



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y  
APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS  
APLICADAS**

**Estudio de un sistema híbrido, poli(3-hexiltiofeno)-  
perovskita como capa activa de dispositivos  
fotovoltaicos**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRÍA EN  
SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**

**RICARDO ELIHÚ OCAMPO MACEDO**

**DIRECTORES:**

**DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ**

**DR. MARIO ALEJANDRO RODRÍGUEZ RIVERA**

**SINODALES:**

**DR. ARTURO MOLINA OCAMPO**

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**

**DR. VICTOR BARBA LÓPEZ**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**DICIEMBRE, 2018**

Cuernavaca, Morelos, a 14 de septiembre de 2018.

**DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada “**Estudio de un sistema híbrido, poli(3-hexiltiofeno)-perovskita como capa activa de dispositivos fotovoltaicos**” que presenta el alumno **RICARDO ELIHÚ OCAMPO MACEDO**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobado	
DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN	Aprobado	
DR. VÍCTOR BARBA LÓPEZ	Aprobado	
DR. MARIO ALEJANDRO RODRÍGUEZ RIVERA	Aprobado	
DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ	Aprobado	

**PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)**

**NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.**

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de Química de nuevos materiales del Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) y en el laboratorio de materiales del Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (CIO) de la ciudad de León, Guanajuato bajo la asesoría de la Dra. Marisol Güizado Rodríguez y como coasesor el Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera.

## DEDICATORIAS

En el presente trabajo de investigación, está dedicado a todas las personas que con su amor me dieron el apoyo, la inspiración y las fuerzas que me han permitido seguir adelante en este proceso y cumplir una de las más grandes metas de mi vida. Ustedes son mi ejemplo de esfuerzo y valentía, para no temer a las adversidades, porque a pesar de no estar siempre conmigo, los tengo presentes en mi corazón.

A mi madre Elvira Macedo López quien con su cariño, esfuerzo y paciencia me dio el alimento que me nutrió físico y espiritualmente para lograr culminar con esta etapa tan importante, tu energía me acompaña en cada paso que doy por que lograr inculcar los valores que me hacen romper con los muros de la conformidad.

A mis hermanas Sarai y Damaris Ocampo Macedo que con su apoyo incondicional y por estar siempre conmigo en todo momento, siempre me dieron palabras de aliento que acompañan todos mis sueños y metas, de verdad mil gracias hermanitas.

A mis abuelitos Juana y Juvenal que con sus oraciones y consejos hacen de mí una mejor persona y de una u otra forma me acompañan a donde quiera que voy.

Y finalmente a todas las personas especiales, amigos y amigas, compañeros de maestría. Daniel, Erika, Gerardo, Antonio, Miguel, Adziri, Alfredo, Elías, Alejandra, Miriam, Edgar, Luis, Jonatán, Aldo... por apoyarme cuando más los necesito, por extender su mano en momentos difíciles, por el amor brindado cada día, por creer en mi cuando muchos quisieron ser un tope para no animarme a tomar esta decisión, por facilitarme los caminos para seguir sin pedir nada a cambio y sin dudar de mi capacidad. Les debo mi apoyo, amor y consejos de manera incondicional. Ustedes son mi familia y los llevo en cada respiro que doy, siempre con amor, en mi corazón.

## RESUMEN

Recientemente, la perovskita de haluro de organometálico especialmente  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X: I, Br, Cl) ha atraído mucho interés de investigación por sus amplias aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, transistores de efecto de campo, diodos emisores de luz, sensores, dispositivos fotovoltaicos, por mencionar algunos [1]. Estos materiales han demostrado excelentes propiedades optoelectrónicas, como la banda prohibida (*band gap*) apropiada, gran coeficiente de absorción de la luz, longitudes de transporte de electrones / huecos equilibrados de largo alcance, y así sucesivamente [2]. Además, estos materiales se pueden preparar fácilmente mediante procesos de solución [3].

Se ha investigado una nueva configuración híbrida orgánico-inorgánico ternario (TBHJ) compuesta de polímero, fullereno y perovskita, en sustratos con ITO / PEDOT: PSS y aditivo de diiodooctano (DIO). Se logró mejorar la eficiencia (PCE) en Los dispositivos TBHJ al utilizar DIO como aditivo en la capa activa del dispositivo se le atribuye que este aditivo favorece a la formación de la perovskita mejorando la eficiencia en ~28% con respecto a celdas que solo tenían perovskita [4].

En este trabajo, se realizó una configuración híbrida de celdas solares inorgánica-orgánica con estructura de heterounión ternaria (TBHJ) sobre sustratos de vidrio / ITO / PEDOT: PSS / perovskita - P3HT-PC<sub>71</sub>BM / PFN / *Field's Metal* (FF). El poli(3-hexiltiofeno), P3HT, se sintetizó la polimerización por arilación directa con 0.075% de catalizador. Durante la caracterización del polímero se obtuvo por resonancia magnética nuclear (RMN) un porcentaje de la configuración de diadas HT de 94%, Infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR), en el ultravioleta-visible (UV-vis) del polímero en película se observó una  $\lambda_{\text{max}} = 501$  nm, por voltametría cíclica (CV) se obtuvo un *band gap* de 2.38 eV, en la cromatografía de permeación en gel (GPC) se obtuvo un peso molecular  $M_w = 10615 \pm 3.0$  % g/mol y un índice de polidispersidad de  $1.44 \pm 0.2$  %. Por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se determinó la  $T_f = 202.1$  °C y la  $T_c = 179.6$  °C del P3HT. El

dispositivo logró alcanzar eficiencias (PCE) de 3.22% (%FF = 0.56, Voc = 0.62 V y Jsc = 9.182 mA/cm<sup>2</sup>).

La perovskita se preparó con deposición secuencial por sublimación de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (MAI) en un sustrato con PbI<sub>2</sub>, respectivamente, y el método de co-solución con PbI<sub>2</sub> y MAI se disolvió en DMF y se depositó mediante *spin coating*. La perovskita se caracterizó fisicoquímicamente por UV-vis, microscopio óptico de refracción (ROM), difracción de rayos X (XRD), CV y microscopía de fuerza atómica (AFM). Además, para preparar la capa híbrida de perovskita, se probaron por diferentes metodologías. Uno de los métodos fue preparar una solución de MAPbI<sub>3</sub>-P3HT-PC<sub>71</sub>BM en clorobenceno utilizando perovskita en polvo, esta solución se depositó mediante *spin coating*. Los dispositivos obtuvieron las siguientes características optoelectricas: PCE = 1.78%, Jsc = 5.36 mA/cm<sup>2</sup> (%FF = 0.55, Voc = 0.59 V).

La aportación de este trabajo es el desarrollo de un P3HT regiorregular por arilación directa con una PCE arriba del 3%, optimización del método de sublimación para sintetizar perovskita y queda como perspectiva la optimización de la mezcla P3HT-perovskita-fullereno para la capa activa de dispositivos ternarios TBHJ. Esta configuración puede ser un material adecuado de bajo costo para mejorar las eficiencias en celdas orgánicas (OPV), reducción de plomo en los dispositivos con capa activa PbMAI<sub>3</sub>, una nueva alternativa en dispositivos híbridos.

## ABSTRACT

Recently, organometallic halide perovskite especially  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  (X: I, Br, Cl) have attracted much research interests for their broad applications in optoelectronic devices, including solar cells [1]. These materials have shown excellent optoelectronic properties, such as appropriate direct band gap, large light absorption coefficient, long-range balanced electron/hole transport lengths, and so on [2]. Furthermore, these materials can be easily prepared by solutions [3].

A new organic-inorganic hybrid ternary Bulk Heterojunction (TBHJ) hybrid configuration comprised of nanostructured perovskite-low band gap polymer-fullerene using bulk heterojunction (BHJ) composites on ITO/PEDOT:PSS substrates and diiodooctane (DIO) additive has been investigated. BHJ devices led to an increase in efficiency of ~28 % with respect to the cells without perovskite [4].

In this work, hybrid configuration of an organic-inorganic solar cell with ternary bulk heterojunction (TBHJ) structure on glass substrates/ITO/PEDOT:PSS/perovskite /P3HT-PC<sub>71</sub>BM/PFN/Field's Metal was fabricated. Poly(3-hexylthiophene), P3HT, was synthesized by direct arylation polymerization with low 0.075% of catalyst. The P3HT was physicochemically characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) obtaining a percentage of the dyad configuration of 94%, infrared Fourier transform (FT-IR), in the ultraviolet-visible (UV-vis) of the polymer in film a  $\lambda_{\text{max}} = 501$  nm was observed, by cyclic voltammetry (CV) a band gap of 2.38 eV was obtained, a molecular weight  $M_w = 10615 \pm 3.0$  % g/mol and polydispersity index of  $1.44 \pm 0.2$  % were determined using gel permeation chromatography (GPC). By differential scanning calorimetry (DSC), the  $T_f = 202.1$  °C and  $T_c = 179.6$  °C were determined. The device reached a percentage of efficiency (PCE) of 3.22% (% FF = 0.56,  $V_{oc} = 0.62$  V and  $J_{sc} = 9.182$  mA/cm<sup>2</sup>).

Perovskite film was prepared with sequential deposition by sublimation of  $\text{PbI}_2$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (MAI), respectively, and the co-solution method with  $\text{PbI}_2$  and MAI dissolved in DMF and deposited by spin-coating. Perovskite was characterized by UV-vis, refracting optical microscope (ROM), X-ray diffraction (XRD), CV, atomic force microscopy (AFM). Particularly, the perovskite layers fabricated by sublimation method showed a better morphology. Additionally, to prepare the hybrid layer of perovskite, different methodologies were tested. One of them, was to prepare a solution of  $\text{MAPbI}_3$ -P3HT- $\text{PC}_{71}\text{BM}$  in chlorobenzene using perovskite powder extracted by scraping of layers deposited in glass. This solution was deposited by spin-coating.

The addition of the perovskite was done to have as a third component system in the active layer and improve the photovoltaic response; however, the efficiency of the devices decreased PCE = 1.78% by decreasing the  $J_{sc}$  = 5.36  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (% FF = 0.55,  $V_{oc}$  = 0.59 V).

The contribution of this work is the development of a regioregular P3HT by direct arylation with a PCE above 3%, optimization of the sublimation method to synthesize perovskite and the optimization of the P3HT-perovskite-fullerene mixture for the active layer of perovskite remains as a perspective TBHJ ternary devices. This configuration can be a suitable material of low cost to improve the efficiencies in organic cells (OPV), reduction of lead in the devices with active layer  $\text{PbMAI}_3$ , a new alternative in hybrid devices.

## **AGRADECIMIENTOS**

De manera especial a mi tutor de tesis la doctora Marisol Gúizado Rodríguez, por haberme guiado, no solo en la elaboración de este trabajo de titulación, si no por haberme brindado su apoyo para desarrollarme profesionalmente y seguir cultivando valores.

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) y al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y al Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (CIO) de la Ciudad de León, Guanajuato por el apoyo brindado para la realización de esta tesis. Agradecemos a CIQ por el análisis espectroscópico y al Dr. Mario Alejandro Rodríguez Rivera del CIO en la co-asesoría de la evaluación en celdas solares híbridas.

Al CONACyT por el proyecto CB-2015-257543 y a la beca otorgada durante el período de la Maestría correspondiente al número de becario: 827601.

Al proyecto Ce-MIE-Sol 207450/27

A CONACyT-SENER por el proyecto 245754 CONACyT 293371 (LNMG)  
México

# INDICE

<b>DEDICATORIAS</b> .....	III
<b>ABSTRACT</b> .....	VI
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	VIII
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	XII
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	XV
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	XVI
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1.2 Antecedentes</b> .....	3
<b>1.3 Planteamiento del problema</b> .....	5
<b>1.4 Justificación</b> .....	6
<b>1.5 Hipótesis</b> .....	6
<b>1.6 Objetivo General</b> .....	6
<b>1.7 Objetivos específicos</b> .....	7
<b>1.8 Alcance</b> .....	7
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b> .....	8
<b>2.1 Energía</b> .....	8
<b>2.1.1 Humanos y consumo de energía</b> .....	8
<b>2.1.2 Métodos de conversión de energía</b> .....	9
<b>2.1.3 Tecnología fotovoltaica</b> .....	10
<b>2.1.4 Principio de una celda solar</b> .....	12
<b>2.2 Dispositivos fotovoltaicos</b> .....	15
<b>2.3 Arquitecturas comunes en la fabricación de celdas solares</b> .....	15
<b>2.3.1 Celdas solares con capa activa de hetero-unión de volumen (BHJs):</b> .....	17

2.4 Moléculas derivadas de fullerenos (PCBM).....	19
2.5 Moléculas donadoras <i>n</i> basadas en tiofenos.....	19
2.6 Dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPV) .....	20
2.6.1 Semiconductores poliméricos .....	20
2.7 Caracterización fisicoquímica .....	22
2.8 Técnicas fabricación del dispositivo .....	22
2.9 Métodos de síntesis.....	23
2.9.1 Polimerización por Arilación Directa (DAarP).....	25
2.10 Estructura de perovskita .....	26
2.10.1 Propiedades opto-eléctricas de las perovskitas.....	27
2.10.2 Técnicas de fabricación de películas de perovskita.....	27
2.11 Caracterización eléctrica-óptica .....	30
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>32</b>
1.1 Síntesis por Arilación Directa de P3HT.....	32
3.2 Fabricación de celdas solares orgánicas (P3HT) e híbridas (Perovskita y P3HT-Perovskita) .....	34
3.2.1 Metodología general de fabricación .....	34
3.2.2 Preparación de la capa activa .....	36
3.3 Equipos empleados para la caracterización.....	48
<b>CAPITULO 4. CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>51</b>
4.1 Caracterización del polímero .....	51
4.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	52
4.1.2 Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	55
4.1.3 Caracterización óptica: UV-vis.....	56
4.1.4 Cromatografía de permeación en gel (GPC) .....	58
4.1.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	59

4.1.6 Voltamperometría cíclica (VC).....	60
4.1.8 Microscopio óptico de refracción (ROM) .....	64
<b>4.2 Caracterización de la perovskita .....</b>	<b>65</b>
4.2.1 Espectroscopía UV-vis .....	65
4.2.2 Difracción de rayos X (XRD) .....	67
4.2.3 AFM.....	73
4.2.4 Microscopio óptico de refracción (ROM) en películas de perovskita.....	76
4.3 Caracterización optoelectrónica de OPVs .....	79
4.4 Análisis comparativo con P3HT y perovskitas reportadas en la literatura .....	86
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....</b>	<b>91</b>
5.1 Conclusiones .....	91
5.2 Perspectivas .....	92
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>93</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

• AFM	Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscope)
• <i>Band gap</i>	Intervalo prohibido de energía, brecha energética
• BHJ	Heterounión de volumen ( <i>Bulk Heterojunction</i> ).
• DSC	Calorimetría Diferencial de barrido ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> ).
• DTG	Diferencial Termogravimétrico ( <i>Differential Thermogravimetric</i> ).
• FF	Factor de llenado ( <i>Fill factor</i> ).
• FM	Metal de Field
• FT-IR	Infrarrojo de Transformada de Fourier.
• GPC	Cromatografía de Permeación en Gel ( <i>Gel Permeation Chromatography</i> ).
• HOMO	Orbital Molecular Ocupado más Alto ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ).
• IPD	Índice de polidispersidad.
• ITO	Óxido de indio y estaño ( <i>Indium Tin Oxide</i> ).
• $J_{sc}$	Densidad de corriente de cortocircuito.
• J-V	Corriente – Voltaje.
• LUMO	Orbital Molecular No ocupado más bajo ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ).
• $\bar{M}_n$	Peso molecular medio numérico.

• $\bar{M}_w$	Peso molecular medio másico.
• $\eta$	Eficiencia.
• OPVs	Dispositivos Fotovoltaicos Orgánicos ( <i>Organic Photovoltaics</i> ).
• OSC	Celdas Solares Orgánicas ( <i>Organic Solar Cells</i> ).
• PC	Polímero Conductor.
• PC <sub>71</sub> BM	Éster metílico de ácido fenil -C <sub>61</sub> - butírico ( <i>Phenyl-C71-Butyric Acid Metil Ester</i> ).
• PCE	Eficiencia de conversión de energía ( <i>Power Conversion Efficiency</i> ).
• PDI	Índice de polidispersidad ( <i>Polidispersity index</i> )
• PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenedioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato).
• PbMAI <sub>3</sub>	Yoduro de plomo metil amonio
• PFN	Poli[(9,9-bis (3'-( <i>N,N</i> -Dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)alt-2,7(9,9-dioctilfluoreno)].
• P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
• PSC	Celdas Solares de Polímero ( <i>Polymer Solar Cell</i> ).
• PV	Fotovoltaico ( <i>photovoltaic</i> ).
• RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
• ROM	Microscopio óptico de refracción (refracting optical microscope).
• T <sub>d</sub>	Temperatura de descomposición.
• T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalización.

• $T_g$	Temperatura de transición vítrea.
• TGA	Análisis Termogravimétrico ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> ).
• UV-vis	Ultravioleta visible.
• $V_c$	Voltametría cíclica.
• $V_{oc}$	Voltaje de circuito abierto.
• XRD	Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction).

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Consumo total de energía per cápita y potencia media utilizada per cápita de algunos países en 2011 [11].	9
Tabla 2: PCE de algunas celdas solares inorgánicas [20].	15
Tabla 3: Tabla de mezclas para la fabricación de celdas a base de P3HT-PCBM.	37
Tabla 4: Tabla de dispositivos experimentados fabricados con P3HT-PCBM.	37
Tabla 5: Tabla de mezclas para la preparación de dispositivos TBHJ de perovskita.	38
Tabla 6: Tabla de experimentos de dispositivos fabricados TBHJ con capa activa de perovskita por métodos de sublimación, un paso y dos pasos.	39
Tabla 7: Tabla de concentraciones utilizadas para la capa conductora de electrones a base de fullereno PCBM.	42
Tabla 8: Tabla de mezclas para la fabricación de dispositivos con P3HT-PCBM-Perovskita.	43
Tabla 9: Tabla de experimentos de dispositivos fabricados TBHJ, BHJ con capa activa de P3HT-PCBM-perovskita por métodos de sublimación, un paso.	45
Tabla 10: Tabla de mezclas para la preparación de películas perovskita usando aditivos.	46
Tabla 11: Tabla de experimentaciones de dispositivos con perovskita usando aditivos.	46
Tabla 12: Promedios de peso molecular de las muestras determinada por GPC.	58
Tabla 13: Transiciones térmicas obtenidas del P3HT.	59
Tabla 14: <i>Band gap</i> y niveles de energía del P3HT.	61
Tabla 15: Resultados de las curvas J-V para los dispositivos OPV fabricados de capa activa P3HT-PCBM.	79
Tabla 16: Resultados de las curvas J-V para los dispositivos OPV fabricados de capa activa perovskita de sublimación y método de un paso.	81
Tabla 17: Resultados de las curvas J-V para los dispositivos del experimento E27 OPV fabricados de capa activa perovskita por el método de sublimación.	81
Tabla 18: Resultados de las curvas J-V para los dispositivos OPV fabricados de capa activa de perovskita en polvo y P3HT-PCBM.	83
Tabla 19: Resultados de las curvas J-V para los dispositivos OPV fabricados de capa activa de perovskita depositada por sublimación y una capa de P3HT-PCBM.	84
Tabla 20: Tabla de referencias comparativas de celdas fabricadas con el polímero P3HT sintetizado.	89
Tabla 21: Tabla de referencias comparativas de celdas fabricadas con Perovskitas.	90

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Los diferentes portadores de energía y como son utilizados [12].	9
Figura 2: a). Producción fotovoltaica global, b). Clasificación de dispositivos fotovoltaicos, c). Recientes avances en celdas a base de perovskitas.	11
Figura 3: (a) ilustración de la absorción de un fotón en un semiconductor con band gap $E_g$ . El fotón con energía $E_{ph} = h\nu$ excita un electrón de $E_i$ a $E_f$ . En $E_i$ un hueco es creado. (b) si $E_{ph} > E_g$ , una fracción de la energía se libera en forma de calor [22].	12
Figura 4: Un modelo muy simple de una celda solar. ❶ Absorción de un fotón que lleva a la generación de un par de electro-hueco. ❷ Usualmente, los electrones y los huecos se recombinan. ❸ Con membranas semipermeables los electrones y los huecos pueden ser separados. ❹ Los electrones separados pueden ser usados para conducir circuitos eléctricos. ❺ Después que los electrones pasan a través del circuito, ellos volverán a recombinarse con los huecos [22].	13
Figura 5: Ilustración esquemática: a) celda de bicapa, b) hetero-unión de volumen (BHJ), c) perovskita [21, 22].	16
Figura 6: Ilustración de la composición de una arquitectura BHJ comúnmente utilizada en dispositivos OPV [23].	18
Figura 7: Diagrama de representación de transferencia de electrones entre niveles de energía de materiales $p$ y $n$ en una OPV [24].	18
Figura 8: Estructuras químicas de los derivados de fullereno [25].	19
Figura 9: Copolímeros representativos $p-n$ con unidades de tiofeno [26].	19
Figura 10: Representación esquemática de una cadena polimérica que muestra muy pocos ejemplos de unidades (sub) insaturadas ( $\pi$ ) y grupos hidrofóbicos [28].	21
Figura 11: Técnicas de caracterización fisicoquímica de los polímeros conductores [29].	22
Figura 12: Ilustración de una deposición por <i>spin coating</i> [30,31].	23
Figura 13: Mecanismo general de las reacciones de acoplamiento cruzado [33].	24
Figura 14: Acoplamientos carbono carbono (C-C) tradicionales para materiales conjugados, (1) Stille, (2) Suzuki, (3) Negishi, (4) Kumada, (5) Murahashi, (6) Yamamoto [32].	24
Figura 15: Ilustración de la polimerización del P3HT a) método Stille, b) Método de arilación directa [32].	25
Figura 16: Estructura de la perovskita: A: catión orgánico, B: catión inorgánico X: haluro [34].	26
Figura 17: Diagrama esquemático de niveles de energía para diferentes perovskitas [37].	27
Figura 18: Uno y dos pasos para obtener una película de perovskita [37].	28
Figura 19: Mecanismos de reacción para la formación de la perovskita [42].	29
Figura 20: Gráfica J-V para una celda OPV típica [23].	30
Figura 21: Esquema de reacción para el P3HT.	32
Figura 22: Ciclo catalítico propuesto en representación de la polimerización del P3HT.	33

Figura 23: Esquema de la estructura del dispositivo BHJ con capa activa.....	36
Figura 24: Esquema de la estructura del dispositivo TBHJ con capa activa de perovskita.....	38
Figura 25: Ilustración del procedimiento para fabricar películas de perovskita por el método de sublimación [37]. .....	40
Figura 26: Ilustración del procedimiento para fabricar películas de perovskita por el método de dos pasos [37]. .....	41
Figura 27: Ilustración del procedimiento para fabricar películas de perovskita por el método de un paso [37]. .....	41
Figura 28: Esquema de la estructura del dispositivo TBHJ a) capa activa P3HT-PCBM/ PbMAI <sub>3</sub> b) Bicapas P3HT-PCBM y PbMAI <sub>3</sub> .....	42
Figura 29: Ilustración del procedimiento para fabricar películas de perovskita por el método de sublimación empleando mezclas Q y R [37]. .....	47
Figura 30: RMN de <sup>1</sup> H de P3HT en CDCl <sub>3</sub> . .....	52
Figura 31: RMN de <sup>1</sup> H de P3HT, ampliación para la evaluación de diadas. ....	53
Figura 32: RMN de <sup>1</sup> H de P3HT, ampliación para la evaluación de triadas.....	54
Figura 33: Espectro de IR del P3HT sintetizado.....	55
Figura 34: Espectros UV-vis del P3HT, analizado en película.....	56
Figura 35: Espectros UV-vis del P3HT, fracción de cloroformo, fracción de hexano con PCBM depositados y analizados en película. ....	57
Figura 36: Curvas de distribución del P3HT.....	58
Figura 37: Gráfica DSC del P3HT.....	59
Figura 38: Voltamperograma del potencial de oxidación (HOMO) del P3HT.....	60
Figura 39: Voltamperograma del potencial de reducción (LUMO) del P3HT. ....	61
Figura 40: Esquema 3D representativo de la rugosidad Sq en el estudio AFM [47]. .....	62
Figura 41: Micrografías de películas de P3HT-PCBM para determinar la rugosidad, Sq = 10.94 nm.....	63
Figura 42: Micrografías de películas de P3HT-PCBM para determinar el espesor, distancia = 119.1 nm.....	63
Figura 43: Imágenes de películas de P3HT-PCBM en microscopio óptico de refracción.....	64
Figura 44: Espectro UV-vis de películas de perovskita fabricada por el método de sublimación y un paso. ....	65
Figura 45: Espectro UV-vis de película de PbMAI <sub>3</sub> fabricada por el método de un paso utilizando DIO como aditivo y de película de perovskita fabricada por el método de sublimación utilizando PbCl <sub>2</sub> y PbI <sub>2</sub> como materiales precursores....	66
Figura 46: Espectro UV-vis de película del P3HT + perovskita en polvo + PC <sub>61</sub> BM.....	67
Figura 47: Imagen de la formación de estructuras cristalinas de perovskita [48]. .....	68
Figura 48: XRD de perovskita depositada en película sobre un sustrato de vidrio por el método de sublimación. ....	69
Figura 49: XRD de película de perovskita fabricada por el método de sublimación utilizando 9 μL. ....	70
Figura 50: Espectro XRD de la película de perovskita fabricada por el método de sublimación.....	71
Figura 51: Espectro XRD de la película de perovskita fabricada por el método de sublimación utilizando PbCl <sub>2</sub> y PbI <sub>2</sub> como materiales precursores.....	72

Figura 52: Micrografías de películas de perovskita para determinar la rugosidad, $S_q = 13.19$ nm. ....	73
Figura 53: Micrografías de películas de perovskita para determinar el espesor, distancia = 211.5 nm, $S_q = 13.19$ nm. ....	73
Figura 54: Micrografías de películas de perovskita para determinar la rugosidad, $S_q = 13.19$ nm. ....	74
Figura 55: Micrografías de películas de perovskita para determinar el espesor, distancia = 221.3 nm. ....	74
Figura 56: Micrografías de películas de perovskita para determinar la rugosidad, a) perovskita, b) perovskita fabricada por el método de dos pasos usando DIO como aditivo, c) perovskita fabricada por el método de sublimación combinando materiales precursores $PbI_2$ y $PbCl_2$ . ....	75
Figura 57: Imágenes de películas de perovskitas en microscopio óptico de refracción por distintos métodos de fabricación a) perovskita por el método de dos pasos, b) perovskita fabricada por sublimación, c) perovskita fabricada por un paso y d) perovskita fabricada con $PbI_2$ - $PbCl_2$ por el método de un paso. ....	76
Figura 58: Imágenes de películas de perovskitas en microscopio óptico de refracción por distintos métodos de fabricación. ....	77
Figura 59: Imágenes de películas de perovskitas en microscopio óptico de refracción por distintos métodos de fabricación a) película fabricada por sublimación, b) película dopada con DIO, c) película con mezcla de precursores $PbI_2$ y $PbCl_2$ . ....	78
Figura 60: Gráfica de $V_{oc}/J_{sc}$ de las celdas de capa activa P3HT-PCBM. ....	80
Figura 61: Gráfica de $V_{oc}/J_{sc}$ de las celdas de capa activa de $PbMAI_3$ - $PC_{61}BM$ . ....	81
Figura 62: Gráfica de $V_{oc}/J_{sc}$ de una celda de capa activa de perovskita con configuración: ITO/PEDOT: PSS / $PbMAI_3$ /PCBM/FM. ....	82
Figura 63: Gráfica de $V_{oc}/J_{sc}$ de las celdas de capa activa perovskita en polvo (sublimación)-P3HT-PCBM. ....	83
Figura 64: Gráfica de $V_{oc}/J_{sc}$ de las celdas de capa activa perovskita (depósito en capa por sublimación)-P3HT-PCBM. ....	84

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los recursos renovables son fuentes de energía inagotables, limpias y muestran crecimiento competitivo considerable que mejora todos los días. A diferencia de los combustibles fósiles (petróleo) su diversidad, abundancia, potencial para ser aprovechados en cualquier parte del planeta y puesto que no producen gases efecto invernadero durante su funcionamiento causantes del cambio climático; los hacen alternativas importantes para desarrollo e investigación en nuevas tecnologías energéticas.

De acuerdo con la agencia internacional de la energía [5] la demanda de electricidad aumentará un 70% en el 2040 principalmente en regiones como india, china, África, medio oriente, y el sureste asiático. El desarrollo de energías limpias es imprescindible para mitigar que los efectos del cambio climático sean devastadores. La comunidad internacional suscribió con la cumbre mundial del clima el Acuerdo de París en diciembre del 2015 que establece en el 2020 reducir las emisiones de forma que la temperatura del planeta quede debajo de los dos grados, acuerdo en el cual firmaron más de 200 países incluido México entre ellos [6].

A nivel mundial la reducción de los combustibles fósiles muestra una necesidad de contar con energía renovable, limpia y económica (tales como la eólica, hidroeléctrica y solar) y lo cual se ha convertido en uno de los retos más importantes para la humanidad.

En particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más comercial son las celdas solares a base de silicio las cuales con la transformación de la luz del sol en electricidad es a través del efecto fotovoltaico. (PV-acrónimo en inglés). Estas celdas actualmente presentan una eficiencia de conversión de potencia eléctrica mayor al 20% [7]. Sin embargo, esta tecnología requiere condiciones de fabricación muy especializadas que representan un costo muy alto y no rentable para determinadas aplicaciones. Además, dichas condiciones generan

importantes residuos contaminantes como el CO<sub>2</sub>. Una alternativa para abaratar costos de producción y minimizar la generación de residuos tóxicos, es el uso de semiconductores orgánicos como sustitución del silicio.

Las celdas solares orgánicas (OPVs) absorben la luz mediante polímeros (pequeñas moléculas que generan corriente eléctrica) conocidos como el P3HT, PCDTBT, etc. Tienen el potencial de reducir el costo de producción de energía solar, además, presentan características como dispositivos ligeros, flexibles y opciones en presentaciones semitransparentes o coloridas. El campo de las OPVs ha crecido enormemente y gran parte de este desarrollo se debe al desarrollo de polímeros eficientes en absorción de luz, generación y transporte de cargas.

Las OPVs han sido una alternativa por sus sencillos y económicos procesos de fabricación algunos de ellos como *spin coating*, inyección de tinta, raspador e impresión roll-to-roll.

Se han hecho grandes esfuerzos considerables para lograr eficiencias de conversión de energía (PCE) competitivas versus las celdas solares convencionales a base de silicio. La solución de celdas solares orgánicas han sido una alternativa prometedora llegado a tener eficiencias por arriba del 9% [4]. Actualmente, se investiga en nuevos materiales que ayuden en aumentar el PCE, por ejemplo, en el desarrollo de materiales semiconductores, es el caso de los polímeros donadores de electrones de bajo *band gap* junto con moléculas aceptores de electrones como los derivados del fullereno y polímeros con estructura donador-aceptor, materiales con funciones efectivas para el transporte de carga y huecos, además, los componentes son amigables con el medio ambiente por su facilidad de degradación. Sin embargo, presentan algunas desventajas como baja durabilidad, aunque no se pretende que tengan el mismo tiempo de vida que las celdas de silicio, se estudia la manera en que se pueda incrementar la durabilidad en algunos años.

Recientemente surgen las celdas solares basadas en perovskita (haluros organometálicos) han llamado la atención científica por llegar a registrar eficiencias de mejora de conversión de 28% [4]. La perovskita presenta estructuras orgánico-inorgánico (híbridas) y en particular por su cristalinidad, la uniformidad de cobertura sobre el sustrato son puntos críticos para obtener altos PCE en los dispositivos a los que se le coloque este material.

El desarrollo de tecnologías que combinan materiales orgánicos e inorgánicos son objetivos de investigación para desarrollar celdas solares híbridas. Combinaciones de materiales híbridos constituyen una tecnología nueva, atractivos por propiedades electrónicas estables y por su facilidad para ser depositados a temperatura ambiente y a presión atmosférica en un solo dispositivo.

## 1.2 Antecedentes

Un primer reporte fue el trabajo realizado por Hanbin Jeong y Jae Kwan Lee (2015) en el Departamento de Educación Química Universidad de Chosun en república la de Korea, ellos realizaron: “Hetero-unión híbrida orgánica e inorgánica de granos ternarios con polímero-PCBM y perovskita nano estructurada de bajo *band gap* para mejorar la eficiencia de las celdas solares orgánicas” [4].

