10volts

Figura 4.26 Conductividad oscura en temperatura  $\sigma_{dark}(T)$  de la película delgada 72 de PTB7 a partir de 300K a 450K a un voltaje de 10volts

Figura 4.27 Conductividad oscura en temperatura  $\sigma_{dark}(T)$  de la película delgada 72 de P3HT:PC<sub>60</sub>BM a partir de 300K a 450K a un voltaje de 10volts

Figura 4.28 Conductividad oscura en temperatura  $\sigma_{dark}(T)$  de la película delgada 73 de PTB7:PC<sub>70</sub>BM a partir de 300K a 450K a un voltaje de 10volts

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Listado de material utilizado en laboratorio para la fabricación de películas orgánicas	34
Tabla 4.1 Grosores obtenidos para película P3HT a diferentes velocidades de giro, volumen a depositar de 50µl	53
Tabla 4.2 Grosores obtenidos para película PTB7 a diferentes velocidades de giro, volumen a depositar de 25µl	55
Tabla 4.3 Grosores obtenidos para película PTB7:PC70BM a diferentes velocidades de giro, volumen a depositar de 25µl	56

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, Nat. Photonics 6(9), 593 (2012).

[2] B. Parida et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 2009, pp. 1625-1636.

[3] H. Spanggaard et al., Solar Energy Materials& Solar Cells, 83, 2004, pp. 125–146.

[4] C. Bravec, V. Dyakonov, U. Scherf, Organic Photovoltaics, Materials, Device, Physics and Manufacturing Technologies, WILEY-VCH, Alemania, 2008, capítulos 10, 11.

[5] M. Tachiya and J. Chem. "Breakdown of the Onsager Theory of Geminate Ion Recombination". Phys., Vol. 89, pp. 6929, (1988).

[6] Barbero, Cesar Alfredo, "Polímeros conductores y semicondutores, de la biología a la nanotecnología", Asociación Argentina de materiales, 2005.

[7] E. Sliwinska, K. Meerholz, S. Mansurova, K. Buse, U. Hartwig, "Effect of cosensitization

in new hybrid photorefractive materials based on PVK polymer matrix and inorganic LiNbO3 ano-crystals", Applied Physics, (2009).

[8] Handbook of Conducting Polymers, ed by Skotheim TA, Dekker, (1986).

[9] M. Hallermann, S. Haneder, and E. D. Como, "Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends: Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics", AIP, Vol. 93, (2008).

[10] S. Urrego, C.A. Otálora, "Efecto del recocido sobre las propiedades de películas delgadas de P3HT, PCBM y mezcla (P3HT:PCBM) usadas como capa activa en celdas solares orgánicas", Revista Colombiana de Física, vol. 45, No. 3, 2013.

[11] H. Spanggaard, "Solar energy materials and solar cells", 2004, pp 125-129

[12] Handbook of Conducting Polymers, ed by Skotheim TA, Dekker, (1986).

[13] C. L. Braun, Journal of Chemical Physics, Vol. 80, pp. 41-57, (1984).

[14] L. Onsager, Phys. Rev., Vol. 54, pp. 554, (1938).

[15] Lin Wang, Suling Zhao, Integrated effect of the additives on the enhanced performance of PTB7:PC71BM polymer solar cell, 2016

[16] J. Carrillo. "Fabricación y Caracterización de películas delgadas de semiconductores

orgánicos para sus aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos". Tesis Maestría.

Universidad Autónoma de Tamaulipas. (2014).

[17] A. G. Emslie, F. T. Boner, and L. G. Peck. "Flow of a viscous liquid on a rotating disk". J. Appl. Phys., 29:858:862. (1958).

[18] M. Dietrich. Characteristics of resist \_Ims produced by spinning. J. Appl. Phys., 49:3993, 1978.