Se investigó una nueva configuración de híbrido heterogéneo ternario (TBHJ) orgánico-inorgánico compuesta por perovskita nano-estructurada  $(\text{CH}_3)_3\text{NHPbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) con bajo *band gap* poli[2,6- (4,4-bis (2-etilhexil) -4H-ciclopenta [2,1-b; 3,4-b ' ] ditiofeno) -alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] (PCPDTBT)-fullereno. Las películas se prepararon mediante moldeo por centrifugación secuencial (*spin coating*) de nano-puntos  $\text{MAPbI}_3$  escasamente cubiertos y compuestos de hetero-unión a granel PCPDTBT-PCBM (BHJ) sobre sustratos ITO / PEDOT: PSS. La configuración del dispositivo híbrido

TBJH que comprende nanopartículas de perovskita MAPbI<sub>3</sub> tratadas con diiodooctano (DIO) y un compuesto BHJ PCPDTBT-PCBM procesado con aditivo DIO exhibió excelentes resultados. El aditivo DIO desempeñó un papel clave en el desarrollo de estructuras perovskitas de nano-puntos MAPbI<sub>3</sub> e indujo el crecimiento de cristalinidad direccional de las morfologías constructivas longitudinales tales como nano varillas. Mejoraron la corriente y el potencial de voltaje comparados con los de los dispositivos BHJ convencionales y condujeron a un aumento de la eficiencia de 28% comparando con el dispositivo sin perovskita. Este rendimiento fotovoltaico mejoró a partir de las mayores eficiencias cuánticas aportadas por la transferencia de carga de la perovskita nanoestructurada (MAPbI<sub>3</sub>) al PCBM.

En otro trabajo reportaron Sarah Holliday, Yilin Li, Christine K. Luscombe [\[8\]](#) presentaron: “Los recientes avances en los polímeros donador-aceptor de alto rendimiento para dispositivos fotovoltaicos orgánicos”. Ellos estudiaron celdas fotovoltaicas orgánicas fabricadas con polímeros semiconductores más prometedoras para la energía solar y de bajo costo debido a su compatibilidad con las técnicas de *roll-to-roll*. En particular, el uso de polímeros ricos en electrones (donantes) ya la vez deficientes de electrones (aceptor) a lo largo del esqueleto polimérico puede producir materiales de bajo *band gap* que absorben más del espectro solar. Como resultado, las eficiencias de conversión de energía superiores al 10% son cada vez más comunes para esta tecnología. Esta revisión resume los recientes avances en la síntesis de polímeros donador-aceptor, destacando las características estructurales que son clave para proporcionar alta eficiencia, escalable y estable. También muestran una serie de polímeros destacados por sus presentar altas eficiencias en los que explican los métodos de síntesis que utilizaron para lograr obtener esos resultados tan destacados en sus dispositivos.

Kaibin Huang y otros colaboradores [\[9\]](#) diseñaron y sintetizaron poli (9,9-di-n-octilfluoreno-alt-tieno [3,4-b] pirazina) (PF8TPZ) mediante reacciones de acoplamiento de Stille. El polímero espectro exhibió varias bandas de absorción, cubriendo el rango espectral de 300 a 700 nm. El nivel de *band gap* prohibida (*band gap*) óptico y el nivel de HOMO del polímero se calculó a partir

de las medidas de espectroscopia UV-vis y voltametría cíclica, respectivamente. El nivel de HOMO del polímero fue de -5.44 eV y el intervalo de banda óptica fue de 1.88 eV. Las celdas solares híbridas inorgánicas-orgánicas basadas en el copolímero se fabricaron y ensayaron con una estructura de Pt / PEDOT: PSS / copolímero: TiO<sub>2</sub> / FTO bajo la iluminación de AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup>. Los parámetros correspondientes de Voc, Jsc, FF y PCE de estos dispositivos se miden en 0.68 V, 1.98 mA/cm<sup>2</sup>, 0.54 y 0.74 %, respectivamente.

En el 2010 Guangjin Zhao, Youjun He y Yongfang Li, [\[52\]](#) quienes optimizaron un dispositivo fotovoltaico basado en Poly(3-Hexiltiopheno), P3HT, e Ideno-C 60 Bisaducto (ICBA), su dispositivo fotovoltaico tuvo una configuración del tipo BHJ. El P3HT fue utilizado como material donador de electrones y el ICBA como aceptor de electrones, lo utilizaron como alternativa de sustitución de los derivados de fullerenos, el cual reportaron tener que tiene un alto nivel de energía LUMO de -3.74 eV. El dispositivo con estructura de ITO/ PEDOT:PSS / P3HT:ICBA (1:1 en peso)/ Ca/ Al, fue optimizado logrando obtener un PCE de 6.48%, con un Voc de 0.84 V, una corriente de cortocircuito (Jsc) de 10.61 mA / cm<sup>2</sup>, y un FF del 72.7%, además, afirman que los valores son de los más altos reportados en las literaturas en ese momento para las celdas basadas en P3HT.

### **1.3 Planteamiento del problema**

Debido a la creciente demanda para encontrar nuevas alternativas para generar fuentes de energía que sea renovable, limpia y económica, la síntesis y caracterización de celdas solares orgánicas presentan una buena alternativa para desarrollar nuevas tecnologías. Sin embargo, aún presentan bajos estándares de eficiencia de conversión de energía y aunque no se pretende que estos polímeros sean utilizados para sustituir las celdas de silicio, se requiere que puedan ser un medio rentable como fuente energética por lo que la investigación sobre nuevos polímeros con

estructuras donador-aceptor podría ser un área de oportunidad para la innovación de proyectos sustentables.

## **1.4 Justificación**

El empleo de materiales orgánicos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos es una alternativa actualmente considerada por diversos grupos de investigación. Lo que busca la tecnología híbrida es tener ventajas de ambos tipos de celdas orgánicas-inorgánicas, pocos países cuentan con desarrollo de esta tecnología, contribuye a resolver el problema de sustentabilidad y puede usarse en una amplia gama de dispositivos.

## **1.5 Hipótesis**

El estudio de un sistema híbrido polímero-perovskita como capa activa de dispositivos fotovoltaicos, la relación con la eficiencia de conversión de energía (PCE), permitirá encontrar el mejor sistema orgánico-inorgánico de capa activa para incrementar el PCE de un dispositivo fotovoltaico (OPV).

## **1.6 Objetivo General**

Sintetizar, caracterizar fisicoquímicamente y evaluar el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regiorregular y la perovskita ( $\text{MAPbI}_3$ ) en la capa activa híbrida de dispositivos fotovoltaicos.

## 1.7 Objetivos específicos

- 1. Síntesis química del P3HT regiorregular a través de la reacción de polimerización arilación directa.
- 2. Caracterización fisicoquímica del P3HT obtenido a través de RMN, FT-IR, UV-vis, TGA-DSC, GPC, AFM.
- 3. Estudio de las propiedades eléctricas (determinación de niveles HOMO-LUMO y en consecuencia el *band gap* por voltamperometría cíclica), ópticas (absorción-emisión) y mecánicas (formación de películas) del P3HT-rr sintetizado, para determinar su posible uso en dispositivos fotovoltaicos.
- 4. Síntesis de la perovskita a partir de  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  y MAI por los métodos de un paso, dos pasos y sublimación.
- 5. Evaluación del P3HT, de la perovskita y de la mezcla de ambos en la capa activa de celdas solares con arquitectura de hetero-uniión de volumen.

## 1.8 Alcance

En este proyecto plantea la síntesis de un P3HT regiorregular y perovskita en la capa activa de celdas solares, con lo anterior se busca incrementar la eficiencia de dichos dispositivos, analizar la compatibilidad de estos materiales en la fabricación de celdas y establecer parámetros de diseño en los dispositivos.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Energía

Entender un concepto básico de lo que es energía, es uno de los principios en los que se basan los sistemas de transformación de energía y se puede presentar de formas diferentes como energía elástica, nuclear, química, etc. Por dar algunos ejemplos, sin embargo, como menciona R. Feynman hasta ahora no se tiene conocimiento exacto de lo que es la energía [10]. Se puede calcular mediante fórmulas que connotan cantidades físicas una de estas relaciones importantes es entre la energía, fuerza y poder. Estos conceptos pueden estudiarse detenidamente en *The Feynman Lectures on Physics*.

#### 2.1.1 Humanos y consumo de energía

Todos los seres vivos requieren consumo de energía, el cuerpo humano específicamente la requiere en forma de comida para que pueda desempeñar diferentes funciones como caminar, circular la sangre, mantener cierta temperatura, etc. Un cuerpo humano adulto necesita alrededor de 10 000 KJ todos los días [11]. Además de esto la energía también se ocupa para actividades cotidianas como la calefacción, transportes, luz eléctrica, alimentos. La energía se va transformando a manera que pueda satisfacer nuestra necesidad, ésta no puede ser producida, pero siempre se convierte con respecto tiempo, la cantidad no cambia, a manera que la podemos utilizar para que trabaje para nosotros, como ejemplo es un motor eléctrico, en el que convertimos la energía eléctrica en energía mecánica.

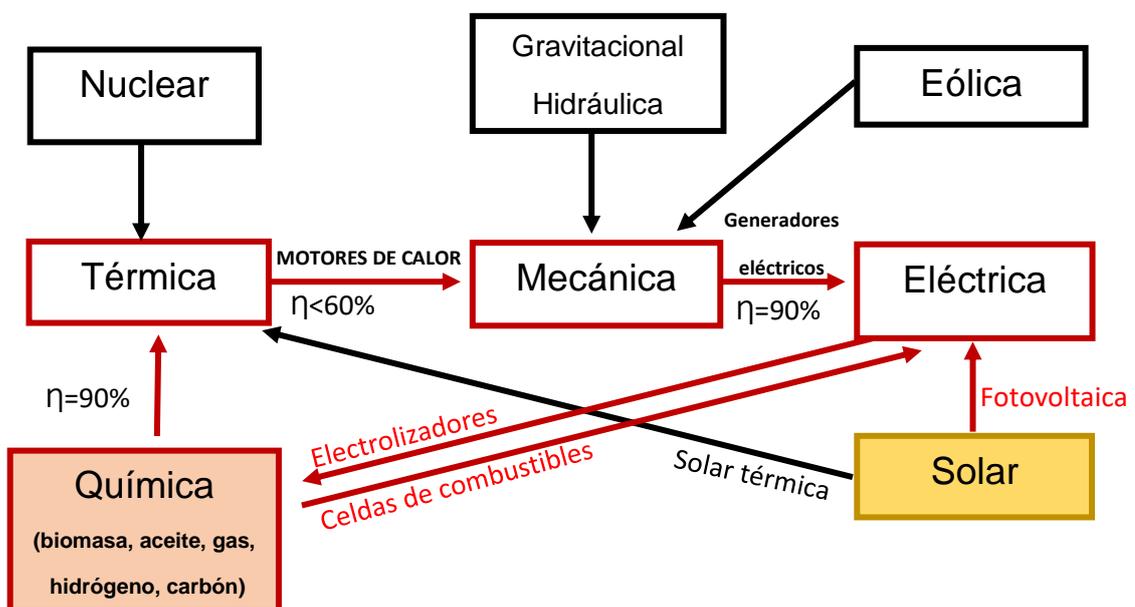
El avance de la tecnología demanda un mayor consumo de energía para países en los que se desarrollan rápidamente requiriendo más abastecimiento por habitante.

**Tabla 1:** Consumo total de energía per cápita y potencia media utilizada per cápita de algunos países en 2011 [11].

País	Consumo de energía (kWh/cápita)	Potencia promedio (W/cápita)
E. U. A	81 642	9 319
Holanda	53 963	6 160
Alemania	44 310	5 058
China	23 608	2 695
India	6 987	797

En la Tabla 1 muestran los datos publicados por la International Energy Agency (IEA) en el 2011 y se aprecia el consumo de energía en algunos países reconocidos por su constante demanda de energéticos por cápita y potencia promedio. E. U. A. usa una potencia promedio de 9 319 W, que al contrario de un ciudadano de la india que usa apenas una décima parte del consumo comparado con E.U.A. La alta oferta y demanda de energéticos causada por el crecimiento de la población predicen que para el 2040, sean 9 mil millones de habitantes según el estudio que publicó la OECD en el 2011.

### 2.1.2 Métodos de conversión de energía

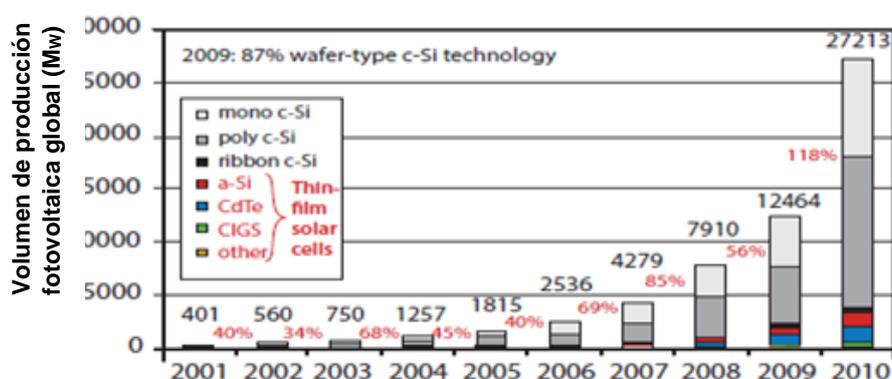


**Figura 1:** Los diferentes portadores de energía y como son utilizados [12].

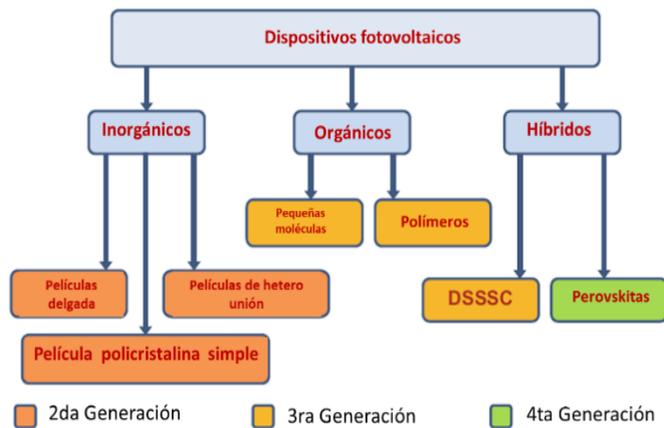
La Figura 1 es una representación por Leon Freris, en el cual busca expresar las formas de conversión de la energía y la importancia de la eficiencia. La mayoría de la energía eléctrica del mundo se genera con un turbogenerador que está conectado a una turbina de vapor, donde el carbón es la principal fuente de energía. A lo largo de todos los procesos la electricidad producida a partir de combustibles fósiles, al menos, el 50% de la energía química disponible inicial se pierde en los diversos pasos de conversión. La energía solar son una gran oportunidad de estudió, ya que los dispositivos fotovoltaicos permiten convertir fotones directamente en energía eléctrica sin tener que pasar por costosos generadores para su producción.

### 2.1.3 Tecnología fotovoltaica

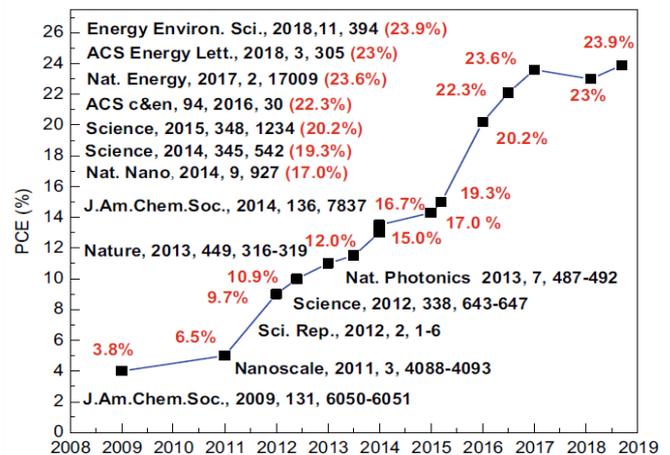
El crecimiento en la producción de celdas fotovoltaicas ha ido incrementando a grandes pasos, en la Figura 2 a), muestra un crecimiento en la fabricación del 2001 al 2010 reportados por “*Global Market Outlook*” [13]. Muestra una relación entre potencia ( $MW_p$ ) con respecto al tiempo y se puede apreciar un crecimiento en la producción de celdas solares anualmente que ha ido en aumento alrededor de un 40% al año.



a). Producción fotovoltaica global 2001-2010 [13].



b). Clasificación de dispositivos correspondientes a inorgánicos, orgánicos e híbridos [58].



c). Progreso de eficiencias en los últimos 8 años de las celdas solares de perovskita [58].

**Figura 2:** a). Producción fotovoltaica global, b). Clasificación de dispositivos fotovoltaicos, c). Recientes avances en celdas a base de perovskitas.

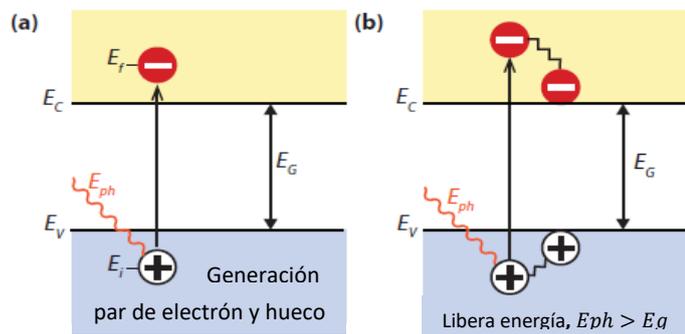
El crecimiento en la tecnología en los dispositivos fotovoltaicos ha logrado ir evolucionado con respecto al tiempo siendo reconocida como una fuente de esencial de energía limpia [58], en la Figura 2 b), muestra la clasificación de las celdas solares situando polímeros orgánicos y micromoléculas en celdas de 3<sup>ra</sup> generación. Los híbridos se han clasificado como la tecnología de 4<sup>ta</sup> generación en dispositivos fotovoltaicos, tales como las celdas sensibilizadas por tinte (DSSSC) y las perovskitas se han vuelto como los materiales para celdas solares del momento. La Figura 2, c), muestra un compilado de los últimos 8 años del crecimiento de los dispositivos a base de perovskitas logrando en el último año reportar en estos dispositivos eficiencias por arriba del 23% logrando alcanzar desempeños tan altos como los dispositivos comerciales [59]. Las perovskitas son una alternativa prometedora de bajo costo con una alta capacidad de convertir energía solar en eléctrica.

## 2.1.4 Principio de una celda solar

Las celdas solares funcionan por el principio de efecto fotovoltaico donde los electrones se transportan entre materiales semiconductores por su respuesta a la radiación electromagnética. En 1905, Albert Einstein entendió que este efecto se puede explicar suponiendo que la luz se compone de cuantos de energía llamados fotones. La energía de tal fotón está dada por:

$$E = h\nu$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la luz. Por su explicación del efecto fotoeléctrico Einstein recibió el Premio Nobel de Física en 1921 [14].



**Figura 3:** (a) ilustración de la absorción de un fotón en un semiconductor con band gap  $E_g$ . El fotón con energía  $E_{ph} = h\nu$  excita un electrón de  $E_i$  a  $E_f$ . En  $E_i$  un hueco es creado. (b) si  $E_{ph} > E_g$ , una fracción de la energía se libera en forma de calor [22].

El efecto fotovoltaico se puede dividir en tres procesos básicos:

1.- Generación de portadores de carga debido a la absorción de fotones en los materiales que forman la unión:

Cuando un material absorbe un fotón este excita un electrón en un nivel de energía inicial  $E_i$  a un nivel de energía mayor  $E_f$ , como se muestra en

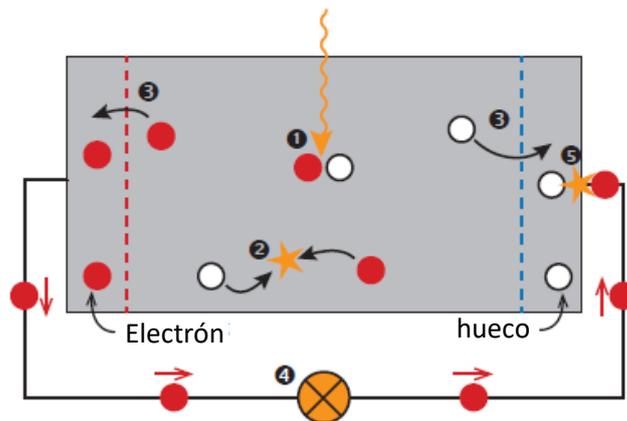
Figura 3 (a). La energía del fotón es igual a la diferencia de energía electrónica de  $E_i$  y  $E_f$ .

$$h\nu = E_f - E_i$$

Los materiales semiconductores necesitan poblar los niveles bajos de energía ésta se denomina banda de valencia ( $EV$ , LUMO), los niveles más altos de energía se les llama banda de conducción ( $EC$ , HOMO), la diferencia entre estas bandas se le llama *band gap*.

$$E_g = EC - EV$$

Cuando un fotón tiene una energía más baja que el *band gap* éste no será absorbido y pasará por el material sin ninguna interacción [15]. Si se excita un electrón de  $E_i$  a  $E_f$ , se crea un vacío en  $E_i$ . Este vacío se comporta como una partícula con una carga positiva elemental y se llama hueco.



**Figura 4:** Un modelo muy simple de una celda solar. ① Absorción de un fotón que lleva a la generación de un par de electro-hueco. ② Usualmente, los electrones y los huecos se recombinan. ③ Con membranas semipermeables los electrones y los huecos pueden ser separados. ④ Los electrones separados pueden ser usados para conducir circuitos eléctricos. ⑤ Después que los electrones pasan a través del circuito, ellos volverán a recombinarse con los huecos [22].

En la absorción de un fotón se crean pares de electrones y huecos Figura 4 ①. La eficiencia de conversión está limitada por la termodinámica entre 67% y 86% de la luz solar no concentrada y concentrada respectivamente [16].

2.- Separación las cargas fotogeneradas en el cruce de los materiales:

Los pares de electrones y huecos regresaran al nivel de energía inicial  $E_i$  como se ilustra en la Figura 4 ②. La energía almacenada entre los pares de electrones y huecos puede ser utilizada en circuitos eléctricos para realizar un trabajo a través de membranas presentes en los dos lados del material absorbedor de manera que los electrones y los huecos fluyen a través de éstas independientemente una de la otra como se ilustra en la Figura 4 ③ [16].

Las membranas normalmente se forman con materiales donador ( $p$ ) y aceptor ( $n$ ). La celda solar se debe de diseñar de manera que los electrones y huecos lleguen a las membranas antes de que se recombinen, requisito que limita el espesor del material absorbedor.

3.- Recolección de los portadores de carga fotogenerados en las terminales de la unión:

En este proceso las cargas son extraídas hacia contactos eléctricos para realizar un trabajo en un circuito eléctrico (Figura 4 ④). La energía química de los pares de huecos y electrones se convierte en energía eléctrica y al terminar el circuito los electrones se vuelven a recombinar Figura 4 ⑤.

Mecanismos de pérdida

Los mecanismos de perdida más importantes que cuidar en el *band gap* son los siguientes:

- La incapacidad de convertir fotones por debajo del *band gap*.
- La termalización de las energías arriba del *band gap*.

Estos mecanismos representan la mitad de energía incidente en el proceso de conversión [17]. La eficiencia máxima de conversión de energía se

considera debajo del límite de la termodinámica, los primeros en hacer este cálculo fueron Shockley y Queisser en 1961 quienes dieron una descripción detallada de estos mecanismos [18].

## 2.2 Dispositivos fotovoltaicos

El silicio es el material más utilizado en celdas solares por su gran estabilidad con respecto al tiempo de vida (> a 30 años) y se han utilizado para convertir energía en satélites, lámparas, teléfonos públicos, etc. [19]. Las celdas de arseniuro de galio (GaAs) reportan las mejores eficiencias en materiales inorgánicos (ver Tabla 2). El material tiene *band gap* de 1.43 eV el cual le da la ventaja sobre otros materiales para absorber mayor cantidad de fotones en espesores delgados [20] a continuación se muestra en la Tabla 2 una comparación del porcentaje de conversión de eficiencias (PCE) de algunos dispositivos inorgánicos comerciales.

**Tabla 2:** PCE de algunas celdas solares inorgánicas [20].

Materiales fotovoltaicos	PCE comercial/ PCE laboratorio
Si monocristalino	18% / 22-25%
Si policristalino	16% - 20%
Si amorfo	10%/12 - 16%
GaAs	28.8%

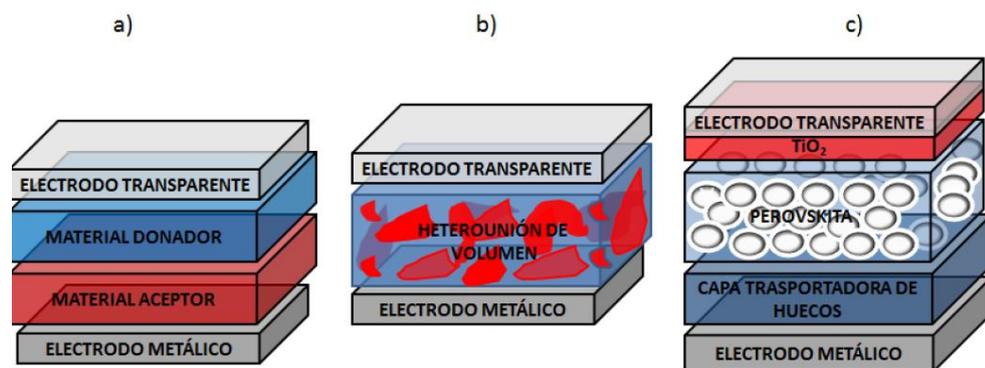
## 2.3 Arquitecturas comunes en la fabricación de celdas solares

Las celdas solares más recientes son fabricadas con distintos tipos de arquitectura, algunos ejemplos más utilizados son los siguientes:

- Celdas bicapa.

- Hetero-unión de volumen (BHJ).
- Tándem.
- Ternaria (TBHJ).

En todos estos ejemplos el material activo está ubicado entre dos electrodos uno transparente por donde entra la luz y otro metálico (ver Figura 5).



**Figura 5:** Ilustración esquemática: a) celda de bicapa, b) hetero-unión de volumen (BHJ), c) perovskita [21, 22].

Las celdas bicapa (Figura 5a) se caracterizan por tener un material donador y otro aceptor y se encuentran traslapados uno sobre el otro, el contacto entre estos permite la separación del excitón.

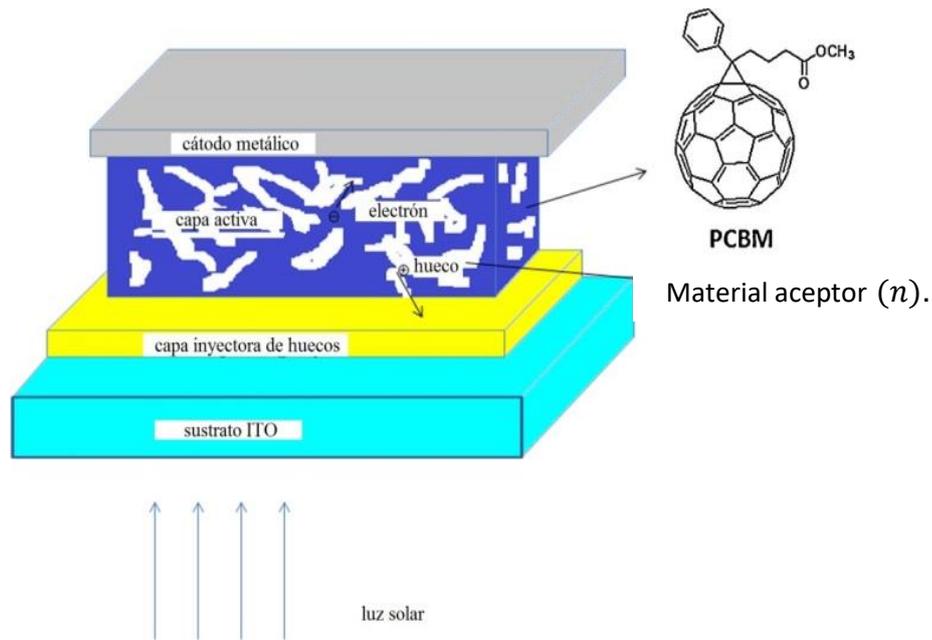
Las celdas BHJ su estructura es una mezcla de materiales donador-aceptor que favorece el contacto entre estos dos permitiendo la formación de excitones y a la foto generación de carga (ver Figura 5b), las celdas orgánicas suelen adoptar comúnmente estas estructuras para su fabricación.

Las celdas solares híbridas se caracterizan por tener una combinación de materiales orgánicos e inorgánicos (ver Figura 5c), como material orgánico tienen polímeros conjugados que absorben la luz y nanopartículas inorgánicas que son utilizadas para el transporte de electrones dentro de la estructura, su operación es similar a las celdas orgánicas a diferencia que el material orgánico donador se reemplaza por uno inorgánico.

Como se mencionó anteriormente este proyecto busca hacer un estudio para la fabricación de celdas haciendo una hibridación de materiales orgánicos e inorgánicos por esta razón se dará una descripción un poco más detallada en cuanto a celdas con estructura BHJ y híbrida de perovskita.

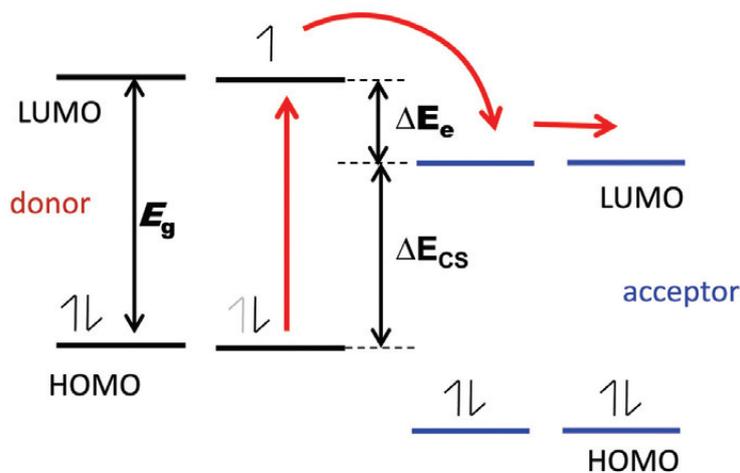
### **2.3.1 Celdas solares con capa activa de hetero-unión de volumen (BHJs):**

Las celdas con estructura BHJ son una de las más eficientes con respecto a dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPV) debido a que tiene mayor contacto con la zona activa donde interaccionan las cargas de los materiales  $p$  y  $n$ . Debido a que están mezclados los materiales  $p$  y  $n$  en forma de película delgada no hay preferencia de dirección en las cargas permitiendo separar de los excitones la mayor cantidad de electrones y huecos. En las OPV es común utilizar derivados de fullerenos como material aceptor de electrones (ver Figura 6).



**Figura 6:** Ilustración de la composición de una arquitectura BHJ comúnmente utilizada en dispositivos OPV [23].

En una OPV cuando un fotón es absorbido en el material donador ( $p$ ) se excita y éste promueve un electrón al nivel LUMO del donador ( $p$ ), este electrón se transfiere al nivel LUMO del aceptor ( $n$ ), la fuerza que impulsa al electrón a transferirse de un nivel LUMO de energía a otro es la diferencia que hay entre los niveles LUMO de energía de los materiales  $p$  y  $n$ ,  $\Delta E_e$  (Figura 7).



**Figura 7:** Diagrama de representación de transferencia de electrones entre niveles de energía de materiales  $p$  y  $n$  en una OPV [24].

## 2.4 Moléculas derivadas de fullerenos (PCBM)

De los materiales más utilizados en los dispositivos OPV son los derivados de fullerenos uno de los más reconocidos por su gran nivel de desempeño en los dispositivos es el [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>- el éster metílico del ácido butírico, abreviado como PC<sub>71</sub>BM. En la Figura 8 se muestran algunos ejemplos de los derivados de fullereno [25].

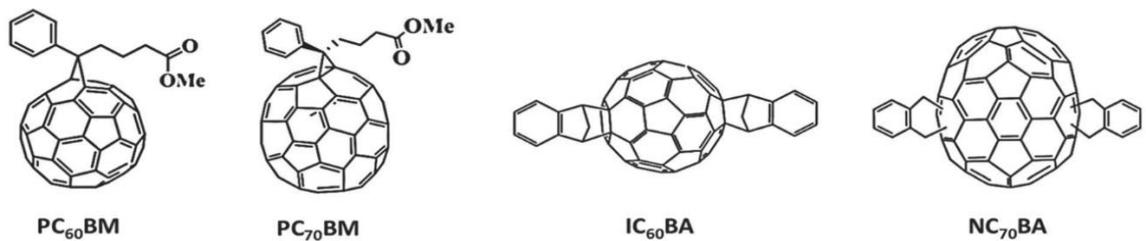


Figura 8: Estructuras químicas de los derivados de fullereno [25].

Las moléculas basadas en tiofenos son unidades donadoras de electrones que cumplen la función de construir polímeros fotovoltaicos de alta eficiencia, son muy utilizadas y han tenido gran impacto en el estudio de dispositivos OPV [26]. En la Figura 9 se aprecian algunos ejemplos de polímeros utilizados como materiales donadores y donadores aceptores.

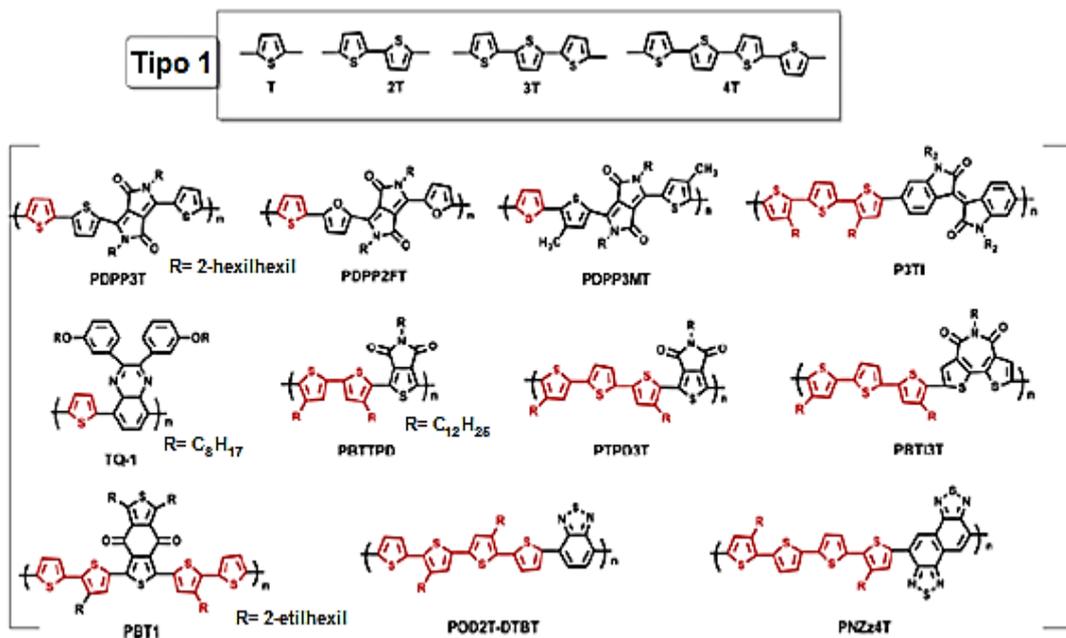


Figura 9: Copolímeros representativos *p-n* con unidades de tiofeno [26].

## 2.6 Dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPV)

Las celdas OPV han resultado obtener un enfoque ecológico y de bajo costo debido a su fácil procesabilidad en solución, ligeras y flexibles [\[27\]](#).

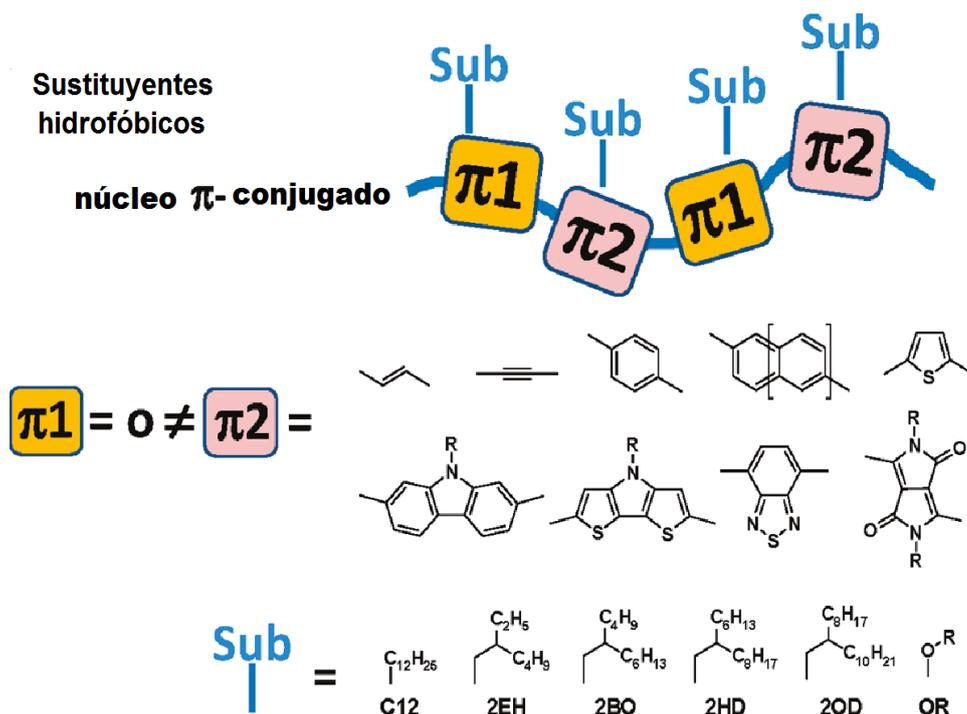
Usar materiales orgánicos tienen ventajas como:

- Amplios espectros de absorción, energías redox adecuadas, facilitan el transporte de cargas.
- Se pueden disolver en disolventes orgánicos.
- Se pueden depositar en películas delgadas flexibles.
- En su mayoría suelen ser semitransparentes.

### 2.6.1 Semiconductores poliméricos

En las celdas solares es común utilizar materiales semiconductores para su fabricación, en la capa activa se utilizan los semiconductores poliméricos para que puedan cumplir con ciertas funciones ya sea de ser donadores o donadores-aceptores de electrones, numeraremos dos de sus características a continuación:

1. Tienen estructura  $\pi$  conjugada compuesta de unidades insaturadas vinculadas resultantes en enlaces del tipo  $\pi$  a lo largo de la cadena del polímero, lo que permite transporte de carga y absorción óptica (Figura 10).
2. Funcionalización del núcleo del polímero con sustituyentes, favorecen a la solubilidad, y al estado sólido por las interacciones del núcleo.



**Figura 10:** Representación esquemática de una cadena polimérica que muestra muy pocos ejemplos de unidades (sub) insaturadas ( $\pi$ ) y grupos hidrofóbicos [28].

Las unidades insaturadas son comúnmente hidrocarburos aromáticos mono(poli)cíclicos, heterociclos, grupos olefínicos y acetilénicos simples. Según sea su conjugación y estructura, determina la solubilidad y el estado sólido del polímero, propiedades que son pieza clave para la absorción, emisión óptica, energía redox y niveles de energía orbital molecular ideales.

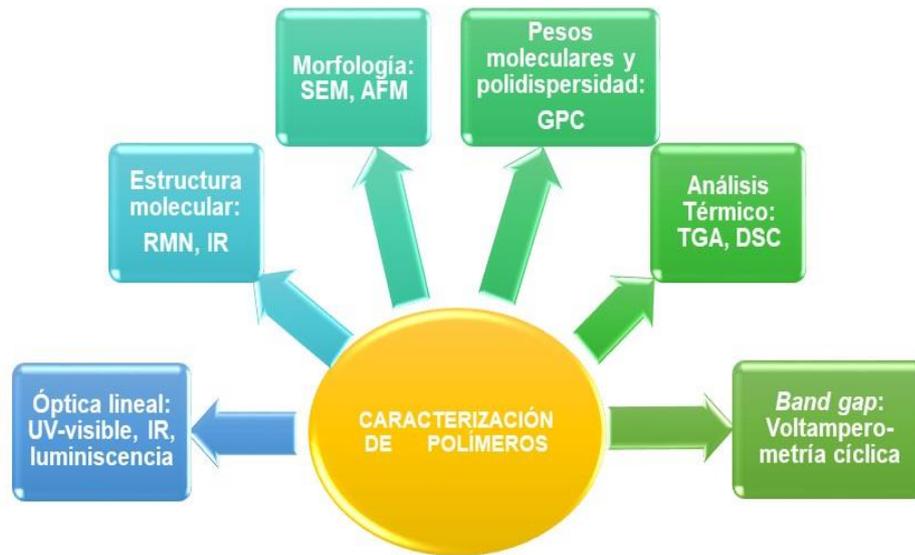
Otros parámetros por considerar en la estructura son:

- Peso molecular (Mw).
- Índice de polidispersidad (IPD).

Estos influyen en la solubilidad, morfología de la película. Cuando estos pasan de oligómeros de bajo peso molecular a polímeros de alto peso molecular la estructura electrónica, propiedades térmicas y la microestructura varían considerablemente [28].

## 2.7 Caracterización fisicoquímica

Se lleva a cabo por diversas técnicas de caracterización fisicoquímica, como se observa en la Figura 11, los polímeros conductores se evalúan mediante estas técnicas para su aplicación en las OPV.



**Figura 11:** Técnicas de caracterización fisicoquímica de los polímeros conductores [\[29\]](#).

## 2.8 Técnicas fabricación del dispositivo

Para la fabricación de las celdas solares se pueden realizar bajo diferentes técnicas unas de las más comunes son:

- *Spin coating*
- *Roll to roll*

La técnica de *spin coating* (ver Figura 12) se ha utilizado por ya algunas décadas para ayudar a fabricar películas delgadas típicamente en sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido de indio y estaño (ITO).

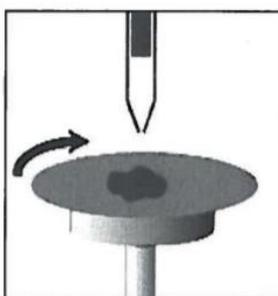
Típicamente la técnica se basa en depositar sobre el centro de los sustratos unas pequeñas gotas de la película a fabricar y se hace girar el sustrato a alta velocidad (típicamente alrededor de 3000 rpm), las gotas se dispersan

sobre la superficie del sustrato dejando una película delgada del material [30,31]. El espesor dependerá de las características del material:

- Viscosidad de la solución.
- Velocidad de secado
- Porcentaje de sólidos

Parámetros en el proceso de giro:

- Velocidad de rotación
- Aceleración
- Escape de humo



**Figura 12:** Ilustración de una deposición por *spin coating* [30,31].

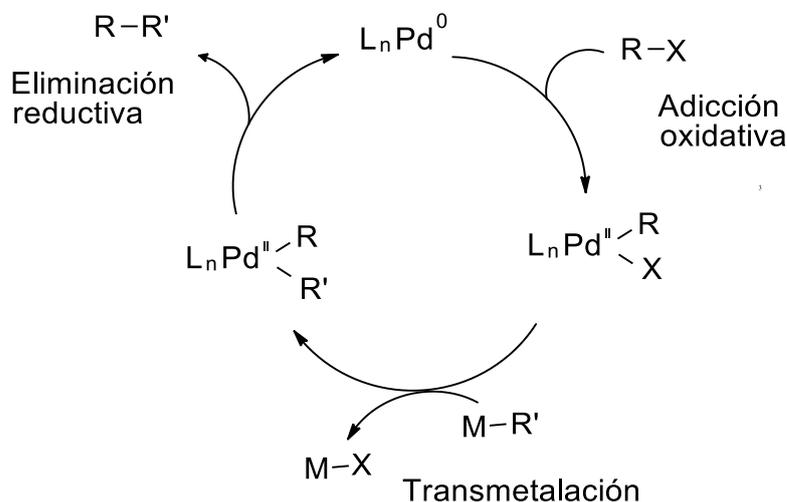
## 2.9 Métodos de síntesis

La conjugación de polímeros son procesos utilizados en varias aplicaciones, como en la fabricación dispositivos fotovoltaicos, diodos emisores de luz sensores, transistores, etc. [32]. Existen varios métodos de conjugación de polímeros entre los más utilizados son:

- Miguta Kausigi- Stille
- Suzuky Miyaura
- Arilación directa

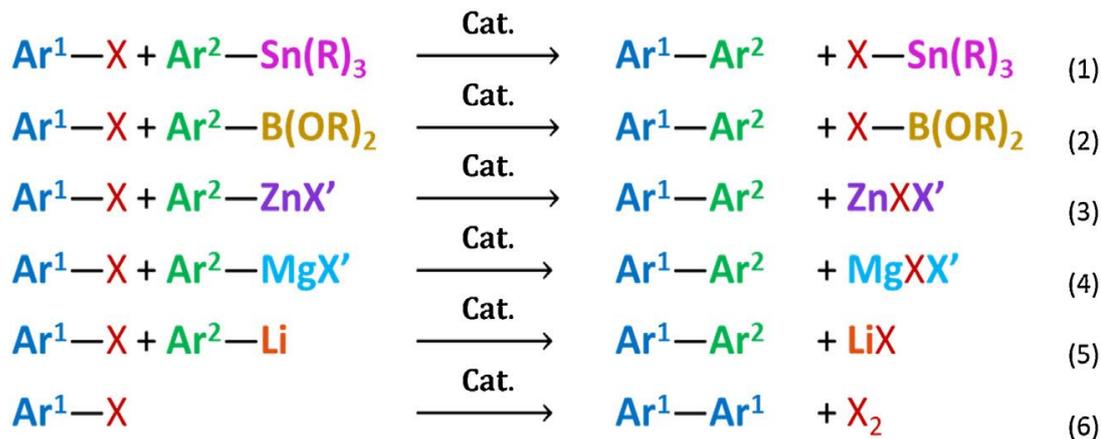
Estos son conocidos como métodos de acoplamiento de enlaces entre heteroátomos e hidrógeno y son catalizados comúnmente por acetato de paladio, dentro de estas reacciones surgen varios mecanismos de transformación como se muestra en la Figura 13. Cada paso de este ciclo

catalítico consta de varias etapas como son los procesos de disociación de enlaces previos a la adición oxidativa, transmetalación y eliminación reductiva [33].



**Figura 13:** Mecanismo general de las reacciones de acoplamiento cruzado [33].

Estos métodos de acoplamiento C-C suelen estar vinculados al uso de grupos tóxicos organometálicos además presentan dificultades para purificar debido a su inestabilidad (Figura 14) [32].



Ar = Areno, X = Halógeno, R = Alquilo

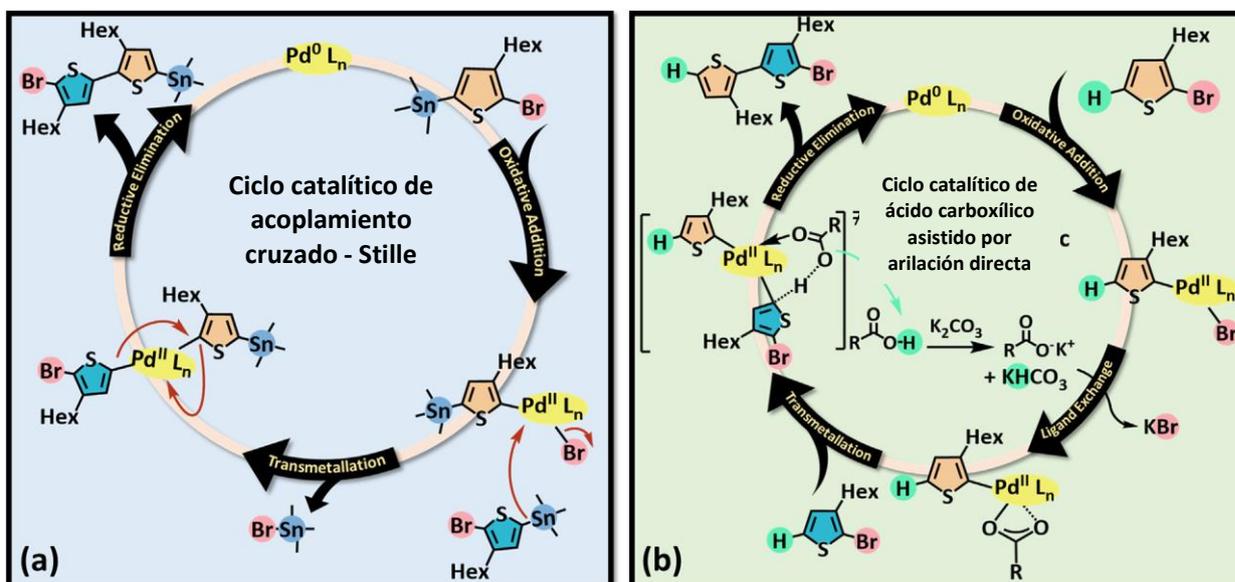
**Figura 14:** Acoplamientos carbono carbono (C-C) tradicionales para materiales conjugados, (1) Stille, (2) Suzuki, (3) Negishi, (4) Kumada, (5) Murahashi, (6) Yamamoto [32].

## 2.9.1 Polimerización por Arilación Directa (DAarP)

La arilación directa permite formar enlaces C-C entre compuestos aromáticos que contienen hidrógeno sin el uso de moléculas organometálicas [32], un gran ejemplo de estos es la síntesis P3HT como se muestra en la Figura 15 donde se observa un esquema para la síntesis del P3HT por el método de Stille y el de arilación directa.

Las ventajas de utilizar el método de arilación directa son:

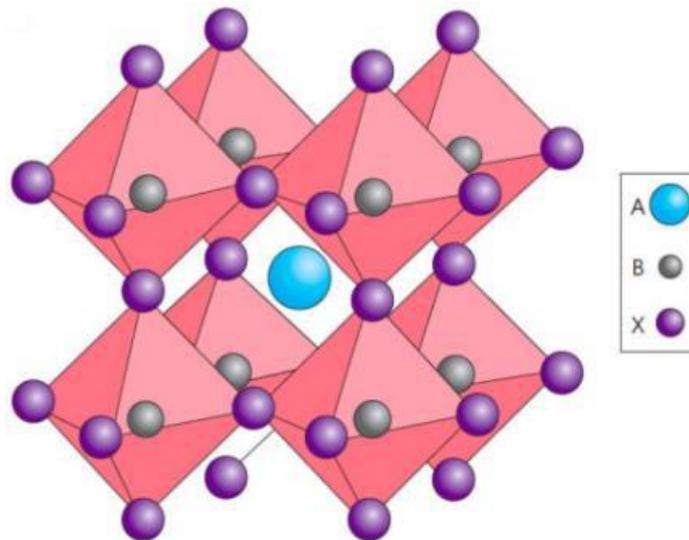
- Facilidad de preparación de monómeros
- Materiales eficientes y fácil reproducción
- Proceso de bajo costo
- Buena reactividad y solubilidad
- Reactivos y desechos menos tóxicos
- Altos rendimientos y masa molar
- Alta selectividad
- Control en los grupos terminales
- Defectos mínimos e impurezas residuales



**Figura 15:** Ilustración de la polimerización del P3HT a) método Stille, b) Método de arilación directa [32].

## 2.10 Estructura de perovskita

En la familia de cristales existen los que tienen la estructura cristalina de tipo perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}$ ) que fue descubierta por el mineralogista Gustav Rose en 1839. La composición química del material que fue descubierta fue el trióxido de calcio y titanio  $\text{CaTiO}_3$  y se nombró en honor de Lev Perovski [\[34\]](#).



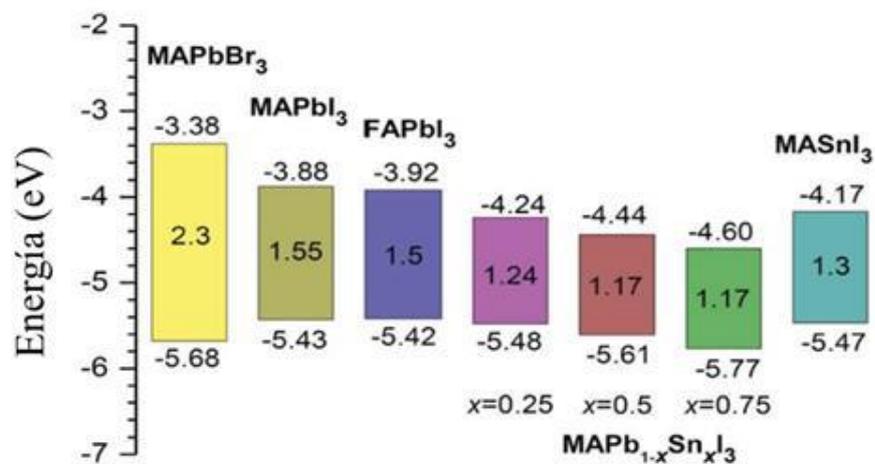
**Figura 16:** Estructura de la perovskita: A: catión orgánico, B: catión inorgánico X: haluro [\[34\]](#).

La fórmula general de la perovskita es  $\text{ABX}_3$ , A y B Son cationes coordinados de 12 y 6 aniones (X) y forman geometrías cuboctaédrico y octaédrico respectivamente, el catión A toma la posición central, el catión B se ubica en los vértices del cubo y cada uno está rodeado por los aniones X (Figura 16).

Las propiedades optoelectrónicas de las perovskitas a base haluros organometálicos formadas por materiales híbridos orgánico-inorgánico donde el catión A sería la parte orgánica usualmente yoduro metil-amonio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ,  $\text{MA}^+$ ), los cationes B serían elementos del grupo IV (Sn, Pb) y los aniones X que pueden ser elementos del grupo VII de los halógenos (Cl, Br, I) [\[34\]](#).

### 2.10.1 Propiedades opto-eléctricas de las perovskitas

Una de las propiedades más destacadas de las perovskitas son sus características bipolares, es decir, que son capaces de conducir tanto electrones como huecos y según los materiales con los que se sintetiza la perovskita su *band gap* puede ir desde 1-2 a 2-3 eV [35]. Si se cambia el catión orgánico de metil amonio (MA) por formamidinio (FA) éste se reducirá alrededor de 0.07 eV o bien si el de Pb es sustituido por Sn el *band gap* se reduce a 1.17 eV (Figura 17) [36].

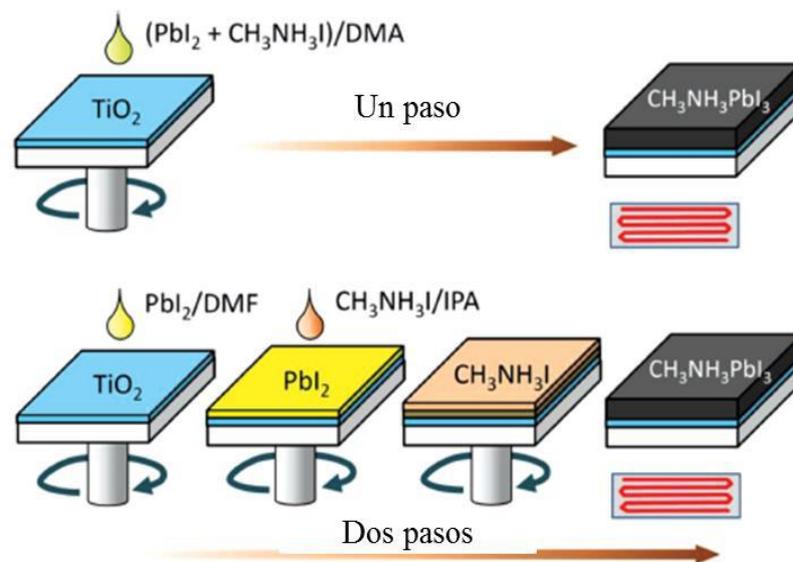


**Figura 17:** Diagrama esquemático de niveles de energía para diferentes perovskitas [37].

La MAPbI<sub>3</sub> tiene una longitud de difusión de electrones y huecos de 130 y 110 nm respectivamente mientras que MAPbCl<sub>3</sub> la longitud de difusión incrementa desde 130 hasta 1000 nm [36, 37].

### 2.10.2 Técnicas de fabricación de películas de perovskita

Para que la perovskitas se puedan utilizar en películas para dispositivos OPV deben cumplir con algunas características físicas como la uniformidad, homogeneidad y grosor. Uno de los principales métodos es el método de uno y dos pasos por *spin coating* (ver Figura 18).



**Figura 18:** Uno y dos pasos para obtener una película de perovskita [37].

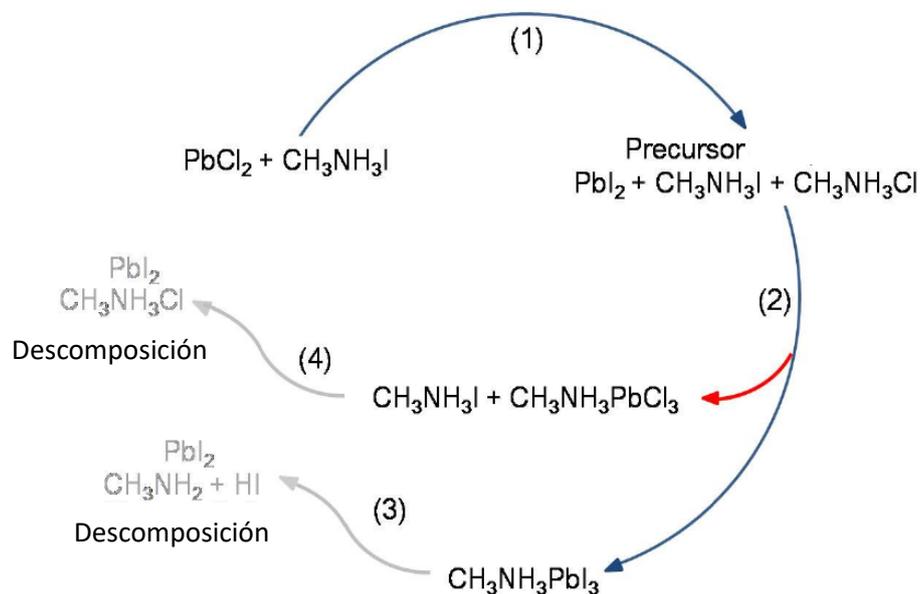
El yoduro metil amonio (MAI) constituye la parte orgánica de la mezcla orgánico-inorgánica la el MA que toma la función de catión entre los enlaces y el yodo (I) cumple la función de ion halógeno, el yoduro de plomo ( $\text{PbI}_2$ ) cumple la función de formar enlaces covalentes e interacciones iónicas, las interacciones permiten formar una estructura cristalina en las películas [38]. La humedad es uno de los factores más difíciles de controlar al momento de fabricar una película de perovskita, debido a que afecta directamente en la calidad de la película favoreciendo su descomposición.

Métodos de fabricación:

- Un paso: Se disuelven los componentes (MAI y  $\text{PbI}_2$ ) en *N,N*-dimetilformamida (DMF), gamma butirrolactona (GBL), o dimetilsulfóxido (DMSO). Se deposita por *spin coating*.
- Dos pasos: se deposita por *spin coating* el  $\text{PbI}_2$  posteriormente se deposita una disolución de MAI. El MAI reaccionará con tratamiento térmico con el  $\text{PbI}_2$  para formar la estructura perovskita.

Ambos métodos se les debe aplicar tratamiento térmico, favorece la descomposición química de los compuestos [39].

Para el método de dos pasos ha reportado un mejor rendimiento óptico eléctrico [40]. Cabe mencionar que las concentraciones de los materiales es un parámetro importante para formar las películas, éstas estarán ligadas al tamaño del grano, cobertura y homogeneidad [41]. El tratamiento térmico (TT) sirve para iniciar la reacción entre las moléculas de MAI y  $\text{PbI}_2$ , tener un delicado control en estos parámetros favorecerá la velocidad de reacción de los materiales orgánico-inorgánico [42]. En la Figura 19 muestra los posibles mecanismos de reacción de la perovskita a partir de MAI,  $\text{PbI}_2$  y  $\text{PbCl}_2$ .



**Figura 19:** Mecanismos de reacción para la formación de la perovskita [42].

El primer paso del mecanismo involucra la combinación del  $\text{PbCl}_2$  con el MAI en DMF y con un precursor  $\text{PbI}_2$ . En el segundo paso durante el calentamiento empieza a reaccionar para formar  $\text{MAPbI}_3$ ,  $\text{MAPbCl}_3$  en este mismo paso puede descomponerse a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  para volver a generar  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  y  $\text{HI}$ . En el tercer el excedente de MAI puede continuar reaccionando para generar  $\text{PbI}_2$  el mecanismo de descomposición de  $\text{PbMACl}_3$  y  $\text{PbMAI}_3$  empieza a ser dominante, la fase del  $\text{PbI}_2$  empieza a aumentar gradualmente. En el cuarto paso cuando se va agotando el MAI favorece a la descomposición del  $\text{MAPbI}_3$  y  $\text{MAPbCl}_3$  aumentando el  $\text{PbI}_2$

[42]. El tratamiento térmico excesivamente bajo o alto causa anomalías en la película, como reacciones lentas o secundarias [43]. Cuando se emplea una temperatura menor a 80 °C no se logra la cristalización de la perovskita, afecta el tamaño del grano y se forman fases de impurezas [44].

## 2.11 Caracterización eléctrica-óptica

Para la caracterización eléctrica-optica de un dispositivo OPV se basa en la eficiencia de conversión de energía (PCE,  $\eta$ ). Se la hace incidir sobre la celda una iluminación AM 1.5 que es un estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la tierra cuando el ángulo cenit del sol es de 48°, esto corresponde entre 800 W/m<sup>2</sup> y 1000 W/m<sup>2</sup> [7].

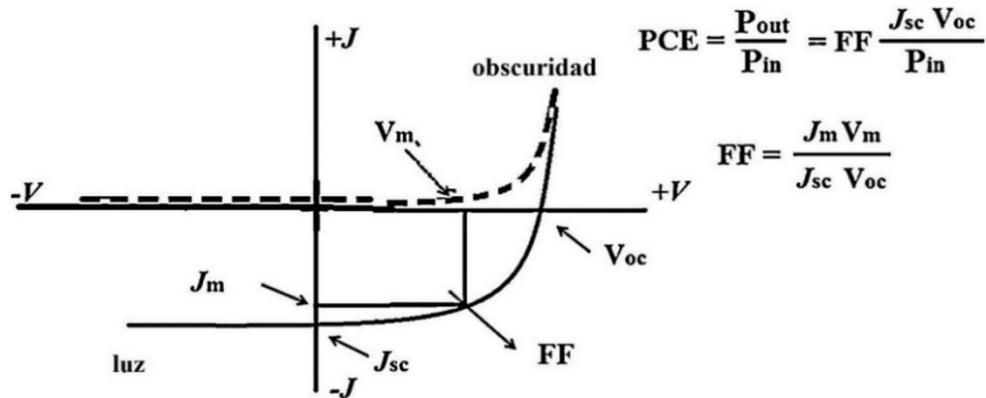


Figura 20: Gráfica J-V para una celda OPV típica [23].

En la Figura 20 muestra los parámetros que se consideran: el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) el máximo voltaje de potencia ( $V_m$ ), la máxima densidad de corriente de potencia ( $J_m$ ) y el factor de llenado (FF).

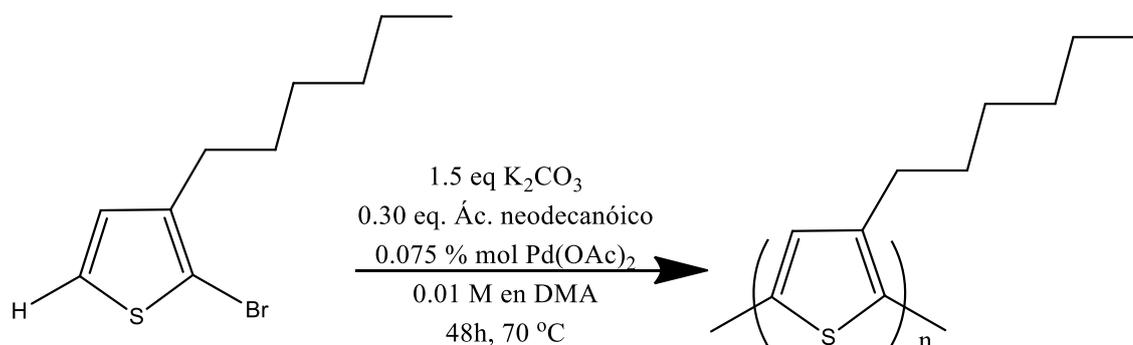
Para calcular el PCE se considera la intensidad de iluminación incidente  $P_{in}$  con respecto a la salida  $P_{out}$  y esto se puede correlacionar directamente con él  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $J_m$  y el FF. Para obtener altas eficiencias de conversión eléctrica se necesitan tener los máximos valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y FF.

Las curvas  $J - V$  (ver Figura 20) se obtienen mediante una lámpara de Xenón calibrada a  $100 \text{ mW/cm}^2$  y un medidor de corriente-voltaje, la lámpara de Xenón se utiliza ya que tiene un espectro de luz muy semejante al del sol en el visible y cercano al infrarrojo. Y estas pruebas pueden realizarse en condiciones atmosféricas [\[45\]](#).

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 1.1 Síntesis por Arilación Directa de P3HT

La síntesis de P3HT se llevó a cabo mediante una reacción vía arilación directa (Figura 21) con calentamiento convencional en DMA,  $T = 70^{\circ}\text{C}$ , durante 48 h.



**Figura 21:** Esquema de reacción para el P3HT.

En un matraz bola de 100 mL se adicionó el 2-bromo-3-hexiltiofeno (1 g, 3.924 mmol) en 5 mL de *N,N*-dimetilacetamida, se agregó ácido neodecanóico (0.203 g, 1.177 mmol, 0.3 eq) y carbonato de potasio (0.818 g, 5.886 mmol, 1.5 eq); la solución fue purgada con gas nitrógeno durante 10 min.

Adicionalmente, fue preparada en ambiente de nitrógeno una solución 0.01 M de acetato de paladio (0.011 g, 0.050 mmol) en 5 mL de *N,N*-dimetilacetamida; de esta solución se agregaron 0.294 mL (0.075 % mol) al matraz que contenía los demás reactivos en tres porciones de 0.1 mL cada dos h mientras se llevaba a cabo la reacción en un baño de aceite a  $70^{\circ}\text{C}$ , una agitación a 500 rpm y se mantuvo la reacción durante 48 h bajo atmósfera de nitrógeno.

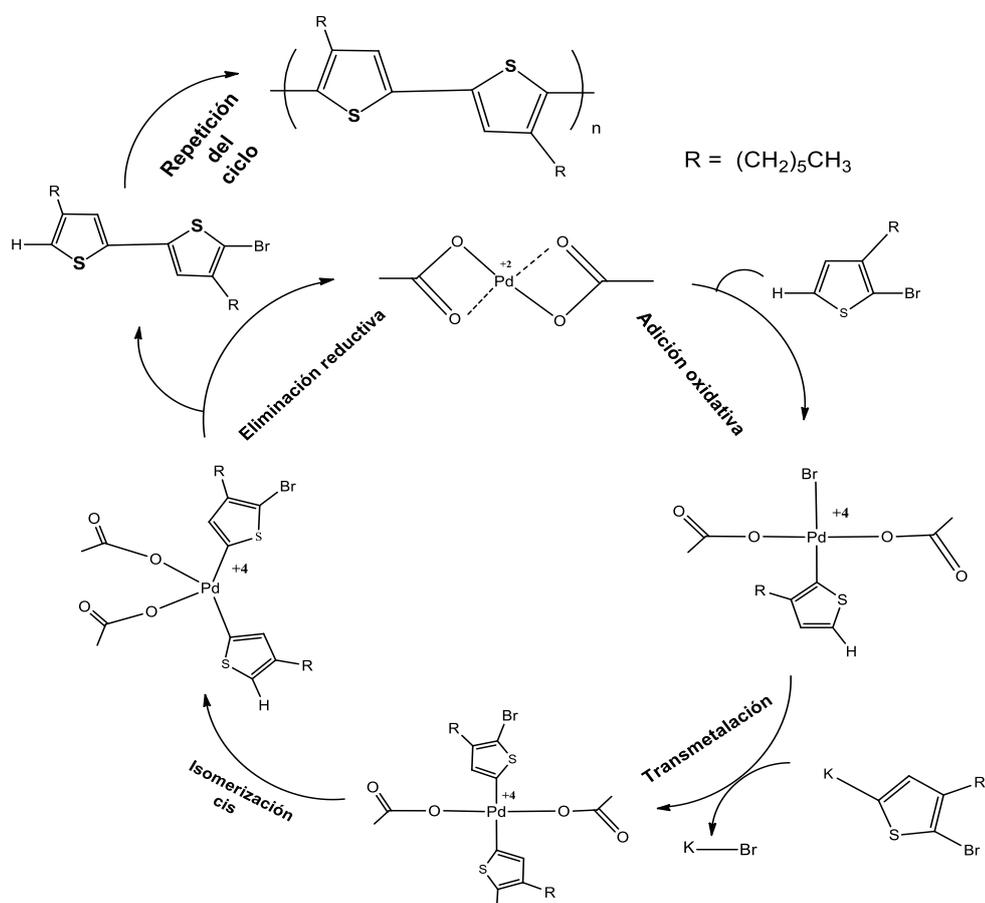
Transcurrido el tiempo de reacción, el polímero se precipitó con 60 mL de metanol frío, se filtró al vacío, y se secó en la estufa a 60 °C hasta que su peso se mantuvo constante.

Se obtuvieron 0.74 g de producto crudo, el cual fue purificado mediante extracción soxhlet con los siguientes disolventes: 60 mL de metanol, 60 mL de acetona, 60 mL de hexano y finalmente 60 mL de cloroformo.

Los disolventes fueron evaporados en rotavapor y el P3HT se secó a 60°C. Fueron obtenidos 0.259 g (39.7%) de fracción hexano con un polvo color rojo oscuro mate, y 0.275 g (42.2%) de la fracción cloroformo se obtuvo un polvo de color verde metálico. Teniendo un rendimiento global de 81.9%.

En la Figura 22, se muestra el ciclo catalítico que representa el mecanismo de reacción que involucra el catalizador (acetato de paladio).

### Ciclo catalítico:



**Figura 22:** Ciclo catalítico propuesto en representación de la polimerización del P3HT.

## **3.2 Fabricación de celdas solares orgánicas (P3HT) e híbridas (Perovskita y P3HT-Perovskita)**

### **3.2.1 Metodología general de fabricación**

#### **Lavado de sustratos con ITO (Óxido de indio y estaño)**

Antes de realizar el proceso de fabricación de la celda, los sustratos con ITO se lavaron en cloroformo, metanol, acetona, hexano cada disolvente durante 20 min en baño ultrasónico, se lavaron en agua con jabón y se secaron con aire.

#### **Tratamiento por plasma para ozonización de los sustratos con ITO**

Con el fin de eliminar las impurezas orgánicas, los sustratos tienen que someter a un proceso de ozonólisis. Esto activa la superficie de óxido y aumenta las propiedades de humectación del sustrato, que ayuda en el depósito de las capas posteriores.

- Los sustratos con ITO se colocaron en una cámara de plasma con lámpara de luz ultravioleta que se iluminó durante 15 min en oxígeno que se generó en ozono.

#### **Deposición de la película de PEDOT: PSS (capa recolectora de huecos)**

La película de poli(3,4-etilendioxitiofeno) -poli(estirenosulfonato) (PEDOT: PSS) se depositó mediante la técnica *spin coating*. Esta capa se utiliza como contacto y cuenta con una función de trabajo alta pues influye al transporte de huecos en la celda.

- Se colocaron sobre el sustrato 60  $\mu\text{L}$  de PEDOT: PSS disuelto en agua.
- El sustrato se giró una velocidad de rotación de 4500 rpm durante un min.
- La película recién fabricada se sometió a tratamiento térmico en una placa caliente a 120 °C durante 30 min.

### **Deposición de capa activa**

La capa activa se depositó en cuatro procesos diferentes de deposición sobre los dispositivos cambiando los materiales precursores: P3HT, PCBM,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ , MAI. Estos procedimientos se describirán más adelante en la sección de preparación de capa activa.

### **Deposición de capa PFN**

La capa PFN, transportadora de electrones, se depositó a 6000 rpm durante 1 min y se aplicó tratamiento térmico a 80 °C por 10 min.

### **Colocación de máscara**

La superficie de las capas activas fue enmascarada con cinta mágica dejando un área descubierta de 0.07  $\text{cm}^2$  para limitar el área de depósito del ánodo una esquina del sustrato se descubre limpiando con disolvente la capa activa.

### **Ánodo de Field metal (aleación bismuto, indio, estaño)**

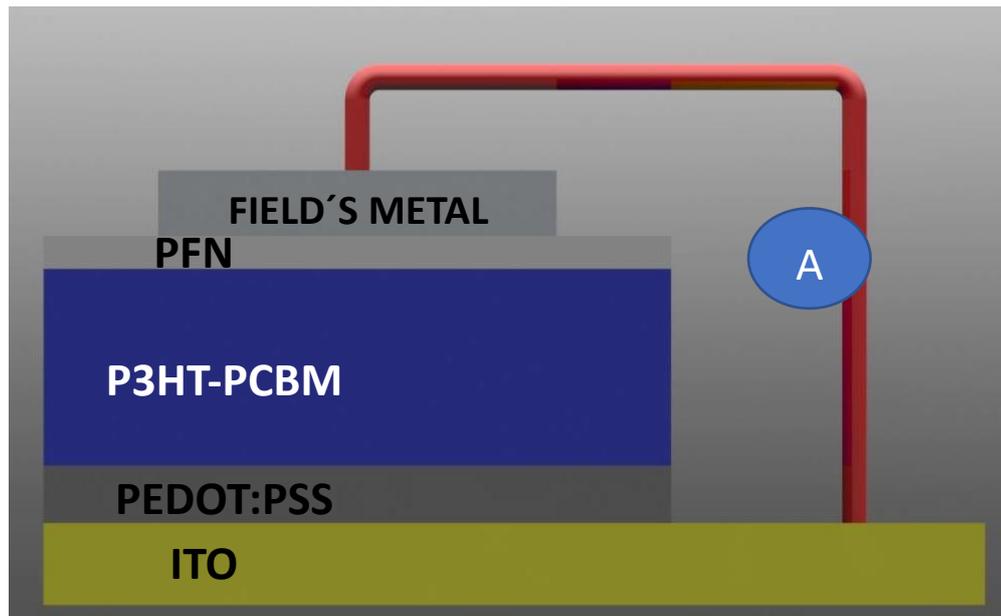
El Field Metal tiene la función de ánodo en la celda.

- Se fundió el Field's metal en un contenedor de papel aluminio sobre una parrilla a 95 °C.
- Se depositó el Field's metal dejando caer una gota sobre la superficie de la celda donde se descubrió y limpio previamente.

### 3.2.2 Preparación de la capa activa

#### Dispositivos con P3HT

Los polímeros se evaluaron en la capa activa de celdas solares con estructura hetero-unión de volumen (BHJ) empleando el aceptor PC<sub>71</sub>BM o PC<sub>61</sub>BM, (ver Figura 23).



**Figura 23:** Esquema de la estructura del dispositivo BHJ con capa activa.

#### Capa activa basadas en P3HT- PC<sub>71</sub>BM, P3HT-PC<sub>61</sub>BM

Para la fabricación de esta capa activa se realizaron tres mezclas (**A, B, C**) (ver Tabla: 3) con la relación P3HT: fullereno = 1:0.8, la masa total = 6.25 mg, concentración 25 mg/mL en 0.25 mL de clorobenceno.

**Tabla 3:** Tabla de mezclas para la fabricación de celdas a base de P3HT-PCBM.

**Celda P3HT-PCBM**

Mezcla	Materiales			
	P3HT <sup>a</sup> (mg)	P3HT <sup>b</sup> (mg)	PC <sub>71</sub> BM (mg)	PC <sub>61</sub> BM (mg)
A	3.47		2.78	
B	3.47			2.78
C		3.47		2.78

a = fracción cloroformo, b = fracción hexano

La solución se mantuvo en agitación mecánica por 24 h; se depositaron sobre el sustrato 35  $\mu$ L, se programó el *spinner* a 2000 rpm durante 1 min y al terminar el depósito de la capa activa se colocó en la estufa por 20 min a 80 °C.

Se fabricaron cuatro dispositivos a partir de las soluciones estos se describen en la Tabla 4.

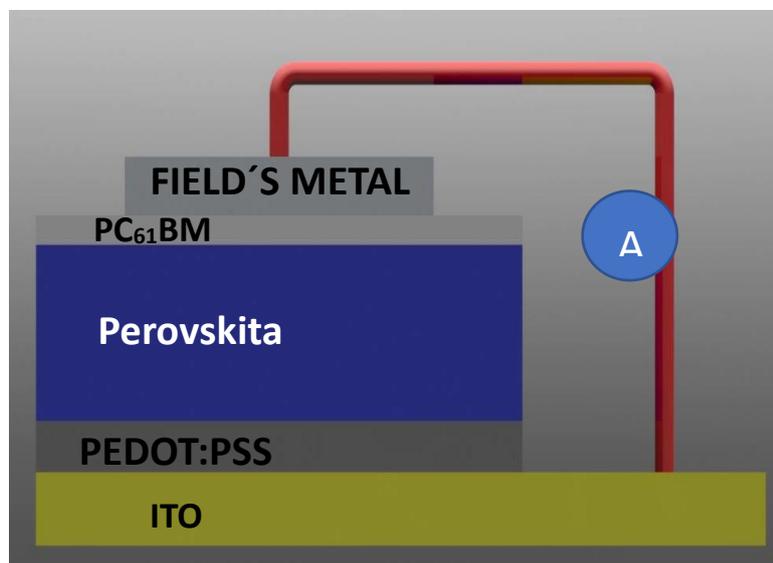
**Tabla 4:** Tabla de dispositivos experimentados fabricados con P3HT-PCBM.

N°	Polímero	Aceptor	Mezcla
E1	P3HT <sup>a</sup>	PC <sub>71</sub> BM	A
E2	P3HT <sup>a</sup>	PC <sub>61</sub> BM	B
E3	P3HT <sup>a</sup>	PC <sub>61</sub> BM	B
E4	P3HT <sup>b</sup>	PC <sub>61</sub> BM	C

**Dispositivos con perovskita como capa activa**

Las películas de perovskita se prepararon utilizando PBI<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I (MAI) como materiales precursores para la fabricación de dispositivos con

la configuración de Vidrio/ITO/ PEDOT: PSS/ capa activa perovskita/ PC<sub>61</sub>BM/ FM, (ver Figura 24), las películas de perovskita se fabricaron por tres procedimientos: sublimación, dos pasos y un paso.



**Figura 24:** Esquema de la estructura del dispositivo TBHJ con capa activa de perovskita.

### Capa activa celdas de Perovskita (MAPbI<sub>3</sub>, MAPbCl<sub>3</sub>)

Para la fabricación de los dispositivos de perovskita se hicieron 7 mezclas diferentes (D, E, F, G, H, I, J) como se muestra en la Tabla 5. En las mezclas E, F se utilizó como disolvente 0.5 mL de etanol, y las mezclas D, G, H, I, J se utilizó 0.5 mL de DMF.

**Tabla 5:** Tabla de mezclas para la preparación de dispositivos TBHJ de perovskita.

Mezcla	PbI <sub>2</sub> (mg)	PbCl <sub>2</sub> (mg)	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> - HI (mg)	Relación peso	Masa total (mg)	Concentración (mg/mL)
D	150				150	300
E			60		60	120
F			10		10	20
G	150				150	300
H	75		75	1;1	150	300
I		75	75	1;1	150	300
J	20.83	20.83	83.33	1;1;4	125	250

Se realizaron cinco experimentos diferentes variando los materiales precursores, los métodos de preparación y las mezclas preparadas; éstas se describen a continuación, Tabla 6:

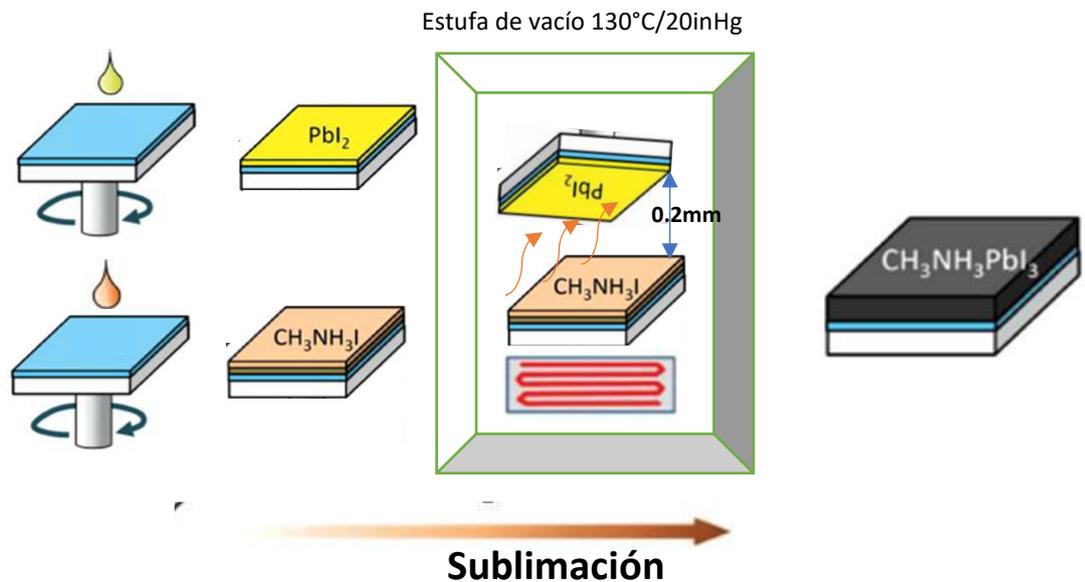
**Tabla 6:** Tabla de experimentos de dispositivos fabricados TBHJ con capa activa de perovskita por métodos de sublimación, un paso y dos pasos.

N°	Perovskita	Método	Mezcla
E7	PbI <sub>2</sub> -MAI	Sublimación	D, E
E8	PbI <sub>2</sub> -MAI	2 pasos	F, G
E9	PbI <sub>2</sub> -MAI	1 paso	H
E10	PbCl <sub>2</sub> -MAI	1 paso	I
E11	PbI <sub>2</sub> -PbCl <sub>2</sub> -MAI	1 paso	J

#### Método por Sublimación, (Figura 25):

- Se preparó dentro de un vial una solución de PbI<sub>2</sub> disuelto en *N, N*-dimetilformamida (DMF) a una concentración de 300 mg/mL y se mantuvo en agitación por 24 h.
- Se colocó sobre el sustrato con ITO y PEDOT: PSS, 9 µL de PbI<sub>2</sub> disuelto en DMF a 3000 rpm (1 min) la película fabricada se sometió a tratamiento térmico de 65 °C en un horno de vacío (20 inHg) por 3 h.
- Se preparó una solución de MAI disuelto en etanol con una concentración de 120 mg/mL y se mantuvo en agitación por 24 h.
- En un sustrato de vidrio de 1.5x1.5 cm<sup>2</sup> previamente lavado y sometido a tratamiento con plasma se depositan 35 µL de MAI disuelto en etanol a 1000 rpm durante un min la película se somete a tratamiento térmico a 65 °C (20 inHg) en una estufa de vacío por 3 h.
- Se colocó sobre el sustrato de vidrio con MAI el sustrato con PbI<sub>2</sub> colocando el lado de la capa de PbI<sub>2</sub> encima del sustrato

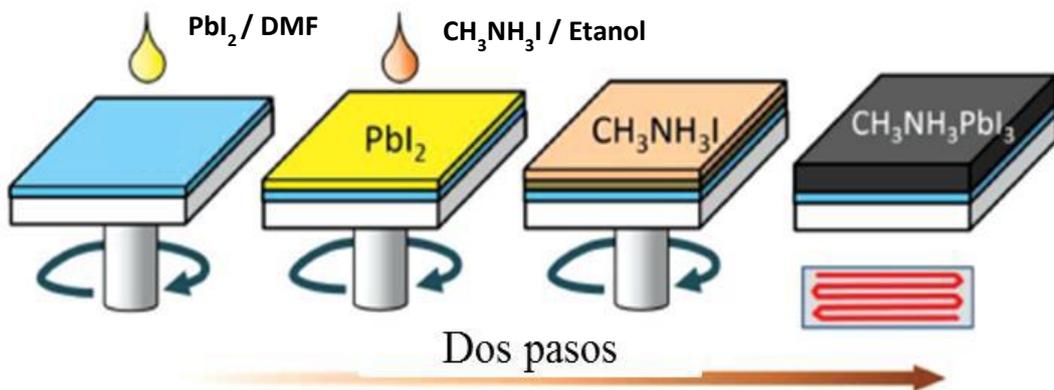
de MAI dejando una separación entre los sustratos de 0.20 mm de distancia con ayuda de unos espaciadores de aluminio, se dejó sublimar el MAI a 130°C (20 inHg) dentro de una estufa de vacío durante 3 h.



**Figura 25:** Ilustración del procedimiento para fabricar películas de perovskita por el método de sublimación [37].

#### **Método por dos pasos (deposición secuencial), (Figura 26):**

- Se depositó  $PbI_2$  disuelto en DMF a una concentración de 300 mg/mL sobre un sustrato con ITO y PEDOT: PSS, 35  $\mu\text{L}$  usando una velocidad de 3000 rpm durante un min.
- Sobre la película anterior de  $PbI_2$ , se le depositaron 35  $\mu\text{L}$  de una solución de MAI en etanol a una concentración de 10 mg/mL. Para fabricar una película por *spin coating* a 1000 rpm durante un min.
- Para generar perovskitas dichas películas de sometieron a tratamiento térmico durante 15 min a  $100^\circ C$  colocando el sustrato en una parrilla de calentamiento.



**Figura 26:** Ilustración del procedimiento para fabricar películas de perovskita por el método de dos pasos [37].

**Método de un paso (co-solución), (Figura 27):**

- Se disolvió  $\text{PbI}_2$  y MAI en la relación (1:1 molar) en DMF para formar una solución de precursor con una concentración de 300 mg/mL y mantener en agitación la solución de 4 o 24h.
- Sobre los sustratos con capas de PEDOT: PSS, se depositaron 35  $\mu\text{L}$  de la solución anterior a 3000 rpm durante un min.
- Se calentaron las capas resultantes durante 45 min a 120  $^\circ\text{C}$  sobre una parrilla caliente.



**Figura 27:** Ilustración del procedimiento para fabricar películas de perovskita por el método de un paso [37].

## Capa aceptora de electrones (PC<sub>61</sub>BM)

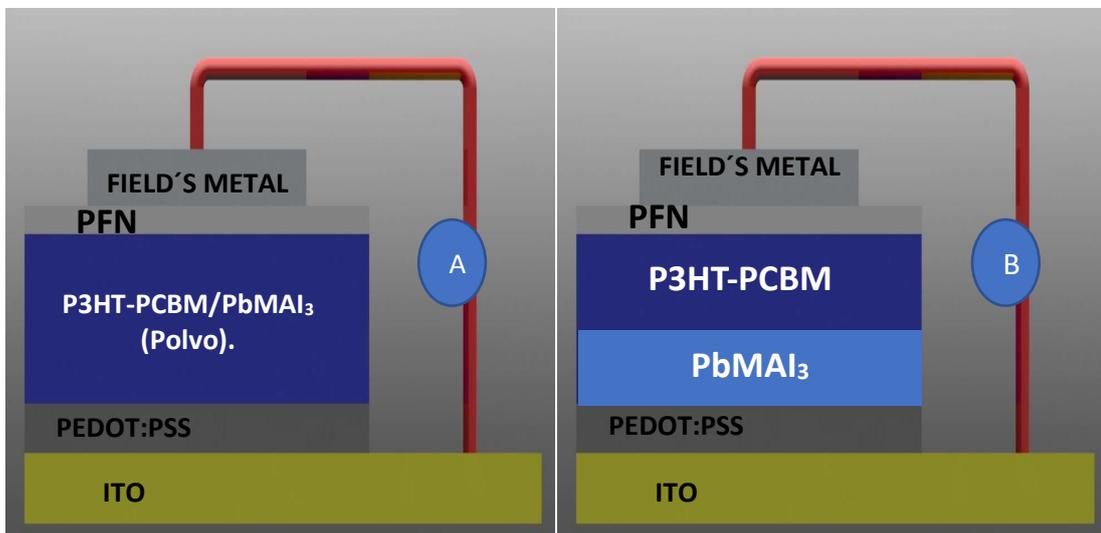
La capa recolectora de electrones PCBM se fabricó a partir de una solución con las concentraciones que se muestran en la Tabla 7. La solución, la cual se mantuvo en agitación 24 h; fue depositada a 2000 rpm durante 1 min y se secó en la estufa por 20 min a 80 °C.

**Tabla 7:** Tabla de concentraciones utilizadas para la capa conductora de electrones a base de fullereno PCBM.

Mezcla	Materiales		Relación de concentraciones	
	Clorobenceno Disolvente (mL)	PC <sub>61</sub> BM (mg)	Masa Total (mg)	Concentración (mg/mL)
	0.25	6.25	6.25	25

## Dispositivos con P3HT-Perovskita

Las películas de las capas activas híbridas se prepararon utilizando PBI<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, MAI, como materiales precursores, se fabricó la configuración híbrida de una celda solar orgánico-inorgánica con estructura de heterounión ternaria (TBHJ) Vidrio/ITO/ PEDOT: PSS/ capa activa híbrida/ PFN/ FM (ver Figura 28), las películas de perovskita se elaboraron por dos procedimientos de sublimación y un paso por *spin coating* la relación en peso entre los precursores se describen a continuación.



**Figura 28:** Esquema de la estructura del dispositivo TBHJ a) capa activa P3HT-PCBM/ PbMAI<sub>3</sub> b) Bicapas P3HT-PCBM y PbMAI<sub>3</sub>.

## Capa activa híbrida celdas de Perovskita y P3HT

Para la fabricación de las películas de P3HT-PCBM/perovskita se prepararon 6 mezclas diferentes (**K, L, M, N, O, P**) como se muestra en la Tabla 8. En las mezclas **L, M**, se utilizó como disolvente 0.5 mL de etanol, y las mezclas **K, N, O, P, Q** se utilizó 0.5 mL de DMF.

**Tabla 8:** Tabla de mezclas para la fabricación de dispositivos con P3HT-PCBM-Perovskita.

Mezcla	PbI <sub>2</sub> (mg)	PbCl <sub>2</sub> (mg)	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -HI (mg)	Relación peso	Masa Total (mg)	Concentración (mg/mL)
<b>K</b>	150				150	300
<b>L</b>			100		100	200
<b>M</b>			60		60	120
<b>N</b>	75		75	1;1	150	300
<b>O</b>		75	75	1;1	150	300
<b>P</b>	20.83	20.83	83.33	1;1;4	125	250

### Método

La película de perovskita se preparó por sublimación y el método de co-solución con (PbI<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>) y MAI disueltos en DMF a y depositados con *spinner* a 3000 rpm. El polvo de perovskita se obtuvo mediante raspado mecánico de las capas depositadas en sustratos de vidrio de 2.5x2.5 cm<sup>2</sup>, usando este polvo se depositó en una solución de P3HT-PCBM (sistemas **A-C**) con las cuales se fabrican las capas de P3HT-PC<sub>71</sub>BM-MAPbI<sub>3</sub>.

Estas mismas películas se prepararon en sustratos de vidrio de 1.25x1.25 cm<sup>2</sup> con capas cubiertas de ITO y PEDOT: PSS, con el fin de colocar sobre estos sustratos una capa de P3HT-PCBM (PC<sub>71</sub>BM, PC<sub>61</sub>BM) y obtener una celda con bicapa precursora de perovskita (sistemas sublimación **K-M** y un paso **N-P**).

## Condiciones de sublimación

- Se preparó sobre sustratos de vidrio con ITO y PEDOT: PSS de  $1.25 \times 1.25 \text{ cm}^2$ , en sustratos de vidrio  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  previamente lavados y puestos en un tratamiento por plasma una capa de perovskita por el método de sublimación previamente descrito variando la cantidad de deposición del  $\text{PbI}_2$  en  $35 \mu\text{L}$  y  $50 \mu\text{L}$  respectivamente al tamaño del sustrato.
- Como variación en el procedo se sublimación se depositó la solución de MAI en sustratos de vidrio  $1.25 \times 1.25 \text{ cm}^2$  y  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  *spin coating* a 1000 rpm durante un min y en sustratos de vidrio de  $2.5 \times 7.5 \text{ cm}^2$  este último depositando  $200 \mu\text{L}$  de MAI sin aplicar giro.
- Todos los sustratos de MAI y  $\text{PbI}_2$  se les aplicó tratamiento térmico de  $60^\circ\text{C}$  por 3 h al vacío 20 inHg.
- Se colocaron en forma tipo sándwich descrita anteriormente y se aplicó tratamiento térmico a  $130^\circ\text{C}$  al vacío (20 inHg) por 3 h.
- Se hizo análisis a cada una de las capas de perovskita formadas de difracción de rayos X (XRD).
- Las películas formadas de perovskita confirmadas en XRD de los sustratos de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  fueron raspados con un bisturí para obtener polvo de perovskita y después se colocó en una solución de P3HT-PCBM descrita más adelante.
- Las películas de perovskita formadas en sustratos con ITO se les colocó una segunda capa activa de P3HT-PCBM descrita más adelante.

## Capas por método de un paso

Las celdas se prepararon por el método de un paso previamente descrito variando la combinación del material precursor y la concentración de solución descrita.

### Capa donador-aceptor (P3HT-PC<sub>71</sub>BM, P3HT-PC<sub>61</sub>BM, P3HT- PbMAI<sub>3</sub>-PC<sub>61</sub>BM)

Se prepararon cuatro mezclas distintas de P3HT, fullereno y perovskita (polvo) concentraciones de 26 y 30 mg/mL, la solución se mantuvo en agitación 3 y 24 h; esta solución fue depositada a 3000 rpm durante un min y se secó en una estufa a 80 °C por 20 min, la cantidad de cada componente se muestran en la Tabla 9.

Se realizaron 10 experimentos variando los materiales precursores, los métodos de preparación y las concentraciones de las soluciones; éstas se describen a continuación.

**Tabla 9:** Tabla de experimentos de dispositivos fabricados TBHJ, BHJ con capa activa de P3HT-PCBM-perovskita por métodos de sublimación, un paso.

N°	Perovskita	Solución	Método	Deposición	Mezcla
		Donador-Aceptor		PbMAI <sub>3</sub>	
E13	PbI <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>71</sub> BM-PbMAI <sub>3</sub>	Sublimación	Polvo	K,L agitación 4h, (1;0.8;0.1)
E14	PbI <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>71</sub> BM-PbMAI <sub>3</sub>	Sublimación	Polvo	K,L agitación 24h (1;0.8;0.1)
E15	PbI <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>61</sub> BM-PbMAI <sub>3</sub>	Sublimación	Polvo	K,L agitación 3h (1;0.8;0.3)
E16	PbI <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>61</sub> BM-PbMAI <sub>3</sub>	Sublimación	Polvo	K, L agitación 24h (1;0.8;0.3)
E17	PbI <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>61</sub> BM	Sublimación	Película	K, M
E21	PbI <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>61</sub> BM	Sublimación	Película	K, M
E22	PbI <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>61</sub> BM	Sublimación	Película	K,M
E23	PbI <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>61</sub> BM	1 paso	Película	N
E24	PbCl <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>61</sub> BM	1 paso	Película	O
E25	PbI <sub>2</sub> -PbCl <sub>2</sub> -MAI	P3HT-PC <sub>61</sub> BM	1 paso	Película	P

## Dispositivos con aditivos en la capa activa: PbMAI<sub>3</sub>-PCBM y P3HT-perovskita

### Capa activa de perovskita PCBM

Se fabricaron celdas híbridas con estructura Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/capa híbrida/FM, (ver Figura 28) las películas se elaboraron con las condiciones descritas en la sección del método por sublimación. Se preparó una solución PC<sub>71</sub>BM = 8 mg en 0.25 mL de clorobenceno.

Para fabricar la capa se realizaron dos experimentos con variaciones en los materiales precursores a continuación en la Tabla 10 y 11 se muestra los experimentos fabricados y las mezclas utilizadas para su preparación (ver Figura 29).

**Tabla 10:** Tabla de mezclas para la preparación de películas perovskita usando aditivos.

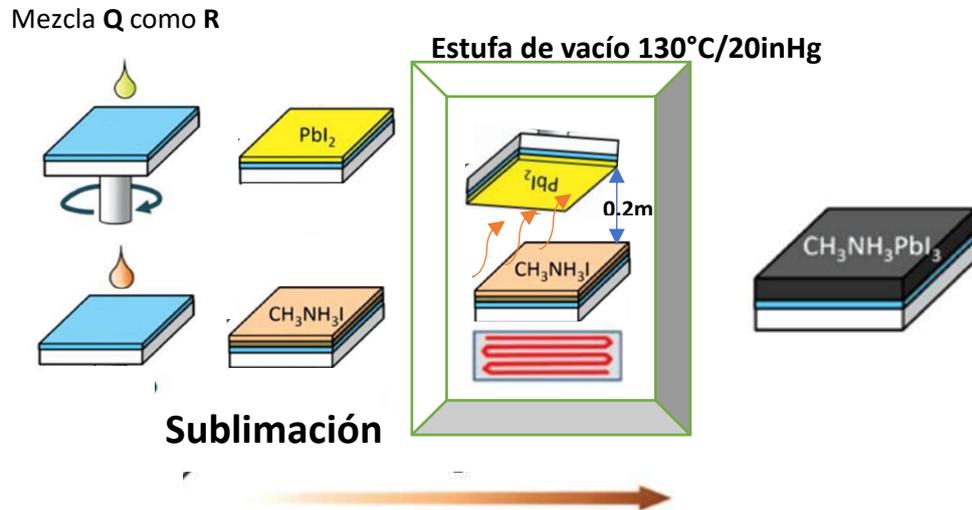
Mezcla	PbI <sub>2</sub> (mg)	PbCl <sub>2</sub> (mg)	Masa total (mg)
Q	150		150
R	75	75	150

**Tabla 11:** Tabla de experimentaciones de dispositivos con perovskita usando aditivos.

N°	Perovskita	Mezcla
E27	PbI <sub>2</sub> -MAI	Q
E28	PbI <sub>2</sub> -PbCl <sub>2</sub> -MAI	R

- Para la mezcla **Q** se disolvió en 0.5mL de DMF (300mg/mL)
- Para la mezcla **R** se disolvió en 0.5mL de DMF junto con DMSO 40% en volumen.

Para la sublimación del de MAI se depositó en una placa de vidrio una solución de 80 mg de MAI en 0.5 mL de etanol.



**Figura 29:** Ilustración del procedimiento para fabricar películas de perovskita por el método de sublimación empleando mezclas Q y R [37].

Se continuó con la colocación de la capa de PCBM, field's metal y del enmascarado como se describió previamente.

### Capa activa de perovskita P3HT-PCBM

Se fabricaron utilizando  $PbI_2$  y MAI como materiales precursores con configuración Vidrio/ITO/PEDOT: PSS/perovskita/ P3HT-PC<sub>71</sub>BM/ FM (ver Figura 28b), por el método de un paso (ver Figura 27).

Las soluciones P3HT-PCBM = 1:3.6, la masa total = 7.98 mg en 125  $\mu$ L de clorobenceno y se añadió a esta solución un 2% en volumen de DIO como aditivo 2.5  $\mu$ L.

Para fabricar la capa de perovskita se preparó una solución de  $PbI_2$  y MAI en una relación 1;1.1 molar en 500 $\mu$ L de DMF y se le adicionó 2% en volumen de DIO como aditivo.

Se continuó con la colocación de la capa de P3HT-PC<sub>71</sub>BM, Field's Metal y del enmascarado como se describió previamente.

### 3.3 Equipos empleados para la caracterización

#### 1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Bruker AVANCE III HD 500MHz (11.74T) con sonda indirecta de tres canales de radiofrecuencia  $^1\text{H}/^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ -109Ag (5 mm). Sonda multinuclear  $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ - $^{31}\text{P}$  CPMAS para rotores de 4mm y velocidades de rotación de muestra de máximo 15 kHz.

#### 2. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).

Espectrofotómetro Perkin Elmer (modo de reflectancia ATR) en un rango de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Equipo de Cromatografía de Permeación en Ge Alliance 2695.

### Parte experimental

Preparación de las muestras.

Se pesaron 10 mg de las muestras y se disolvieron en 10 ml. de tetrahidrofurano a temperatura ambiente. Después la solución se filtró en filtros de teflón (0.5  $\mu\text{m}$ ) para eliminar material insoluble.

Condiciones de la determinación.

Las soluciones de la muestra fueron inyectadas a un equipo de cromatografía de permeación en gel Alliance 2695 bajo las siguientes condiciones:

Temperatura:	30° C
Fase móvil:	Tetrahidrofurano (THF)

Volumen de inyección:	25 $\mu$ L
Columnas:	2 lineales
Detectores:	Ultravioleta (UV)

Curva de calibración.

La curva de calibración fue construida con base en 10 estándares de poliestireno (PS), cuyos pesos moleculares varían desde 580 hasta 3,250,000 los cuales fueron preparados bajo las mismas condiciones que las muestras.

- $M_w$  = Peso molecular en peso
- $M_n$  = Peso molecular en número
- I.P. =  $M_w/M_n$  = Polidispersidad

#### 4. Evaluación DSC

Se utilizó un analizador térmico Q2000 de TA Instruments, con celda DSC estándar, bajo las siguientes condiciones experimentales:

Porta muestras:	Aluminio
Velocidad de cal/enf.:	10° C/min
Masa de la muestra:	5 mg (aprox.)
Calibración con estándares:	Indio, Estaño
Intervalo de temperatura:	0 a 250°C
Atmósfera:	N <sub>2</sub> alta pureza (50 ml/min)
Sistema de enfriamiento:	Refrigerado

Se obtuvo la curva térmica del primer y segundo calentamiento de las muestras liofilizadas por 40 h, quedando registradas sus transiciones.

### **5. Espectroscopía de Ultravioleta Visible (UV-vis)**

Equipo UV-vis GENESYS 10 UV Scanning de la marca Thermo Electron Corporation, con software *Vision lite* (CIO).

### **6. Voltamperometría Cíclica**

Equipo Modelo PARSTAT 2273 con celda convencional de tres electrodos (CIO).

### **7. Morfología de Fuerza Atómica**

Equipo: AFM Nano Surf Multimode Scanning Probe Microscope (CIO).

### **8. Microscopia óptica de refracción**

Equipo: Microscopio digital VHX-500 marca Keyence.

### **9. Difracción de rayos X**

Equipo: XRD-D2 Phaser de la marca BRUKER, software: Diffrac.Commander (CIO)

## **CAPITULO 4. CARACTERIZACIÓN**

### **4.1 Caracterización del polímero**

Durante la síntesis del polímero P3HT se obtuvieron dos fracciones o fases de polimerización en hexano y cloroformo respectivamente, debido a que durante la purificación se van filtrando con diferentes disolventes con la finalidad de tener la mayor pureza del P3HT, estas fases también facilitan a la separación de los polímeros que tienen mayor peso molecular entre sus cadenas poliméricas.

Durante la purificación se obtuvieron las cadenas poliméricas de mayor tamaño según el grado de polaridad de la fase en la que fueron extraídas, el hexano al ser un disolvente de menor grado polar que el cloroformo podemos decir que el P3HT obtenido durante esta fase tiene menos cadenas poliméricas, ya que lo que se obtuvo en la fracción de cloroformo fue debido a que no pudo extraerse en hexano por tener mayor peso molecular.

El P3HT de fracción de hexano solo fue caracterizado por UV-vis, AFM, MOD, y su evaluación en OPV debido a que el P3HT obtenido en fracción de cloroformo se espera que tenga mayores eficiencias de conversión debido a que tiene un mayor peso molecular y se utilizó esta fracción de hexano como referencia comparativa en eficiencia entre ambas fases.

### 4.1.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para estudiar al P3HT se obtuvo su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz), Figura 30:

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  fueron graficados en el programa Spin Works 3 (2008), se observaron las siguientes señales:

0.86 ppm (3H,  $\text{H}_\zeta$ ), 1.29 (6H,  $\text{H}_{\gamma-\epsilon}$ ), 1.67 (2H,  $\text{H}_\beta$ ), 2.52, 2.76 (2H,  $\text{H}_\alpha$ ), 6.94 (1H,  $\text{H}_4$ ).

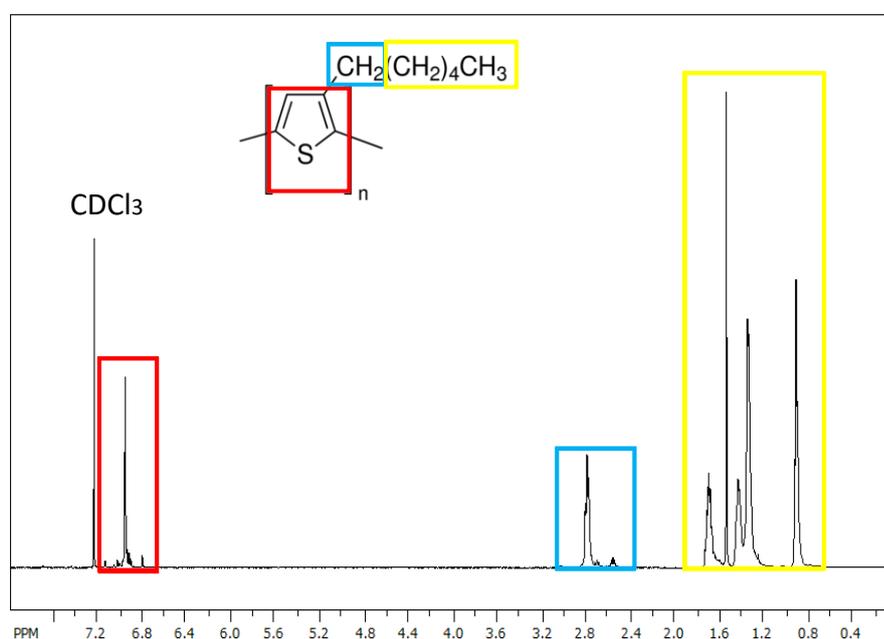
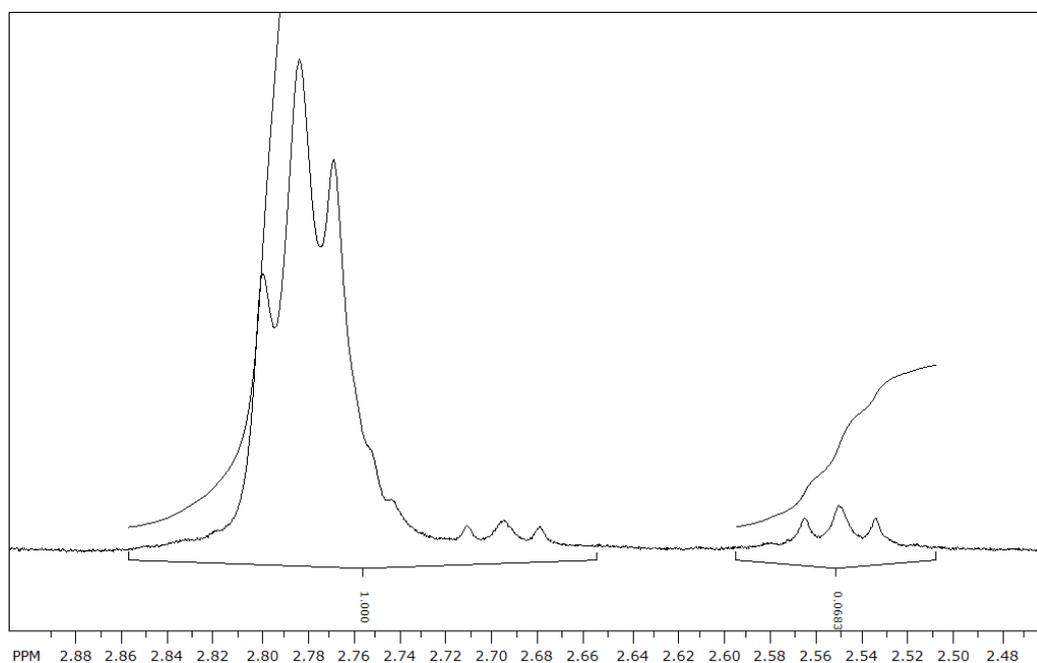


Figura 30: RMN de  $^1\text{H}$  de P3HT en  $\text{CDCl}_3$ .

En la Figura 30 muestra un espectro de RMN  $^1\text{H}$  del P3HT obtenido en la síntesis y en la parte subrayada de rojo muestra la sección donde se encuentran los grupos aromáticos del tiofeno, en la sección azul muestra el enlace de H más cercanos a los grupos aromáticos y en la sección amarilla es en la zona alifática se muestra la cadena alquílica del polímero.

La señal de 2.8 ppm corresponde a la configuración de las diadas (ver Figura 31), cabeza-cola (*Head-Tail*, **HT**) y la de 2.5 a la de cabeza-cabeza (*Head-Head*, **HH**). La integral de estas señales da el porcentaje de cabeza-

cola y cabeza-cabeza del P3HT. Por lo que es posible deducir que el porcentaje de la configuración de las diadas es **HH 6 %**, **HT 94 %**.



**Figura 31:** RMN de  $^1\text{H}$  de P3HT, ampliación para la evaluación de diadas.

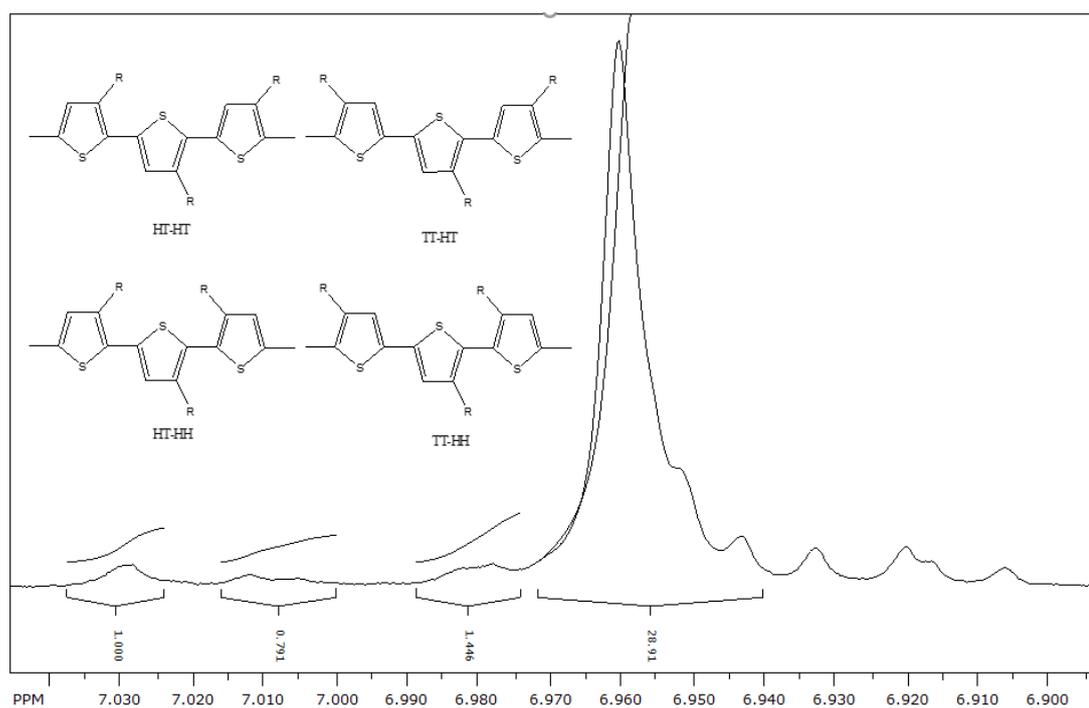
Las señales entre 6.9 y 7.1 ppm (ver Figura 32) corresponden a los protones en la posición 4 del anillo del tiofeno, revela la configuración y la información regioquímica del polímero.

Cada pico corresponde a un diferente tipo de secuencia trimérica de los anillos tiofénicos: cabeza/cola-cabeza/cola (*head/tail-head/tail*, **HT-HT**) ( $\delta = 6.98$ ), cola/cola-cabeza/cola (*tail/tail-head/tail*, **TT-HT**) ( $\delta = 7.00$ ), cabeza/cola-cabeza/cabeza (*head/tail-head/head*, **HT-HH**) ( $\delta = 7.02$ ), y cola/cola-cabeza/cabeza (*tail/tail-head/head*, **TT-HH**) ( $\delta = 7.05$ ). Por lo tanto, la configuración de las triadas del P3HT es **HT-HT 90 %**, **TT-HT 4 %**, **HT-HH 2 %**, **TT-HH 3 %**, **HT-HH 2 %**, **TT-HH 3 %** [46].

La información de triadas nos revela la configuración posicional del polímero, del mismo modo, la integración de esas señales muestra el porcentaje relativo que hay entre cada triada, tener conocimiento de las

configuración del polímero ha demostrado que ciertas posiciones poliméricas en el caso del P3HT **HT** regioregular tiene impacto favorable en

el transporte de cargas, por la movilidad de electrones a lo largo de la estructura de los enlaces conjugados por lo que se espera una mejora en las propiedades optoelectrónicas [60], este valor no es muy distante con respecto a lo reportado [53], además, regioregularidades ligeramente menores por el método de Stille se han ya se han reportado [32], podemos decir que su síntesis tiene un alto porcentaje de regioregularidad entre sus cadenas y que la síntesis por arilación directa muestra ser un proceso eficiente y amigable con el ambiente.

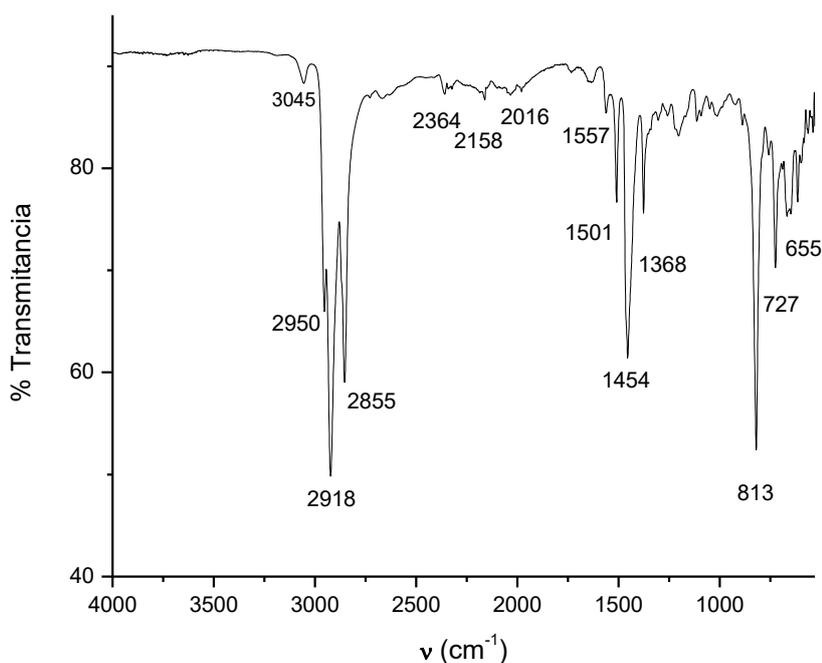


**Figura 32:** RMN de <sup>1</sup>H de P3HT, ampliación para la evaluación de triadas.

### 4.1.2 Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Por medio del infrarrojo se puede determinar la naturaleza molecular del P3HT sintetizado, el espectro se realizó utilizando 2 mg del polímero P3HT en estado sólido (ver Figura 33), las señales que se muestran son IR  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):

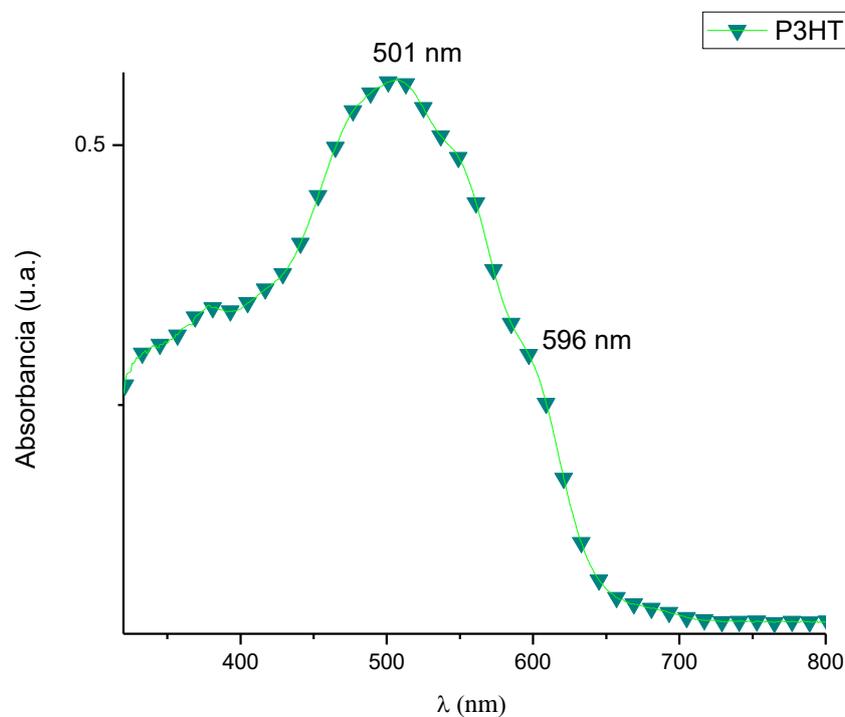
Las bandas características del P3HT son el 3045 muestran las vibraciones de la cadena alifática del grupo hexilo ( $\text{C-H}$  st) del tiofeno, las señales 2950 corresponden a enlaces de metil ( $\text{CH}_3$ ), 2918 muestra las señales etil ( $\text{CH}_2$ ), 2855 ( $\text{CH}_3$ ) corresponden a enlaces ( $\text{C-H}$  st), en las señales 2364, 2158, 2016 se encuentran los sobretonos aromáticos del tiofeno, 1557, 1501, corresponden a los enlaces ( $\text{C=C}$  st) del anillo aromático, el pico de la señal 1368 puede se le atribuye por la deformación del metil ( $\text{CH}_3$ ), las señales del 813 podrían atribuirse a vibraciones ( $\text{C-H}$ ) fuera del plano del anillo del tiofeno, las señales en 655 se atribuye a vibraciones de deformaciones del anillo de tiofeno monosustituido de enlaces  $\text{C-H}$  fuera de plano del anillo de tiofeno.



**Figura 33:** Espectro de IR del P3HT sintetizado.

### 4.1.3 Caracterización óptica: UV-vis

Para medir la absorción de las capas activas se analizaron por UV-vis en película. La Figura 34 muestra el espectro de P3HT sintetizado obtenido en fracción de cloroformo, que se preparó en solución con 0.25 mL de clorobenceno, se depositó en película por *spin coating* sobre un sustrato de vidrio. En el espectro se puede apreciar una banda de absorción máxima,  $\lambda_{\max} = 501$  nm y un hombro en los 596 nm estas bandas pueden ser atribuidas a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ .



**Figura 34:** Espectros UV-vis del P3HT, analizado en película.

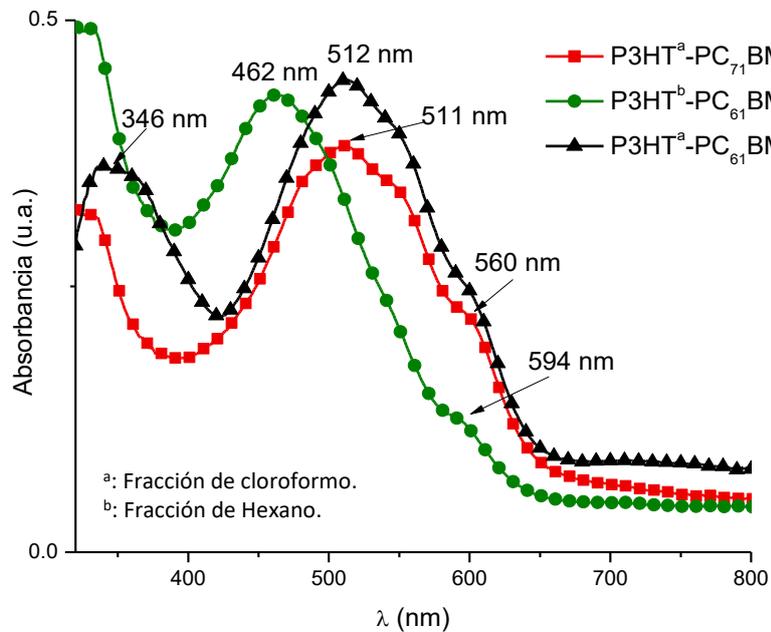
Se ha reportado espectros con longitudes de onda entre los 488-522 nm fabricados con diferentes tipos de disolventes, cloroformo, clorobenceno, tolueno [61], el P3HT sintetizado se encuentra entre los parámetros reportados.

En base en los datos obtenidos se prepararon soluciones de P3HT y PCBM en relación 1:1 con una concentración 25 g/mL en clorobenceno.

Las películas de P3HT-PCBM fueron analizadas por metodología de UV-vis sobre sustratos de vidrio, los espectros se muestran en la Figura 35.

### P3HT-PCBM

La línea roja representa el espectro de absorción de la película de P3HT utilizando PC<sub>71</sub>BM el cual muestra una longitud de onda máxima en los 511 nm, mientras en la línea verde se utiliza PC<sub>61</sub>BM muestra una longitud máxima de 462 nm y la línea negra representa una fracción de P3HT de hexano con PC<sub>61</sub>BM con una longitud de onda máxima en los 512 nm.



**Figura 35:** Espectros UV-vis del P3HT, fracción de cloroformo, fracción de hexano con PCBM depositados y analizados en película.

La absorción de las películas se ven ligeramente reducidas en el rango visible cuando al estar depositadas en película, esto puede ser atribuido por la descomposición en el orden de las cadenas de P3HT en presencia de PCBM,

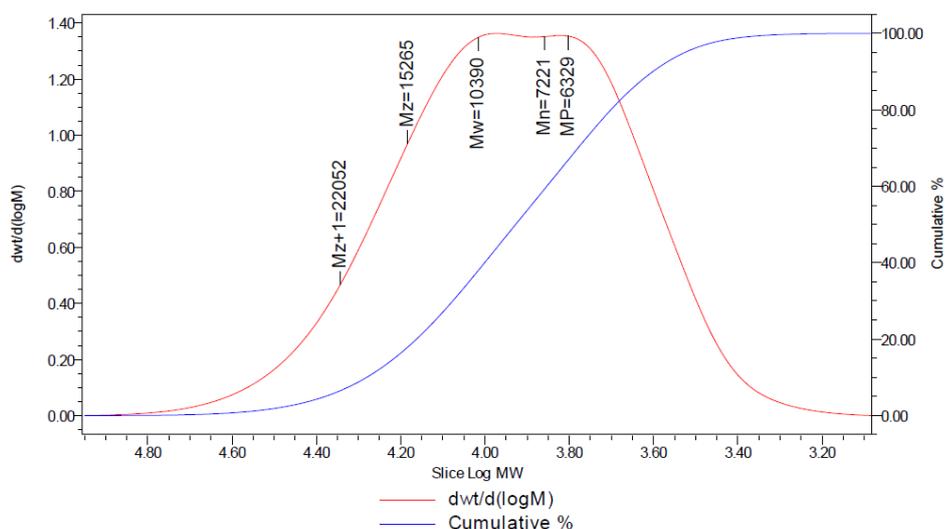
en las cuales hay un reordenamiento por las interacciones entre P3HT-PCBM [61,62]. Además se observa un ligero corrimiento hacia el rojo de 10 nm de la  $\lambda_{max}$ . La presencia de los fullerenos se hace evidente por la banda de absorción en el UV debajo de 400 nm.

#### 4.1.4 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Se presentan las curvas de distribución de peso molecular obtenidos por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en las Figuras 36. En la Tabla 12 se presentan los resultados de peso molecular de la muestra.

**Tabla 12:** Promedios de peso molecular de las muestras determinada por GPC.

Muestra	Mw	Mn	I.P.D.
P3HT	10 390	7221	1.43
	10 840	7516	1.44
	<b>10 615 ± 3.0 %</b>	<b>7368.5 ± 2.8 %</b>	<b>1.44 ± 0.2 %</b>



**Figura 36:** Curvas de distribución del P3HT.

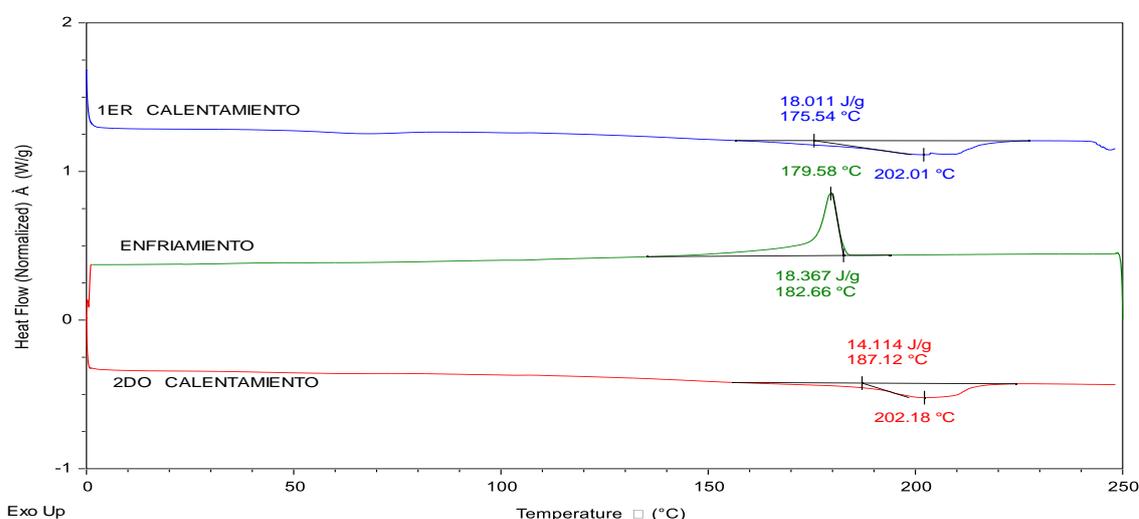
Se ha reportado que el P3HT por arilación directa pesos moleculares,  $M_n = 20000$  Da y un índice IPD de 2 [32], en comparación estos presentan mayores a los obtenidos, a las vez índices IPD menores a los comerciales de 2.8 y 3.1.

#### 4.1.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las transiciones térmicas obtenidas mediante DSC para el P3HT se presentan en la Tabla 13. La muestra presentó temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_f$ ) en calentamiento, y alguna evaporación, y en el enfriamiento presentaron temperatura de cristalización ( $T_c$ ) (Figura 37). Se observó que las transiciones ocurren casi a las mismas temperaturas, se han reportado temperaturas  $T_f = 202.1$  °C,  $T_c = 179.6$  °C [32] para este polímero por sintetizado por arilación directa, esto indica fases similares en los estados de fusión del P3HT.

**Tabla 13:** Transiciones térmicas obtenidas del P3HT.

Muestra	1er calentamiento			Enfriamiento		2º. calentamiento		
	Tg1 (°C)	Tf (°C)	Entalpía (J/g)	Tc (°C)	Entalpía (J/g)	Tg1 (°C)	Tf (°C)	Entalpía (J/g)
P3HT	----	202.01	18.01	179.58	18.36	----	202.18	14.11

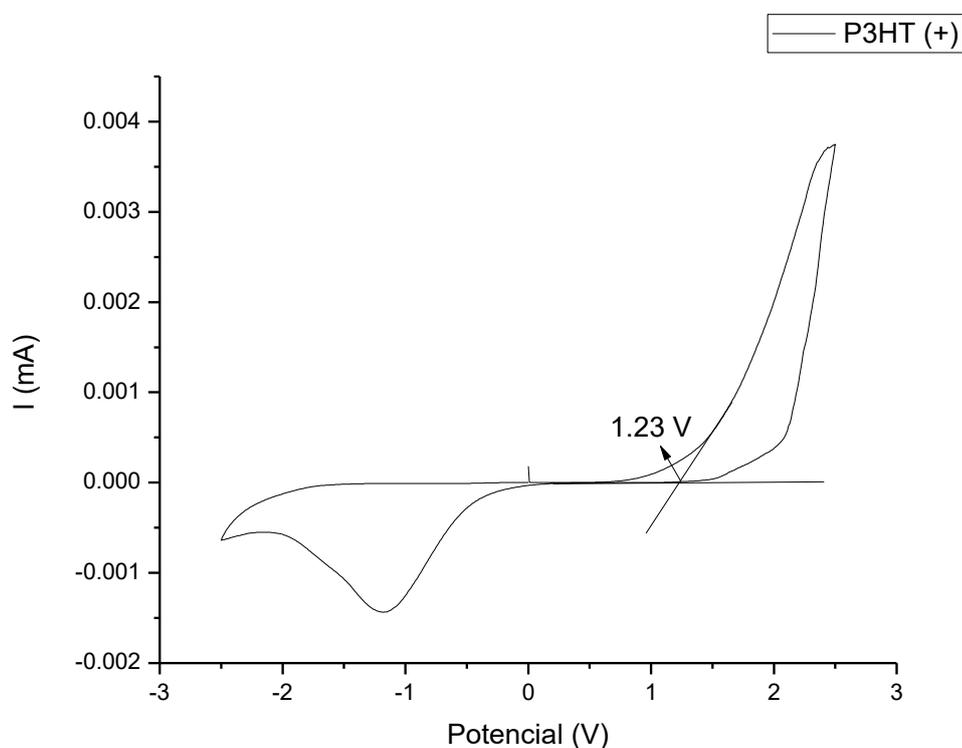


**Figura 37:** Gráfica DSC del P3HT.

#### 4.1.6 Voltamperometría cíclica (VC)

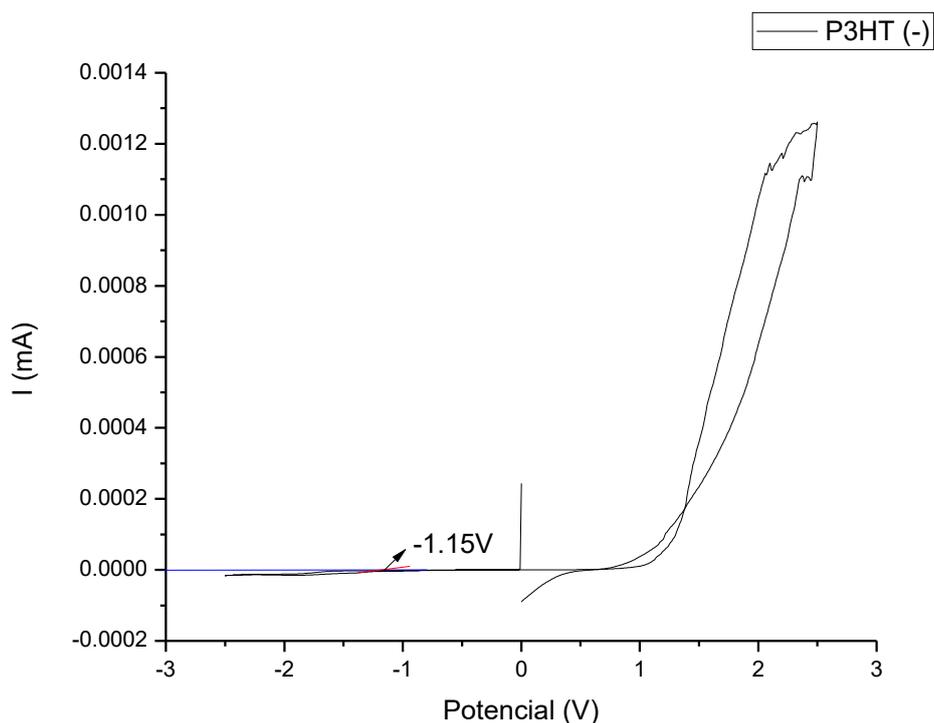
El *band gap* se determinó mediante una celda electroquímica de 3 electrodos: electrodo 1 (contra electrodo): alambre de platino, electrodo 2 (trabajo): ITO electrodo 3 (referencia): Ag /AgNO<sub>3</sub>: CH<sub>3</sub>CN y un electrolito de soporte: Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>: CH<sub>3</sub>CN.

En las Figuras 38 y 39 se observa la determinación de los orbitales HOMO (potencial de oxidación) y LUMO (potencial de reducción) del polímero.



$$E_{HOMO} = -(E_{[onset,ox vs FC+FC]} + 5.1)(eV)$$

**Figura 38:** Voltamperograma del potencial de oxidación (HOMO) del P3HT.



$$E_{LUMO} = -(E_{[onset,red\ vs\ FC+FC]} + 5.1)(eV)$$

**Figura 39:** Voltamperograma del potencial de reducción (LUMO) del P3HT.

En la Tabla 14, se presenta el valor del intervalo prohibido de energía el cual es de 2.38 eV lo que indica que es un polímero semiconductor apropiado para evaluarse en celdas solares, se han reportado valores *band gap* entre 1.38 - 1.88 eV, y se estima que el ideal para los semiconductor sea de 1.5 eV valores, valores 0.5 eV menor a lo obtenido.

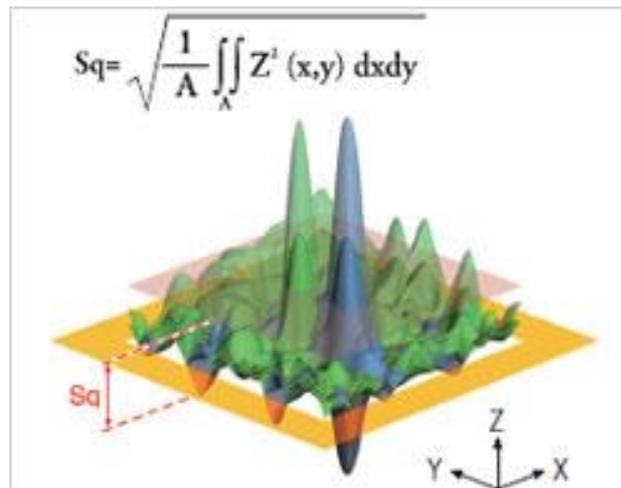
**Tabla 14:** *Band gap* y niveles de energía del P3HT.

P-AP	$E_{onset}$	eV
HOMO	1.23	-5.91
LUMO	-1.15	-3.53
<i>Band gap</i>	-1.15	2.38

#### 4.1.7 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En la caracterización de AFM fue necesario definir dos parámetros a medir la rugosidad de la superficie de las películas de los dispositivos OPV y el espesor de las películas depositadas.

El parámetro que analizó para la rugosidad fue la altura cuadrática media (Sq) Figura 40, expresa la raíz cuadrada media de  $Z(x, y)$  en el área medida. Es equivalente a la media al cuadrado de la región medida en el diagrama de visualización tridimensional cuando los valles se han cambiado a picos altos al cuadrar.



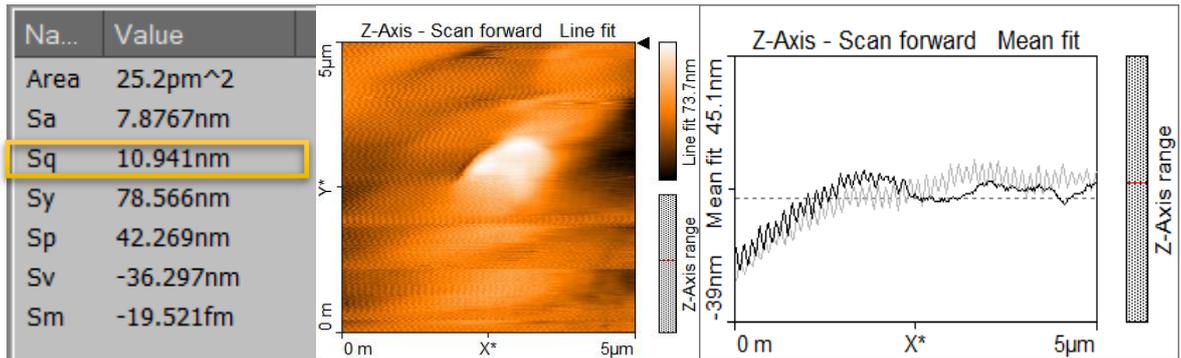
**Figura 40:** Esquema 3D representativo de la rugosidad Sq en el estudio AFM [\[47\]](#).

El espesor se mide mediante un corte de bisturí en la película para calcular con ayuda del AFM el grosor de la película depositada en el sustrato.

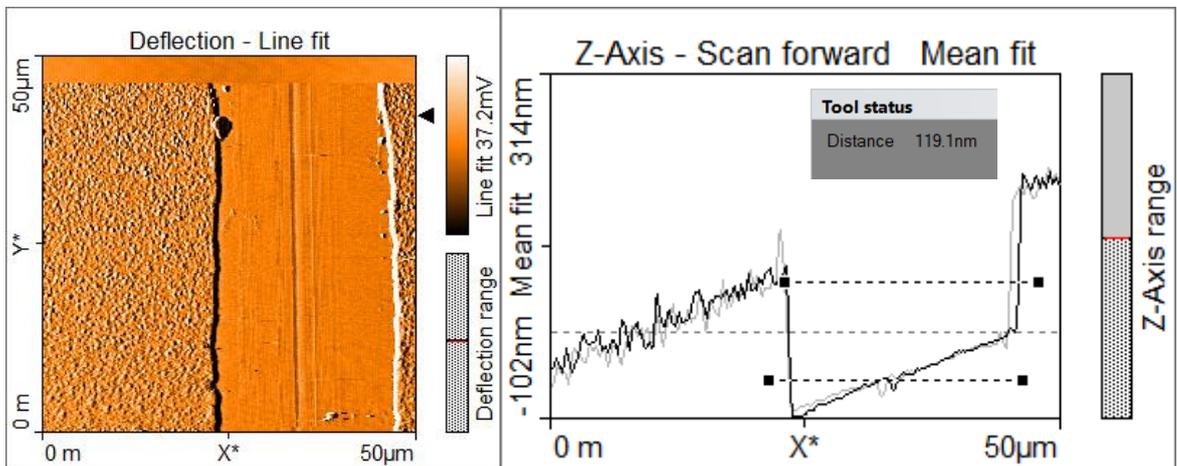
#### **P3HT-PCBM**

Se realizó un análisis morfológico de las películas de P3HT-PCBM, la película fue depositada sobre vidrio por *spin coating* a 3000 rpm.

Las películas de P3HT-PCBM mostraron tener una rugosidad ( $S_q$ ) promedio de 10 nm (ver Figura 41) y un espesor promedio de 100 nm (Figura 42) como se muestra a continuación se han reportado que una rugosidad para las películas de 10 nm [50], por lo que podemos decir que se obtuvo una película de semejantes.



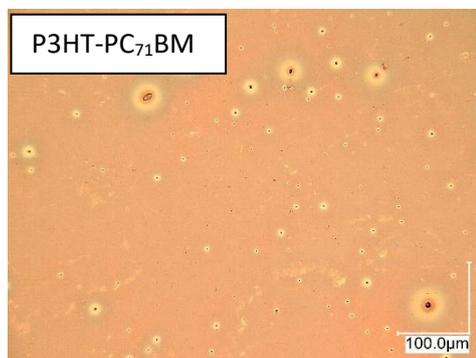
**Figura 41:** Micrografías de películas de P3HT-PCBM para determinar la rugosidad,  $S_q = 10.94$  nm.



**Figura 42:** Micrografías de películas de P3HT-PCBM para determinar el espesor, distancia = 119.1 nm.

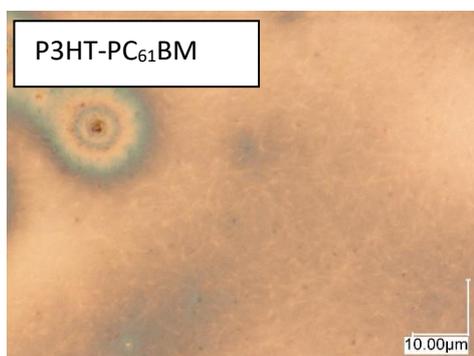
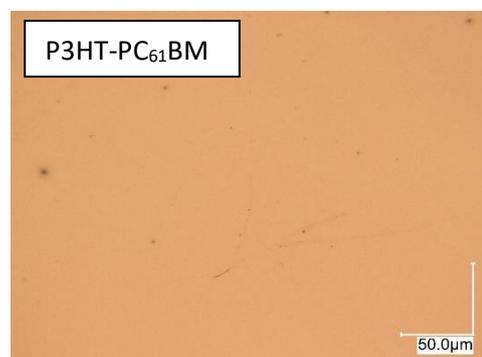
#### 4.1.8 Microscopio óptico de refracción (ROM)

En la Figura 43 se puede apreciar las películas de P3HT fabricadas variando el material precursor, en la Figura 43 a) se utilizó una solución de P3HT de con fracción de cloroformo y PC<sub>71</sub>BM, en la Figura 43 b) se muestra una película de P3HT fracción de cloroformo en solución con PC<sub>61</sub>BM y en la tercera imagen (Figura 43 c) se utilizó P3HT fracción de hexano disuelto en una solución de cloro-benceno con PC<sub>61</sub>BM, en la película de P3HT de la fracción de cloroformo con PC<sub>61</sub>BM se aprecia una película altamente homogénea en comparación con las otras películas.



a) Fotografía ROM de una película de P3HT fracción de cloroformo en y PC<sub>71</sub>BM.

b) Fotografía ROM de una película de P3HT fracción de cloroformo en y PC<sub>61</sub>BM.



c) Fotografía ROM de una película de P3HT fracción de Hexano en y PC<sub>61</sub>BM.

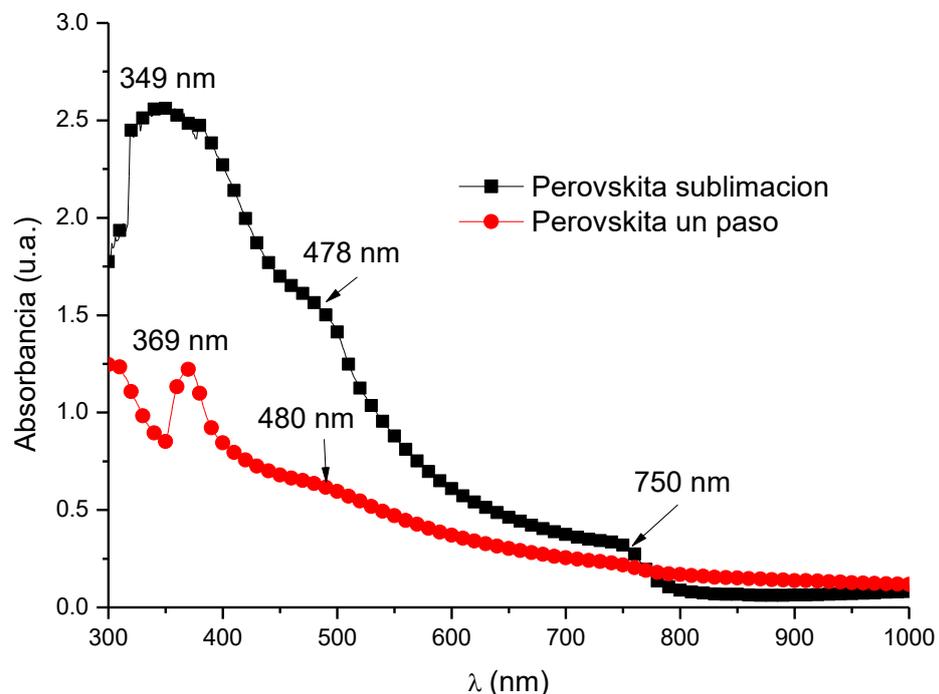
**Figura 43:** Imágenes de películas de P3HT-PCBM en microscopio óptico de refracción.

## 4.2 Caracterización de la perovskita

### 4.2.1 Espectroscopía UV-vis

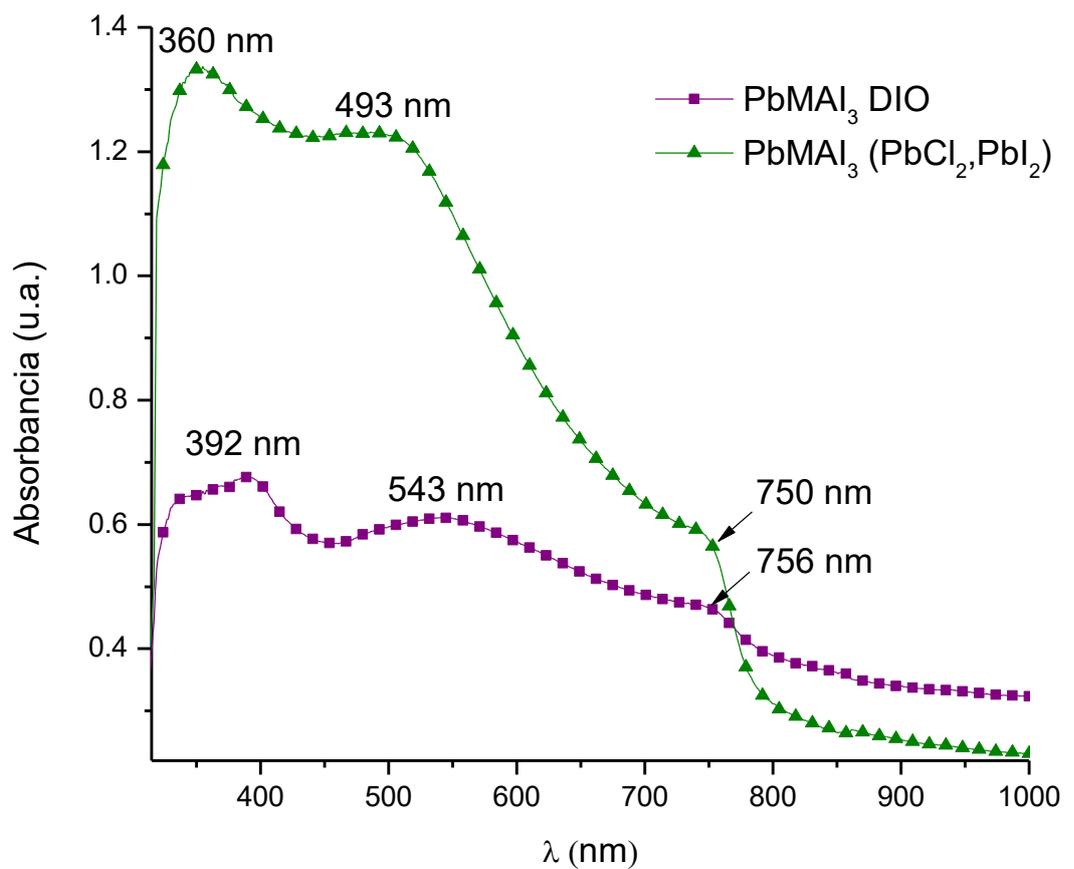
Para las películas de perovskita se evaluó su absorción con respecto al tipo de metodología que se empleó para su fabricación por sublimación, por un paso y por dopaje del P3HT con polvo de perovskita.

Con el espectrómetro Perkin Elmer se obtuvieron espectros de absorción UV-vis de las perovskitas depositadas en película, se realizó en un rango de 300 a 1000 nm. En la Figura 44 se muestran espectros de perovskita utilizando diferentes tipos de fabricación se ha reportado espectros de absorbancia a partir de los 800nm y longitudes de onda máxima de 400 nm [55].



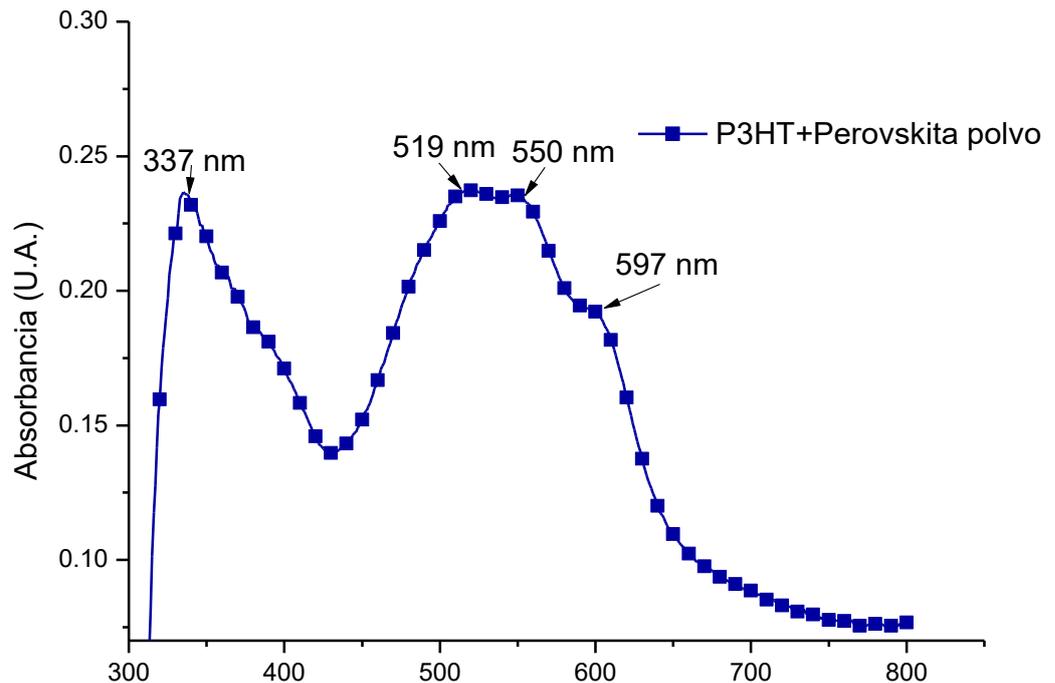
**Figura 44:** Espectro UV-vis de películas de perovskita fabricada por el método de sublimación y un paso.

También se analizaron los espectros de las perovskitas en las que se utilizaron aditivos, en la Figura 45 se utilizó DIO como material dopante y una combinación precursores para la fabricación de la perovskita ( $\text{PbI}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ).



**Figura 45:** Espectro UV-vis de película de  $\text{PbMAI}_3$  fabricada por el método de un paso utilizando DIO como aditivo y de película de perovskita fabricada por el método de sublimación utilizando  $\text{PbCl}_2$  y  $\text{PbI}_2$  como materiales precursores.

La combinación de P3HT con la perovskita en polvo y el fullereno PC<sub>61</sub>BM en la capa activa de las OPV originó el espectro UV-vis que se muestra a continuación, Figura 46. Se podría decir que las longitudes de onda máxima 519-550 nm podrían deberse a la absorbancia del P3HT de la fracción de cloroformo.



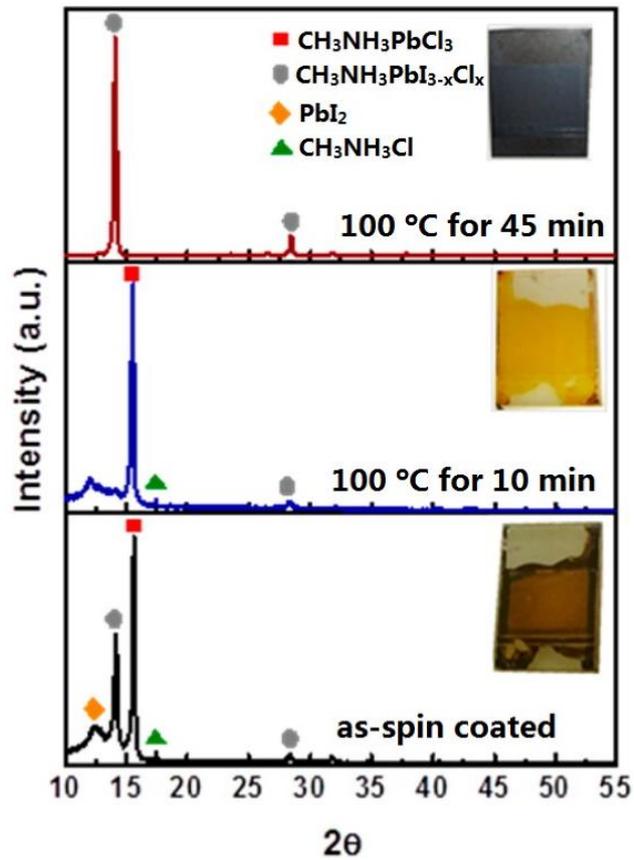
**Figura 46:** Espectro UV-vis de película del P3HT + perovskita en polvo + PC<sub>61</sub>BM.

#### 4.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los dispositivos de perovskitas fueron fabricados en diferentes condiciones y evaluados por difracción de rayos x, con la finalidad de corroborar la estructura morfológica de las películas.

Para poder analizar las gráficas de XRD es necesario tener un modelo de comparación para poder deducir que en las películas fabricadas se obtuvieron cristales de perovskita, en la Figura 47 describe brevemente los

angulos ( $2\theta$ ) en los que se tienen identificados las señales de las fases de cristalización de las perovskita.



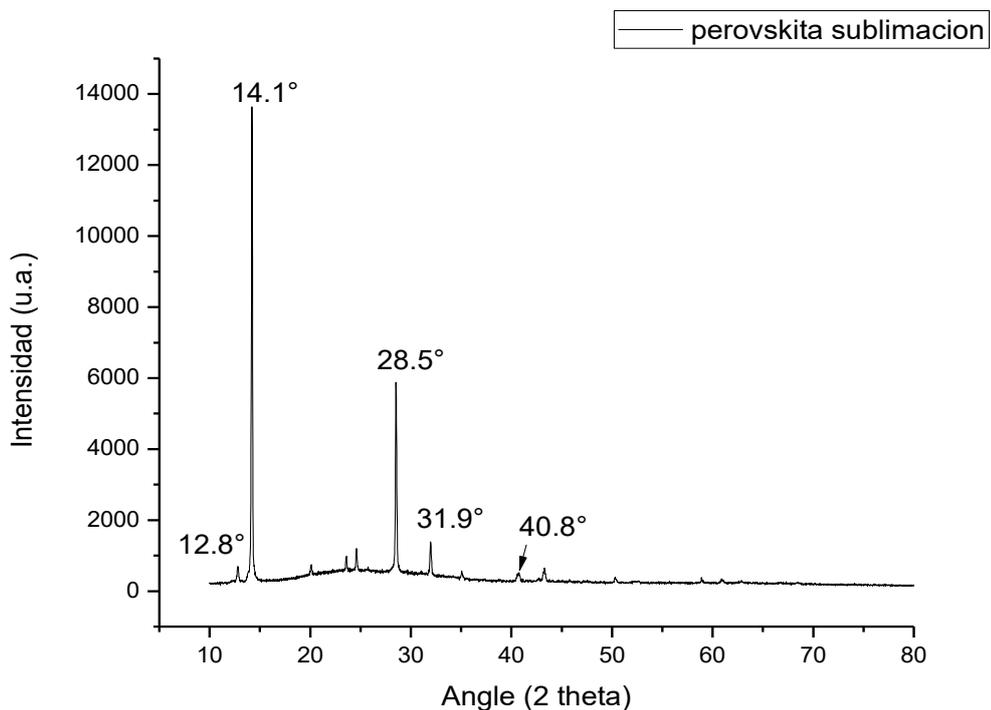
**Figura 47:** Imagen de la formación de estructuras cristalinas de perovskita [48].

A continuación, se muestran los espectros destacados por cada método empleado durante la síntesis.

### Perovskita por método de sublimación

El espectro de XRD de la Figura 48 muestra las señales de película de perovskita, esta película fue fabricada sobre sustratos de vidrio por el método de sublimación, durante el análisis se encontraron se observaron picos que aparecen en el difractograma en los ángulos  $14.1^\circ$ ,  $28.5^\circ$ ,  $31.9^\circ$ ,

**40.8°** en **2θ**, se encuentra reportado [48] que estas señales corresponden a la fase tetragonal de la perovskita, y en cuanto al pico **12.8°** corresponde  $\text{PbI}_2$  (material precursor) que no se cristalizó en perovskita, no obstante, al notar la amplitud de los picos de los ángulos **14.1°** y **28.5°** podemos decir que la mayor parte de la película que fue sintetizada por este método, se obtuvo un alto grado de cristalización de perovskita en las películas fabricadas [48].

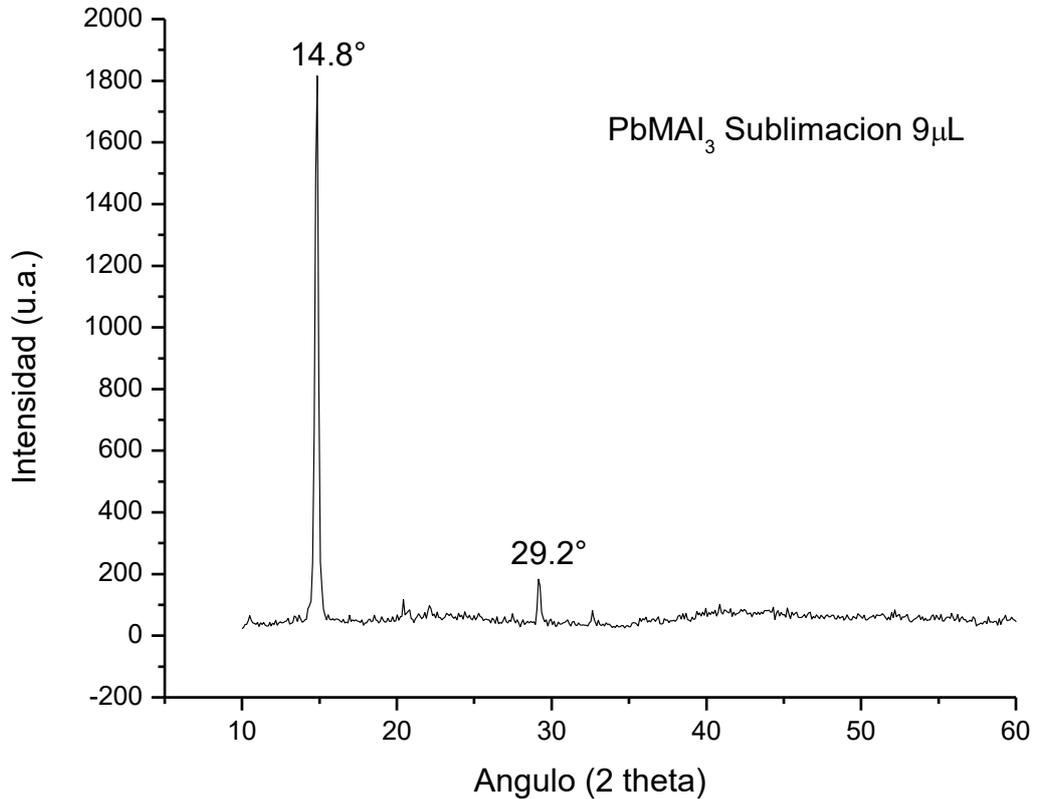


**Figura 48:** XRD de perovskita depositada en película sobre un sustrato de vidrio por el método de sublimación.

### **Perovskita por sublimación 9 $\mu\text{L}$**

En el espectro XRD de la Figura 49 corresponde a una película de perovskita que se analizó la cristalización, fue fabricada por el mismo método de ya mencionado de sublimación, esta vez, utilizando menor cantidad de precursor en la deposición de la película depositando 9  $\mu\text{L}$  de  $\text{PbI}_2$ , se pueden apreciar dos picos que resaltan en el difractograma **14.8°**

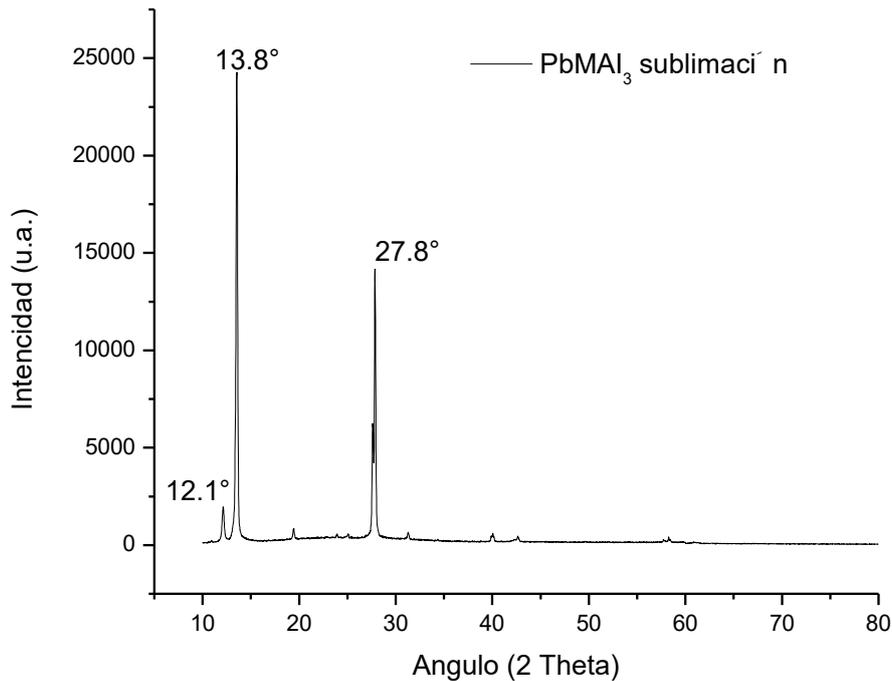
y  $29.2^\circ$   $2\theta$  que podrían referirse a señales de la fase de la perovskita, además, no se aprecian picos en  $12^\circ$  los cuales se les atribuye a material precursor  $\text{PbI}_2$  que no reaccionó durante la síntesis.



**Figura 49:** XRD de película de perovskita fabricada por el método de sublimación utilizando  $9 \mu\text{L}$ .

Se analizaron también los difractogramas por el método de un paso y dos pasos, sin embargo, estos no mostraron señales reconocibles en los espectros, mostrando únicamente señales amorfas de los cristales de perovskita, de  $\text{PbI}_2$  e interferencia de los sustratos de cristal utilizados para depositar las películas, esto nos puede indicar que no se obtuvo formación óptima durante la síntesis de la perovskita y que en estos métodos.

Para comparar los dispositivos y confirmar la efectividad del método de sublimación para la fabricación de perovskitas, se volvió a efectuar este procedimiento de síntesis y en la Figura 50 podemos apreciar los resultados del XRD.



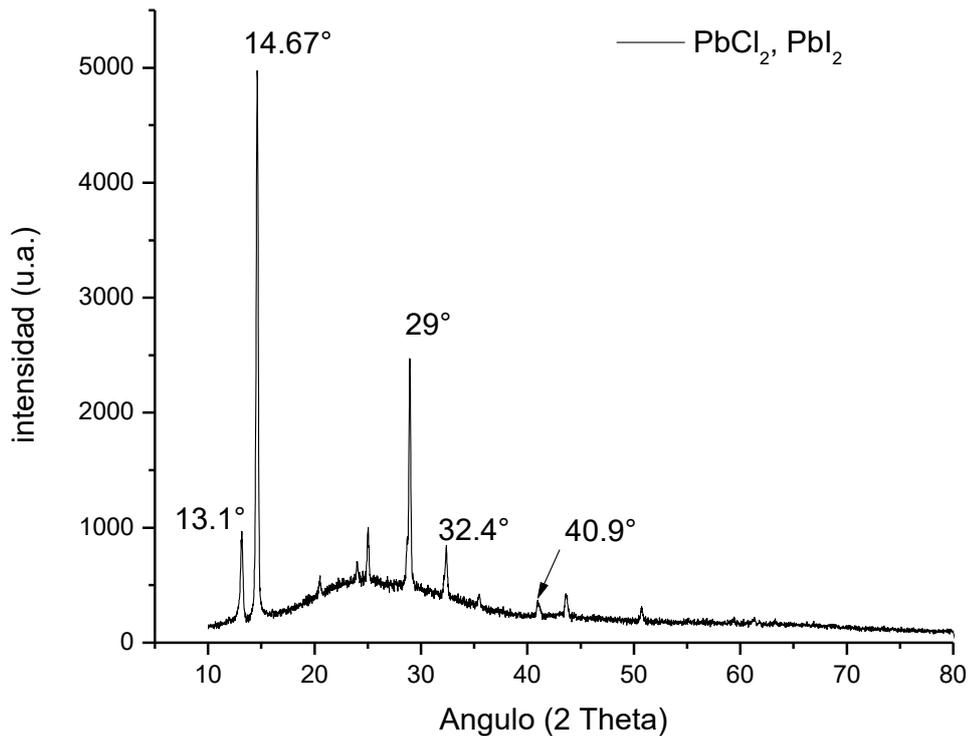
**Figura 50:** Espectro XRD de la película de perovskita fabricada por el método de sublimación.

En la Figura 50 muestra el espectro de difracción en el cual resaltan los picos de los ángulos  $2\theta$  que correspondientes a la perovskita en **13.8°** y **27.8°**, a pesar de estar ligeramente desfasados en comparación con las Figuras 48 y 49 podemos, decir que las señales que se muestran pertenecen a los cristales de perovskita y en cuanto a la pequeña señal de que aparece en el ángulo **12.1°** se debe a  $\text{PbI}_2$  que no se cristalizó durante la síntesis.

### **Perovskita fabricado con aditivos**

En la Figura 51 se muestra un difractograma de una película de perovskita que fue sintetizada por el método de sublimación utilizando  $\text{PbCl}_2$ , éste

reactivo se preparó en una solución en DMF, debido a dificultades de disolución de esta sal, se utilizó una relación 1:1 entre  $\text{PbCl}_2$  y  $\text{PbI}_2$  preparando una solución en 0.5 mL de DMF con 40% en volumen de DMSO para disolver el fragmento de  $\text{PbCl}_2$ .



**Figura 51:** Espectro XRD de la película de perovskita fabricada por el método de sublimación utilizando  $\text{PbCl}_2$  y  $\text{PbI}_2$  como materiales precursores.

En el difractograma de la Figura 51 se pueden apreciar las señales de los ángulos **14.67°**, **29°**, **32.4°**, **40.1°** atribuidos a la fase de las perovskitas, sin embargo, se muestra una alta señal de  $\text{PbI}_2$  en el ángulo **13.1°** por lo que se puede decir que en esta película no se cristalizó en perovskita por completo, además, se obtuvieron señales del sustrato de cristal, esto puede indicar que la película presenta partes amorfas.

También se sintetizó la perovskita por el método de un paso utilizando 2% de DIO como aditivo a la síntesis, se pretendía que el DIO apoyaría a la formación de la perovskita, en el XRD mostró no señales de cristalización de la fase de perovskita ni del  $\text{PbI}_2$ .

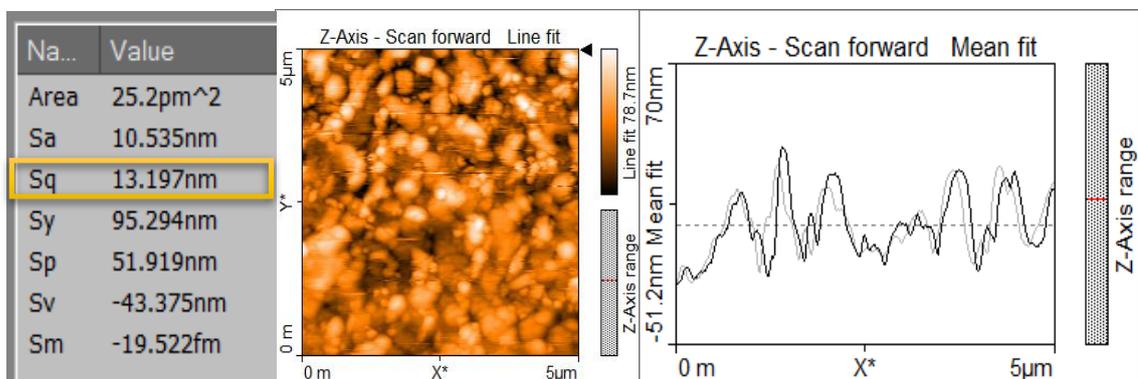
Con los resultados obtenidos en los espectros de XRD podemos decir, que el mejor método durante este proyecto para la síntesis de la perovskita fue por el método de sublimación.

### 4.2.3 AFM

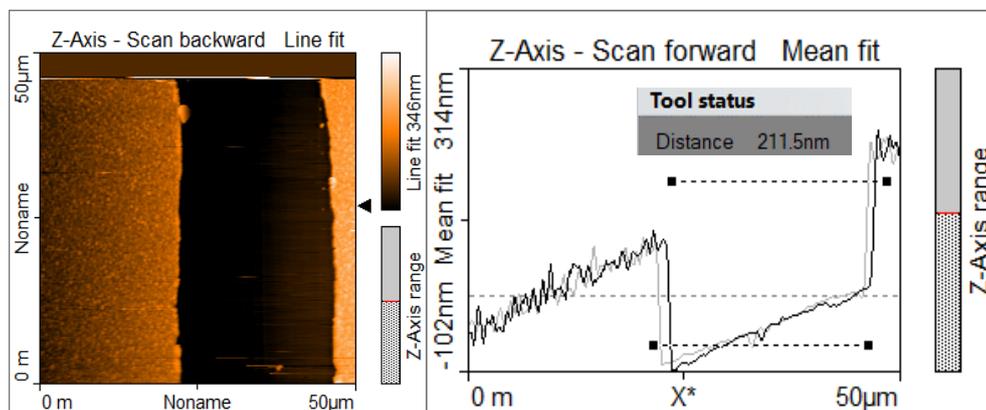
Se realizó un análisis morfológico de las películas de  $\text{PbMAI}_3\text{-PC}_{71}\text{BM}$  y películas de perovskita fabricadas con distintas condiciones.

#### Perovskita por método de sublimación

Las películas de perovskita mostraron tener una rugosidad promedio de 13.19 nm (Figura 52) y un espesor promedio de 211.5 nm como se muestra en la Figura 53.



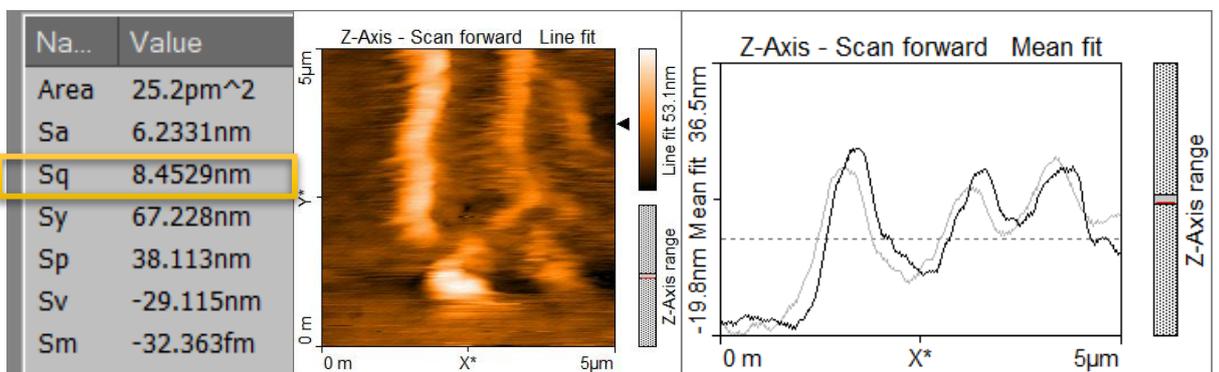
**Figura 52:** Micrografías de películas de perovskita para determinar la rugosidad,  $S_q = 13.19$  nm.



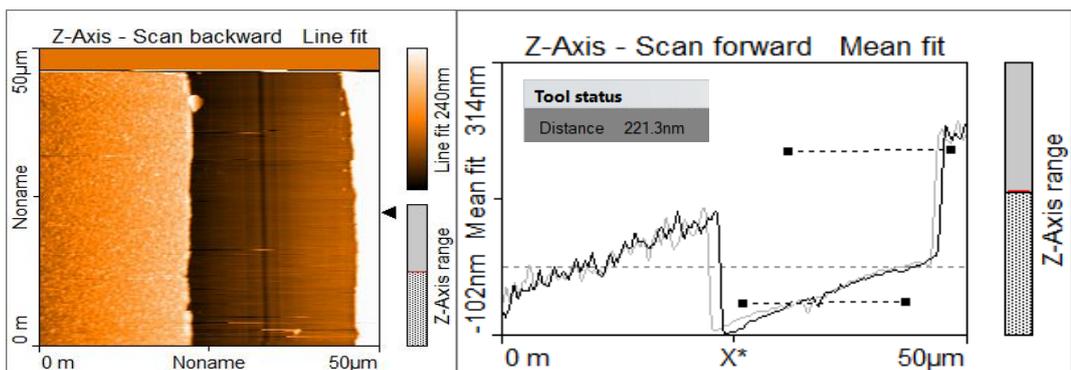
**Figura 53:** Micrografías de películas de perovskita para determinar el espesor, distancia = 211.5 nm,  $S_q = 13.19$  nm.

### P3HT-PCBM-Dopada con perovskita en polvo

Las películas de P3HT-PCBM dopadas con perovskita en polvo mostraron tener una rugosidad promedio de 8.4 nm (Figura 54) y un espesor promedio de 200 nm como se muestra en la Figura 55, la rugosidad entre los dispositivos de P3HT-PCBM son ligeramente menos rugosa.



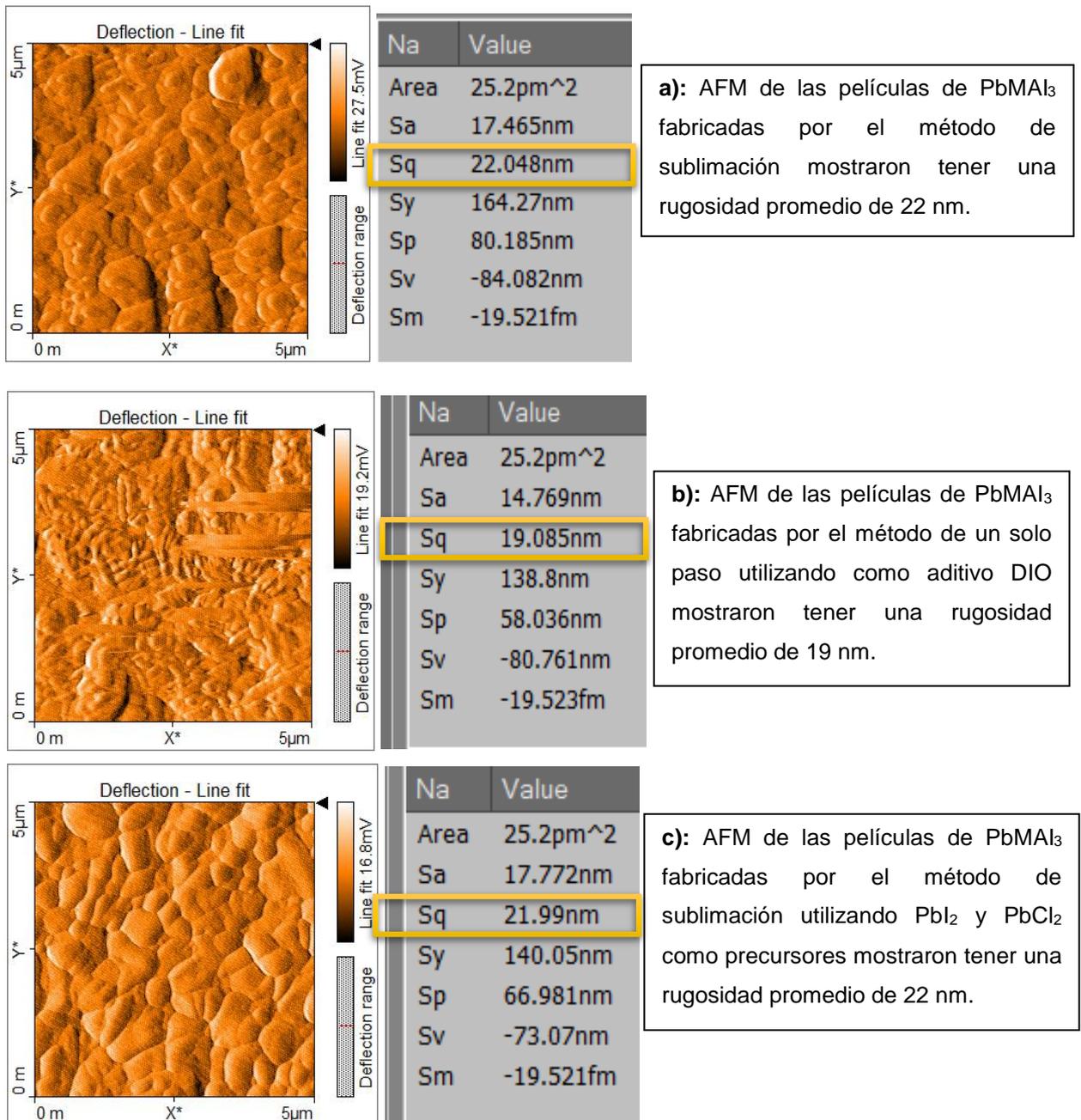
**Figura 54:** Micrografías de películas de perovskita para determinar la rugosidad,  $Sq = 13.19 \text{ nm}$ .



**Figura 55:** Micrografías de películas de perovskita para determinar el espesor, distancia = 221.3 nm.

## AFM de perovskitas utilizando DIO y sublimación con dos precursores $\text{PbI}_2$ y $\text{PbCl}_2$

Se realizó un análisis morfológico de las películas de  $\text{PbMAI}_3\text{-PC}_{71}\text{BM}$  y películas de perovskita fabricadas con distintas condiciones, En la Figura 56 se muestran los resultados de la rugosidad del estudio.

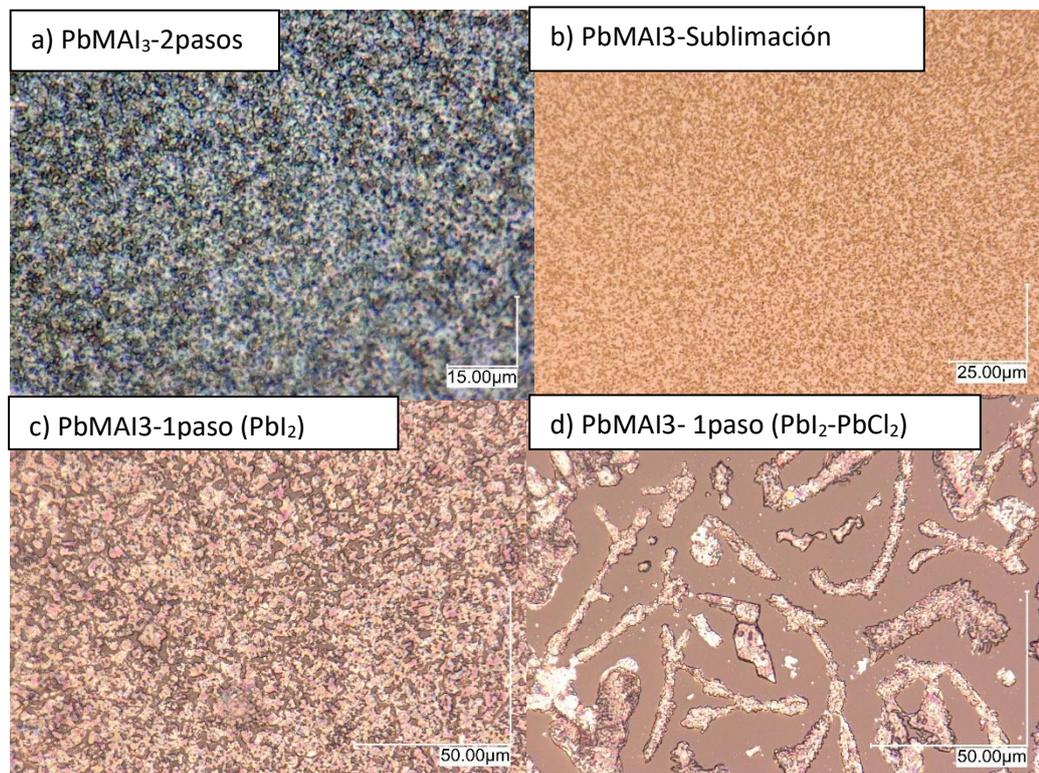


**Figura 56:** Micrografías de películas de perovskita para determinar la rugosidad, a) perovskita, b) perovskita fabricada por el método de dos pasos usando DIO como aditivo, c) perovskita fabricada por el método de sublimación combinando materiales precursores  $\text{PbI}_2$  y  $\text{PbCl}_2$ .

#### 4.2.4 Microscopio óptico de refracción (ROM) en películas de perovskita

##### Imágenes de las Películas de perovskita

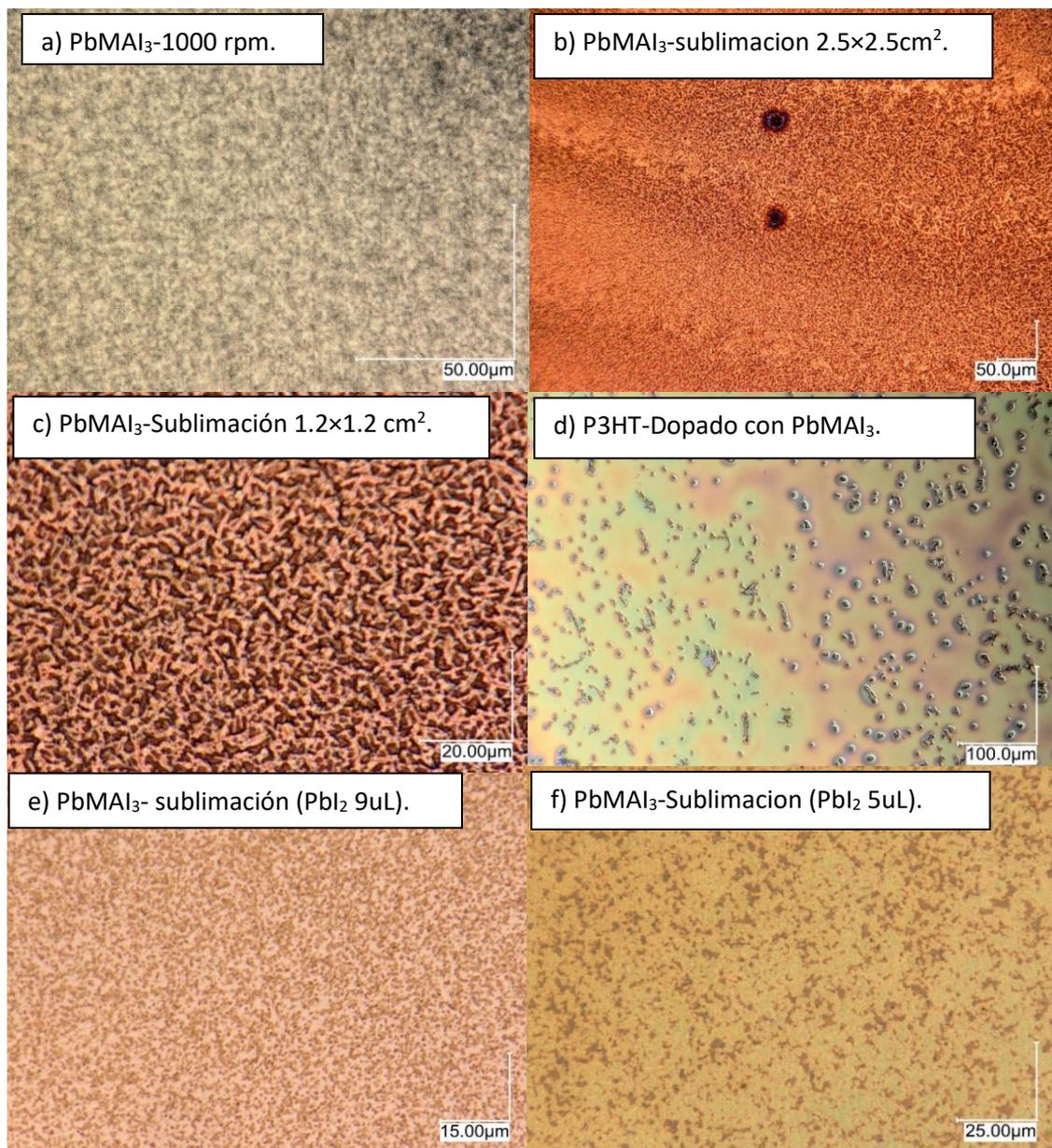
En la Figura 57 a) se muestra una fotografía de las películas de perovskita fabricadas por distintos métodos usando el microscopio óptico de refracción de perovskita fabricada por el método de dos pasos, la Figura 57 b) se muestra una película de perovskita fabricada por sublimación, en la Figura 57 c) foto de muestra una imagen de perovskita por el método de un paso y en la 57 d) foto se muestra una película con mezclas de  $\text{PbI}_2\text{-PbCl}_2\text{-MAI}$ .



**Figura 57:** Imágenes de películas de perovskitas en microscopio óptico de refracción por distintos métodos de fabricación a) perovskita por el método de dos pasos, b) perovskita fabricada por sublimación, c) perovskita fabricada por un paso y d) perovskita fabricada con  $\text{PbI}_2\text{-PbCl}_2$  por el método de un paso.

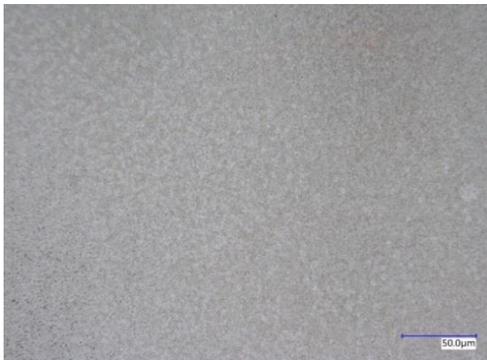
## Imágenes de las películas híbridas, Figura 58

La primera imagen (Figura 58 a) muestra una película por sublimación que fue depositada a 1000 rpm, en la segunda (Figura 58 b) imagen se muestra una película de perovskita en sustratos de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  en la tercera imagen (Figura 58) se muestra una película de perovskita en sustratos de  $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$ , en la cuarta imagen (Figura 58 d) se muestra una película de P3HT-PCBM dopada con perovskita en polvo, en la imagen (Figura 58 e) se muestra una película formada con 9 uL de  $\text{PbI}_2$  y en la sexta imagen (Figura 58 f) se muestra una película de perovskita formada con 5 uL de  $\text{PbI}_2$ .

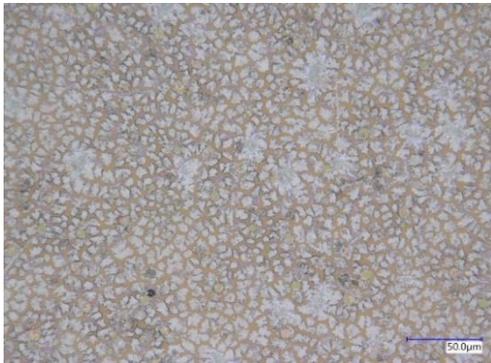


**Figura 58:** Imágenes de películas de perovskitas en microscopio óptico de refracción por distintos métodos de fabricación.

Se caracterizaron las películas de perovskita mediante microscopio óptico de refracción en la **Figura 59 a)** se aprecia una película homogénea con granos pequeños estimados en  $1\ \mu\text{m}$ , la **Figura 59 b)** se encuentra una película menos uniforme y mayor separación y tamaño de los granos estimados en  $10\ \mu\text{m}$ , la **Figura 59 c)** pertenece a una película de perovskita fabricada a partir de las mezclas de  $\text{PbI}_2$  y  $\text{PbCl}_2$  por el método de sublimación se observa uniformidad en los granos con un tamaño estimado de  $3\ \mu\text{m}$ , sin embargo son de mayor tamaño en comparación de la primera imagen.



**a)** película de perovskita fabricada por el método de sublimación.



**b)** película de perovskita fabricada por el método de un solo paso y DIO de aditivo.



**c)** película de perovskita fabricada con  $\text{PbI}_2$  y  $\text{PbCl}_2$  por el método de sublimación.

**Figura 59:** Imágenes de películas de perovskitas en microscopio óptico de refracción por distintos métodos de fabricación a) película fabricada por sublimación, b) película dopada con DIO, c) película con mezcla de precursores  $\text{PbI}_2$  y  $\text{PbCl}_2$ .

### 4.3 Caracterización optoelectrónica de OPVs

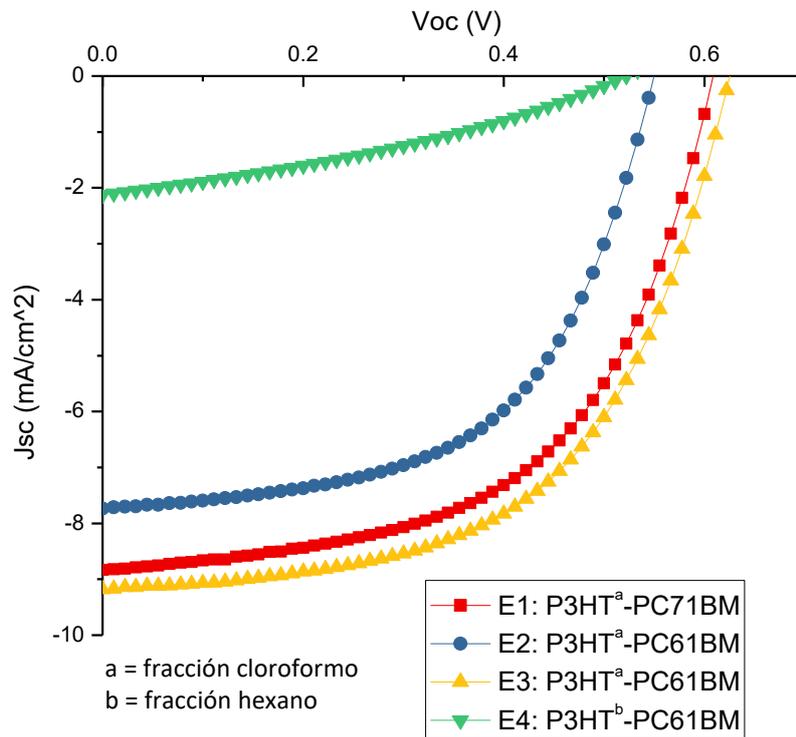
Una vez fabricadas las celdas se evalúa las curvas V-J de los dispositivos AM 1.5 utilizando Kethley.

#### Celdas de capa activa P3HT-PCBM

Las celdas fabricadas con estructura Vidrio/ITO/ PEDOT: PSS/ Capa activa/ PFN/ FM en la Tabla 15 se muestran los resultados optoelectricos obtenidos; para la celda **E1** se fabricó utilizando PC<sub>71</sub>BM obtuvo una eficiencia de 2.99 %, una densidad de corriente, Jsc de -8.837 mA/cm<sup>2</sup>, un Voc de 0.611 V y un *Fill Factor* de 0.553. La mejor eficiencia de conversion fue obtenida por el dispositivo **E3** generando una mejor Voc de 0.622 V parametro que esta relacionado con la diferencia entre niveles Homo y Lumo de los materiales utilizados, una Jsc = -9.182 mA/cm<sup>2</sup>, un *Fill Factor* de 0.564. Las celdas **E2**, **E3** fueron fabricadas utilizando PC<sub>61</sub>BM por último la celda **E4** fue fabricada utilizando una fraccion de hexano de P3HT junto con PC<sub>61</sub>BM las curvas J-V se pueden apreciar en la Figura 60.

**Tabla 15:** Resultados de las curvas J-V para los dispositivos OPV fabricados de capa activa P3HT-PCBM.

N°	Pot Max (mW/cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	n
E1	-2.987	-8.837	0.611	0.553	<b>2.99</b>
E2	-2.393	-7.737	0.544	0.568	<b>2.39</b>
E3	-3.224	-9.182	0.622	0.564	<b>3.22</b>
E4	-0.376	-2.124	0.522	0.339	<b>0.38</b>



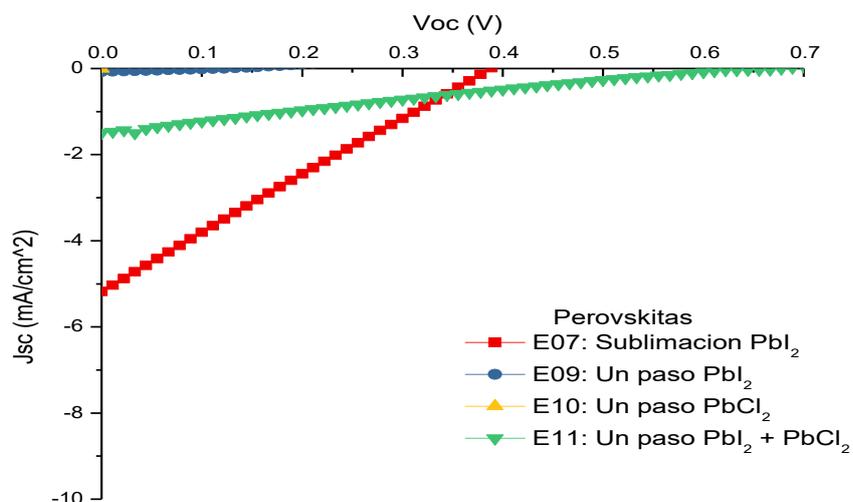
**Figura 60:** Gráfica de Voc/Jsc de las celdas de capa activa P3HT-PCBM.

### Celdas de capa activa de PbMAI<sub>3</sub>-PC<sub>61</sub>BM

Las celdas de perovskita fueron fabricadas por sublimación y por el método de un paso con estructura Vidrio/ITO/ PEDOT: PSS/ capa activa perovskita/ PC<sub>61</sub>BM/ FM en la Tabla 16 se muestran las eficiencias obtenidas de estos dispositivos, Figura 61; la **E7** fue fabricada sublimación, las celdas **E9**, **E10** y **E11** fueron fabricadas por el método de un paso utilizando PbI<sub>2</sub>-MAI, PbCl<sub>2</sub>-MAI y PbI<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-MAI, para los experimentos **E9** y **E10**.

**Tabla 16:** Resultados de las curvas J-V para los dispositivos OPV fabricados de capa activa perovskita de sublimación y método de un paso.

Sublimación y un paso					
N°	Pot Max (mW/cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	FF	n
E7	-0.490	-5.178	0.389	0.244	<b>0.49</b>
E11	-0.216	-1.494	0.678	0.214	<b>0.22</b>

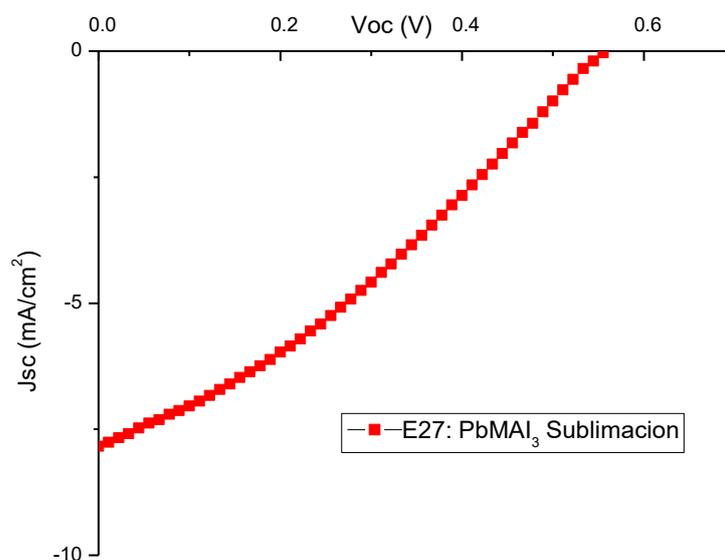


**Figura 61:** Gráfica de Voc/Jsc de las celdas de capa activa de PbMAI<sub>3</sub>-PC<sub>61</sub>BM.

A continuación, se muestran los resultados de las evaluaciones (Tabla 17, Figura 62) de la celda de perovskita en capas:

**Tabla 17:** Resultados de las curvas J-V para los dispositivos del experimento E27 OPV fabricados de capa activa perovskita por el método de sublimación.

Sublimación					
N°	Pot Max (mW/cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	FF	n
E27	-1.375	-7.839	0.555	0.315	<b>1.37</b>



**Figura 62:** Gráfica de Voc/Jsc de una celda de capa activa de perovskita con configuración: ITO/PEDOT: PSS /PbMAI<sub>3</sub>/PCBM/FM.

### **Celdas con capa activa híbrida perovskita-P3HT-PCBM**

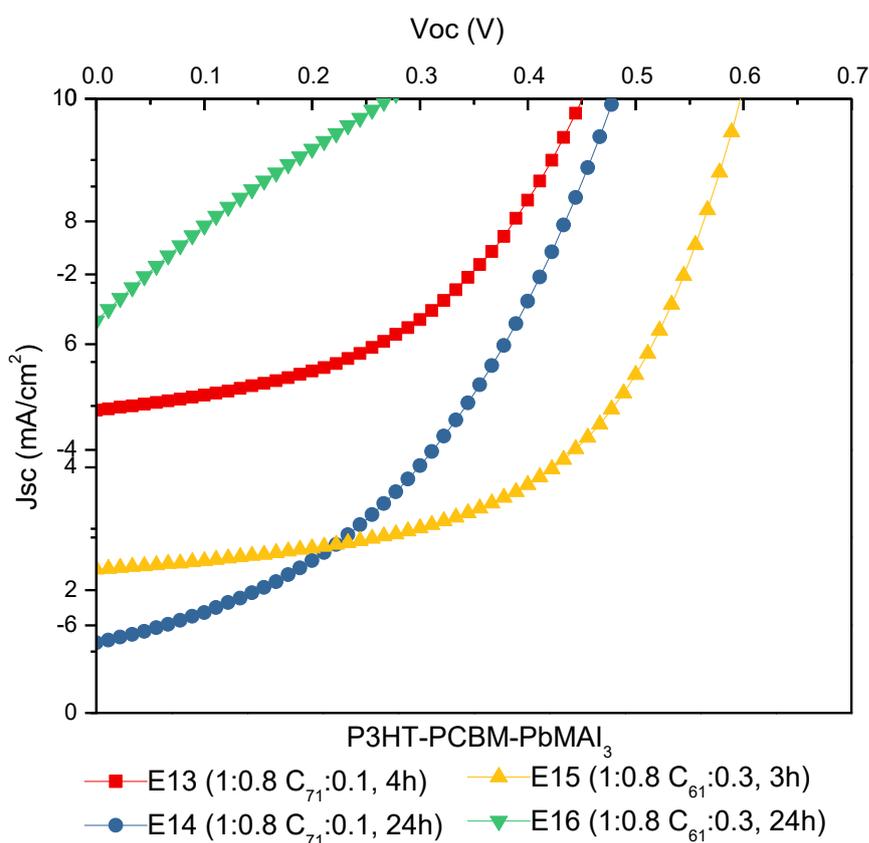
Estas celdas fueron fabricadas con una estructura TBHJ Vidrio/ITO/ PEDOT: PSS/ capa activa híbrida/ PFN/ FM, la capa activa se preparó por dopaje de perovskita raspada en una solución de P3HT-PCBM, sublimación y por el método de un paso seguido de una capa de P3HT-PCBM. A continuación, se describen 3 diferentes metodologías para elaborar las capas activas híbridas:

#### **a) Capa activa perovskita en polvo (sublimación)-P3HT-PCBM**

Las celdas fueron fabricadas dopando una solución de P3HT-PCBM con perovskita en polvo, en la Tabla 18, Figura 63, se muestran las eficiencias obtenidas con los dispositivos; para las celdas **E13**, **E14** fueron dopadas con 0.36 mg de perovskita en polvo durante 4 h y 24 h, y en cuanto las celdas **E15**, **E16** fueron dopadas con 1.13 mg de perovskita con agitación de 3 y 24 horas.

**Tabla 18:** Resultados de las curvas J-V para los dispositivos OPV fabricados de capa activa de perovskita en polvo y P3HT-PCBM.

Sublimación y raspando					
N°	Pot Max (mW/cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	FF	n
E13	-0.758	-3.534	0.455	0.471	<b>0.76</b>
E14	-1.254	-6.199	0.477	0.423	<b>1.25</b>
<b>E15</b>	<b>-1.781</b>	<b>-5.363</b>	<b>0.599</b>	<b>0.553</b>	<b>1.78</b>
E16	-0.150	-2.527	0.266	0.223	<b>0.15</b>



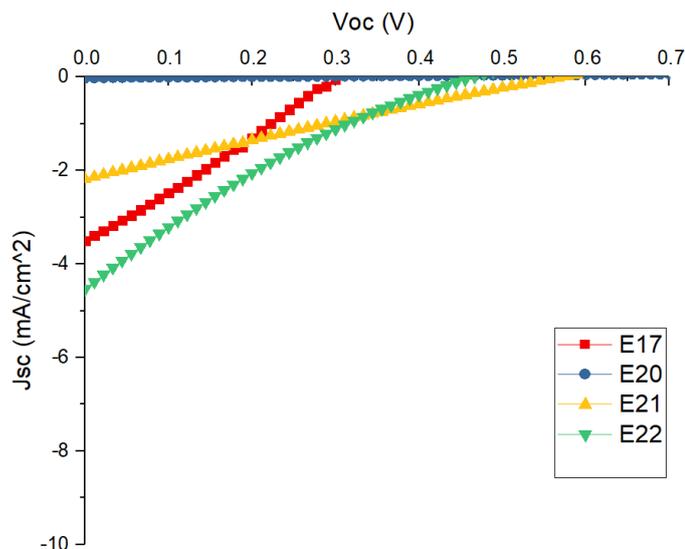
**Figura 63:** Gráfica de Voc/Jsc de las celdas de capa activa perovskita en polvo (sublimación)-P3HT-PCBM.

**a) Capa activa perovskita (depósito en capa por sublimación)-  
P3HT-PCBM**

En estas celdas se fabricaron variando las cantidades de  $\text{PbI}_2$  en la capa activa, en la Tabla 19, Figura 64, se muestran las eficiencias obtenidas; para la celda **E17** se utilizó 35uL de  $\text{PbI}_2$ , para las celdas **E20**, **E21** se utilizaron 5 uL de  $\text{PbI}_2$  y para la celda **E22** se utilizaron 9 uL de  $\text{PbI}_2$ . El **E20** presentó solo eficiencia nula.

**Tabla 19:** Resultados de las curvas J-V para los dispositivos OPV fabricados de capa activa de perovskita depositada por sublimación y una capa de P3HT-PCBM.

Sublimación por capa					
N°	Pot Max (mW/cm <sup>2</sup> )	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc(V)	FF	n
E17	-0.285	-3.499	0.300	0.271	<b>0.28</b>
E21	-0.288	-2.185	0.567	0.233	<b>0.29</b>
E22	-0.637	-5.139	0.567	0.219	<b>0.637</b>



**Figura 64:** Gráfica de Voc/Jsc de las celdas de capa activa perovskita (depósito en capa por sublimación)-P3HT-PCBM.

**b) Capa activa perovskita (depósito en capa método un paso)-  
P3HT-PCBM**

**Método de un paso**

Las celdas fueron fabricadas variando la mezcla del material precursor de  $\text{PbI}_2$  y  $\text{PbCl}_2$ ; para la celda **E23** fue preparada con una solución de  $\text{PbI}_2$ -MAI, para la celda **E24** fue preparada con una solución de  $\text{PbCl}_2$ -MAI y para la celda **E25** se fabricó utilizando ambos precursores  $\text{PbI}_2$ - $\text{PbCl}_2$ -MAI. Posteriormente, se aplicó una película de P3HT-PCBM, PFN y *Field's Metal*. Sin embargo, al realizar la caracterización opto eléctrica ninguno de los dispositivos fabricados por este método presentó eficiencias considerables.

#### 4.4 Análisis comparativo con P3HT y perovskitas reportadas en la literatura

Dispositivos con capa activa a base de P3HT

En la Tabla 20 se resumen algunos de los resultados para las celdas fabricadas de capa activa de P3HT-PCBM, y es comparada con otros dispositivos reportados en la literatura. En el dispositivo **CA** los datos corresponden a los valores obtenidos en la caracterización de la síntesis del P3HT y del dispositivo con capa activa P3HT-PCBM que identificamos como **E3** anteriormente durante el desarrollo de este proyecto.

En los resultados obtenidos durante la caracterización de RMN del P3HT se obtuvo una regiorregularidad del 94% superando en un 4 y 1% con respecto a los dispositivos **CB** y **CD** reportados. Por otro lado, el dispositivo **CG** presenta una regiorregularidad de 95.2%, este valor no es muy distante con respecto al obtenido durante la caracterización y podemos decir que su síntesis tiene un alto porcentaje de regioregularidad entre sus cadenas, además, en la síntesis mostró un peso molecular Mw de 10500 Da un peso considerablemente menor al peso de 21900 Da que se reportó en el dispositivo **CG**. El dispositivo **CD** reportó tener un alto índice de polidispersidad (IPD) de 2.7, seguido por los dispositivos **CB** y **CG** que reportaron un IPD de 2 y 1.57 respectivamente, en la síntesis del P3HT se caracterizó por GPC para obtener del IPD el cual dio como resultado de 1.44, esto representa un bajo grado de dispersión entre las cadenas poliméricas, sin embargo, el valor es muy similar entre el dispositivo **CG** reportado. La temperatura de fusión y cristalización son importantes para saber en qué punto son sensibles los polímeros al calor y al frío índice importante para poder identificar los estados de descomposición de los polímeros, es decir, las condiciones en la que los dispositivos pueden ser funcionales. En el dispositivo **CD** reportó una temperatura de fusión y cristalización de 221 y 186 °C respectivamente, en cuanto al dispositivo caracterizado se obtuvo una temperatura de fusión de 202 °C y una

temperatura de cristalización de 179 °C lo cual podemos afirmar que el polímero de la capa activa P3HT puede estar en condiciones de hasta 202 °C sin descomponer.

El dispositivo **CF** obtuvo un espesor de película de 7.9 nm una película más delgada de las celdas que se muestran en la Tabla 20, al mismo tiempo fue el dispositivo reportado con mayor rendimiento de 6.48 PCE un FF de 0.72%, Voc 0.84 V y un Jsc de 10.61 mA/cm<sup>2</sup>, siendo un 49% mayor que el dispositivo caracterizado **CA** fabricado durante el proyecto, por otro lado, las eficiencias fueron bastante similares respecto a otros dispositivos reportados como se muestran en la Tabla 20 (ver **CB**, **CC**, **CD**, **CE**); el dispositivo más destacado fue el **CF**, comparando los resultados con el dispositivo fabricado de capa activa P3HT-PCBM (ver Tabla 10 **CA**) fueron los siguientes: 3.22% PCE, FF 0.56%, Voc 0.62 V, Jsc 9.182 mA/cm<sup>2</sup>. La comparación de estos resultados pueden ser un punto a favor para utilizar y o estudiar estos materiales para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos por mostrar gran potencial, en el caso de utilizar ICBA como molécula aceptor de electrones (ver Tabla 20, **CF**) podría ser una buena opción para la sustitución de derivados de fullerenos (PCBM).

#### Dispositivos híbridos de perovskita

En la Tabla 21 se muestran algunas referencias de trabajos en celdas híbridas ternarias con alto rendimiento a base de película de capa activa de base de perovskita los dispositivos **CH** y **CI** son las propuestas con mayor desempeño durante el proyecto con diferentes configuraciones muy similares a los dispositivos con capa activa de P3HT, los dispositivos **CH** y **CI** mostraron eficiencias evidentemente pobres en comparación con los reportes actuales mostrando tener una eficiencia de 1.78 - 1.37% PCE, un FF de 0.55 - 0.31%, un voltaje de circuito abierto Voc de 0.59 – 0.55 y una densidad de corriente corto circuito Jsc de 5.36 - 7.83, respectivamente.

Los dispositivos reportados **CJ**, **CK**, **CL**, **CM** reportaron una eficiencia ampliamente mayor respecto a los dispositivos fabricados con eficiencias de 5.19, 12.4, 10.9, y 18.51 % PCE respectivamente. No obstante, el dispositivo con mayor eficiencia reportado fue el **CN** con un récord de eficiencia de 19.3 % PCE un FF de 75%, Voc de 1.13 y una densidad de corriente Jsc de 22.75 este dispositivo fue fabricado con perovskita por el método de sublimación y muestra tener una eficiencia PCE 10 veces mayor respecto a los dispositivos fabricados durante este proyecto **CH** y **CI**. Sin embargo, la innovación de utilizar una capa activa híbrida orgánico-inorgánico como es el caso del dispositivo **CH** podría ser una opción para la reducción de materiales a base de plomo para dispositivos fotovoltaicos híbridos.

## COMPARACIONES EN REFERENCIAS

**Tabla 20:** Tabla de referencias comparativas de celdas fabricadas con el polímero P3HT sintetizado.

<i>Dispositivo</i>	<i>Polímero</i>	<i>Estructura</i>	<i>Diadas HT (%)</i>	<i>Triadas HT-HT (%)</i>	<i>Mw (Da)</i>	<i>Mn (Da)</i>	<i>I.P.D</i>	<i>Tf (°C)</i>	<i>Tc (°C)</i>	<i>Band gap (eV)</i>	<i>Sq (nm)</i>	<i>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>Voc (V)</i>	<i>FF (%)</i>	<i>PCE (%)</i>	<i>Ref.</i>
CA	P3HT-DArP Experimental (E3)	ITO/PEDOT:PSS/P3HT: PC <sub>61</sub> BM/PFN/FM	94	90	10615	7368.5	1.44	202.01	179.58	2.38	10.94	9.182	0.622	0.56	3.22	Este trabajo
CB	P3HT-DArP 1%Pd(OAc) <sub>2</sub>	ITO/PEDOT:PSS/polymer: PC <sub>61</sub> BM/Al	90	-	-	20000	2	202	175	1.38	-	8.70	0.62	0.50	2.70	[49]
CC	P3HT	SiO <sub>2</sub> /PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/Al/Pt	-	-	-	-	-	-	-	-	10.00	9.11	0.573	64.51	3.37	[50]
CD	P3HT-Stille	ITO/PEDOT:PSS/polymer: PC <sub>61</sub> BM/Al	93	-	-	19000	2.7	221	186	1.88	-	8.37	0.61	0.45	2.30	[32]
CE	P3HT impresión secuencial	ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/Lif-AL	-	-	-	-	-	-	-	-	17.7	10.68	0.62	0.55	3.71	[51]
CF	P3HT	ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:ICBA (1:1)/Ca/Al	-	-	-	-	-	-	-	-	7.90	10.61	0.84	0.72	6.48	[52]
CG	P3HT-Merck	ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/Al	95.20	-	21900	14200	1.57	212	-	0.8	-	7.28	0.57	0.49	4.4	[53]

**Tabla 21:** Tabla de referencias comparativas de celdas fabricadas con Perovskitas.

<i>Dispositivo</i>	<i>OPV</i>	<i>Estructura</i>	Sq (nm)	Espesor (nm)	Band gap (e·V)	<i>Jsc</i> (mA/cm <sup>2</sup> )	<i>Voc</i> (V)	<i>FF</i> (%)	<i>PCE</i> (%)	<i>Ref.</i>
<i>CH</i>	Perovskita polvo Experimental <b>(E15)</b>	ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PC <sub>61</sub> BM:PbMAI <sub>3</sub> (polvo)/PFN/FM	8.4	221.3	-	5.36	0.59	0.55	1.78	Este Trabajo
<i>CI</i>	Perorovskita Experimental Sublimación <b>(E27)</b>	ITO/PEDOT:PSS/PbMAI <sub>3</sub> /PC <sub>71</sub> BM/FM	22	-	-	7.83	0.55	0.31	1.37	Este Trabajo
<i>CJ</i>	PbMAI <sub>3</sub> Polímero TBHJ Dos Pasos	ITO/PEDOT:PSS/ PbMAI <sub>3</sub> -PCPDTBT- PC <sub>61</sub> BM/AI	-	-	-	15.12	0.62	0.55	5.19	<a href="#">[4]</a>
<i>CK</i>	PbMAI <sub>3</sub>	FTO/TiO <sub>2</sub> /PbMAI <sub>3</sub> / CuSCN (HTM)/Au	-	200	1.5	19.7	1.016	0.62	12.4	<a href="#">[54]</a>
<i>CL</i>	PbMAI <sub>3</sub>	FTO/TiO <sub>2</sub> /Perovskita/Spiro-OMeTAD/Ag	-	150	1.55	17.8	0.98	0.63	10.9	<a href="#">[55]</a>
<i>CM</i>	MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	FTO/TiO <sub>2</sub> / MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> / CuGaO <sub>2</sub> / Au	-	-	-	21.66	1.11	0.77	18.51	<a href="#">[56]</a>
<i>CN</i>	MAPbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> Sublimación	ITOPEIE/TiO <sub>2</sub> /Perovskite/ Spiro-OMeTAD/ Au	-	-	3.75	22.75	1.13	75.01	19.3	<a href="#">[57]</a>

# CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

## 5.1 Conclusiones

En este proyecto se trabajó con perovskitas de yoduro de plomo metil amonio ( $\text{PbMAI}_3$ ) y cloruro de plomo metil amonio ( $\text{PbMACl}_3$ ).

Se fabricaron celdas híbridas orgánicas-inorgánicas con estructura de hetero-unión ternaria (TBHJ) en tres procedimientos: sublimación, dos pasos y un paso.

La perovskita particularmente en el estudio de AFM las celdas que se fabricaron por el método de sublimación muestran una mejor morfología de las capas de perovskita con una rugosidad de 10 nm y un espesor de alrededor de 220nm; sin embargo, las eficiencias de las celdas con perovskita solo lograron alcanzar un desempeño de 1.78% PCE ( $FF = 0.55$ ,  $V_{oc} = 0.59$  V,  $J_{sc} = 5.36$  mA/cm<sup>2</sup>), estas no mostraron una mejora en la eficiencia comparada con las celdas fabricadas con la fracción de cloroformo de P3HT-PC<sub>61</sub>BM en relación 1:1 que obtuvieron una eficiencia de 3.2% PCE ( $FF = 0.56$ ,  $V_{oc} = 0.56$  V y  $J_{sc} = 9.18$  mA/cm<sup>2</sup>). Respecto a las celdas P3HT-PCBM fabricadas con la fracción de hexano, mostraron tener un PCE más bajo. El P3HT con fase de cloroformo es mejor opción de material para fabricación de dispositivos fotovoltaicos de P3HT-PCBM debido que se busca polímeros con el mayor peso molecular para que mejore la transferencia de carga en los dispositivos. En la síntesis del P3HT con la fracción de cloroformo se obtuvo un alto porcentaje de regioregularidad (% de diadas HT = 94%), peso molecular  $M_w = 10615 \pm 3.0$  % g/mol y un índice de polidispersidad de  $1.44 \pm 0.2$  %, una  $\lambda_{max}$  en película de 501 nm y una temperatura de fusión de 202.1 °C. El P3HT sintetizado y evaluado en dispositivos fotovoltaicos presenta adecuadas características como polímero donador.

Las celdas de perovskita lograron alcanzar un PCE = 1.37% (FF = 0.31, Voc = 0.55 V, Jsc = 7.83 mA/cm<sup>2</sup>) éstas no mostraron una mejora en la eficiencia en comparación con las celdas de P3HT-PCBM. Sin embargo, las películas más óptimas se encontraron cuando se utilizó el método de sublimación, ya que el difractograma presentaba las señales en los ángulos 14 y 29 que nos confirma la estructura cristalina de la perovskita.

## 5.2 Perspectivas

Se ha reportado que los materiales híbridos en la capa activa a base de perovskita tienen eficiencias de muy alto desempeño; los dispositivos fabricados en este trabajo mostraron no alcanzar resultados igual de eficientes, sin embargo, la opción de poder reducir la cantidad de plomo en los dispositivos de perovskita con celdas ternarias de P3HT-PCBM-PbMAI<sub>3</sub> es una alternativa para mejorar estos dispositivos. Una perspectiva es la optimización de la mezcla de P3HT-perovskita-fullereno para la capa activa de dispositivos TBHJ. Al encontrarse las condiciones ideales para trabajar con la perovskita podría facilitar el diseño de nuevos dispositivos de alto rendimiento y bajo uso de plomo para las celdas solares, utilizando mejores métodos de fabricación más amigables con el medio ambiente.

Además, el diseño de nuevas arquitecturas en las celdas solares es un área de oportunidad para aumentar su eficiencia utilizando estos materiales. La investigación nuevos métodos de síntesis para la perovskita aportaría un paso para desarrollar procesos menos contaminantes y tóxicos para el ser humano.

## REFERENCIAS

- [1] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. Song, H. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science* 354 (2014) 542-546.
- [2] N.G. Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, *Mater. Today* 18(2) (2015) 65-72.
- [3] Q. Chen, N. Marco, Y. Yanga, T. Song, C. Chena, H. Zhao, Z. Hong, H. Zhou, Y. Yanga, Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications, *Nano Today* 10 (2015) 355-396.
- [4] H. Jeong, J. K. Lee, Organic–Inorganic Hybrid Ternary Bulk Heterojunction of Nanostructured Perovskite–Low Bandgap Polymer–PCBM for Improved Efficiency of Organic Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 28459-28465.
- [5] Agency, I.E. (2014). Statics. Energy Balance Flows, <http://www.iea.org/Sankey/>.
- [6] Commission, E. (2015). International Action on climate change. Paris Agreement, [https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en)
- [7] N. O. Soto, Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable, *Acta Universitaria* 22 (2012) 36-48.
- [8] H. Sarah, Y. Li, C. K. Luscombe, Recent advances in high performance donor-acceptor polymers for organic photovoltaics, *Prog Polym Sci* 70 (2017) 34–51.
- [9] H. Kaibin, Y. Qin, C. Yan, M. Chen, L. Xu, C. Jia X. Zhong, Thieno[3,4-b]pyrazine and 9, 9-di-n-octylfluorene based copolymer for efficient

inorganic-organic hybrid solar cells, *Organic and Nanometal Chemistry* 1553-3174 (2016) 60-64.

[10] R. Feynman, R. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* 1 (1963) Chap. 4.

[11] 9 Rue de la Fédération, *Key World Energy Statistics*, OECD/IEA, (2013), <https://nature.berkeley.edu/er100/sections/Week2 IEA 2013 key-world-energy-statistics.pdf> .

[12] L. Freris and D. Infield, *Renewable Energy in Power Systems*, Wiley, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data (2008).

[13] G. Masson, M. Latour, M. Rekinge, T. Theologitis, M. Papoutsi, *Global Market Outlook for Photovoltaics*, European Photovoltaic Industry Association, Brussels, Belgium (2013-2017).

[14] A. Einstein, *Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light*, *Ann. Phys.* 33 (1965) 3-5.

[15] D. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, 4th ed. McGraw-Hill (2012).

[16] P. Würfel, *Physics of Solar Cells*, Wiley 3 (2005) 9-16.

[17] G. Conibeer, *Third-generation photovoltaics*, *Mater. Today* 10, (2007) 42-50.

[18] W. Shockley, *Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells* H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 32, (1961) 510-519.

[19] J. Montes, A. Fernández, C. Jiménez, F. Mellado, J. Plaza, V. Ramos, G. Sala, *Energía Solar Fotovoltaica*, Edita Colegio Oficial de Ingenieros de Telecomunicaciones 210 (2002) 11-20.

- [20] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. Dunlop, Solar Cell Efficiency Tables, Prog. Photovolt: Res. Appl. 23 (2015), 1–9.
- [21] K. Elfriede, Triphenylamine Based Semiconducting Polymers for Organic/Hybrid Photovoltaics and Sensors, Tesis Doctoral, the Bayreuth Graduate School of Mathematical and Natural Sciences, (2014) 1-173.
- [22] K. Jager, I. Olindo, A. H. M. Smets, R. V. Swaaij., S.M. Zeman, Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems, Delft University of Technology, 2014.
- [23] T. Xu, L. Yu, How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells, Mater. Today 17 (2014) 11-15.
- [24] J. Nelson, Polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells, Mater. Today 14 (10) (2011) 462-470.
- [25] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, K. Lee Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization, Adv. Mater. 10 (2016) 1-41.
- [26] F. Huang, H-L.Yip, Y. Cao, Polymer Photovoltaics: Materials, Physics, and Device Engineering. RSC Polymer Chemistry Series, 17 (2015) 1- 406.
- [27] H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, Macromolecules 45 (2012) 607–632.
- [28] A. Facchetti,  $\pi$ -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications, Chem. Mater. 23 (2011) 733–758.
- [29] Silverstein R. M., Webster F. X. Spectrometric Identification of Organic Compounds, State University of New York College of Environmental Science & Forestry Sixth Edition (1963).

- [30] B. Parija, J. Spanigrahi, Spin coating theory University of Louisville, micro/nano technology center (2013).
- [31] N. Sahu, Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Phys. Indian* 83 (4) (2009) 493-502.
- [32] N.S. Gobalasingham, B.C. Thompson, Direct arylation polymerization: A guide to optimal conditions foreffective conjugated polymers, *Prog. Polym. Sci.* 83 (2018) 135–201.
- [33] M. A. Fernández, Catalytic Direct Arylation of Heteroaromatic Compounds, *Chiem.* 104(2) (2008) 104-110.
- [34] M. Green, A. Baillie and H. Snaith, The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonic* 8 (2014) 506–514.
- [35] M. Pagliaro, G. Palmisano and R. Ciriminna, Flexible solar Cells, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2009).
- [36] S. Liu, F. Zheng, N. Koocher, H. Takenaka, F. Wang, and A. Rappe. Ferroelectric Domain Wall Induced Band Gap Reduction and Charge Separation in Organometal Halide Perovskites, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 693–699.
- [37] H. Suk and N. Gyu, Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices, *small* 11 (2015) 10–25.
- [38] Q. Lin, A. Armin, P. Burn, and P. Meredith, Organohalide Perovskites for Solar Energy Conversion, *Acc. Chem. Res.* 49 (2016) 545–553.
- [39] Z. Xiao, C. Bi, Y. Shao, Q. Dong, Q. Wang, Y. Yuan, C. Wang, Y. Gao and J. Huang, Efficient, High Yield Perovskite Photovoltaic Devices Grown by Interdiffusion of Solution-Processed Precursor Stacking Layers, *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 2619-2623.

- [40] S. Singh and P. Nagarjuna, Organometal Halide Perovskites as Useful Materials in Sensitized Solar Cells, Dalton Trans, 43 (2014) 5247-5251
- [41] S. Kandjani, S. Mirershadi and A.Nikniaz, "Inorganic–Organic Perovskite Solar Cells" INTECH, (2015) <http://dx.doi.org/10.5772/58970>.
- [42] T. Song, Q.Chen, H. Zhou, S. Luo, Y (M). Yang, J. You, Y. Yang, Unraveling Film Transformations and Device Performance of Planar Perovskite Solar Cells, Nano Energy, 684 (2015) 1-26.
- [43] F. Hao, C. Stoumpos, Z. Liu, R. Chang, M. Kanatzidis, Controllable Perovskite Crystallization at a Gas–Solid Interface for Hole Conductor-Free Solar Cells with Steady Power Conversion Efficiency Over 10%, J. Am. Chem. Soc, 136(46) (2014)16411-16419.
- [44] T. Bin Song, Q. Chen, H. Zhou, C. Jiang, H. Hua, Y. Yang, Y. Liu, Y. Yang, Perovskite Solar Cells: Film Formation and Properties, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 9032-9050.
- [45] C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, Kl. Müllen, Polyphenylene-Based Materials for Organic Photovoltaics, Chem. Rev. 110 (2010) 6817–6855.
- [46] C. López- Mata, M. E Nicho, H. Hu, G. Cadena Pliego, E. García Hernández, Optical and morphological properties of chemically synthesized poly3-octylthiophene thin films, Thin Solid Films, 490 (2005) 189-195.
- [47] Olympus Scientifics Solutions Americas Corp: roughness 3D parameters:  
[https://www.olympusims.com/es/knowledge/metrology/roughness/3d\\_parameter/](https://www.olympusims.com/es/knowledge/metrology/roughness/3d_parameter/)
- [48] S. Luo, W. A. Daoud, Crystal Structure Formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> Perovskite, J. Mater. 9 (2016) 123-136.

- [49] A. E. Rudenko, A. A. Latif y B. C. Thompson, Influence of linkages on the morphology and performance of DArP P3HT–PC<sub>61</sub>BM solar cells, *Nanotechnology* 25 (2014) 014005-14015.
- [50] D. Chen, A. Nakahara, P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology, *Nano Lett.* 11 (2011) 561–567.
- [51] S. H. Eom, H. Park, S. H. Mujawar, High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additives, *Organic Electronics* 11 (2010) 1516–1522.
- [52] G. Zhao, Y. He, and Y. Li , 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C 60 Bisadduct by Device Optimization, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4355–4358.
- [53] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells, *Nat. Mater.* 5 (2006) 197-203.
- [54] P. Qin, A. Takata, S. Ito, Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency, *Nature Communications* 5 (2014) 3834-3844.
- [55] M. M. Lee, J. Tuscher, T. Miyasaka, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science* 338 (2012) 643-646.
- [56] D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, Y. Tu, Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods and Future Perspectives, *Hindawi Journal of Nanomaterials* 72 (2018) 1-15.
- [57] H. Zhou, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells, *Science: Travel Grants Available* 345 (2014) 542-546.

- [58] M. K. Assadia, S. Bakhodaa, R. Saidurb, H. Hanaeia, Recent Advances in Synthesis and Properties of Hybrid Halide Perovskites for Photovoltaics, *Science* 8 (2018) 2812–2822.
- [59] C. C. Vidyasagar, B. M. M. Flores, V. M. J. Pérez, Renewable and Sustainable Energy Reviews, *Nano-Micro Lett. Vol V* (2018) 10-68.
- [60] C. L. Mata, M. E. Nicho, H. Hu, G. C. Pliego, E. G. Hernández, Optical and morphological properties of chemically synthesized poly3-octylthiophene, *Thin solid films* 490 (2005), 189-195.
- [61] B.M. Omer, Optical Properties of Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) and Poly (3-hexylthiophene2,5-diyl)/ [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester Thin Films, *J. NANO- ELECTRON. PHYS.* 5 (2013) 03010-03010-4.
- [62] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, Y. Yang, Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene, *Chemical Physics Letters* 411 (2005) 138–143.