



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DEL NANOCOMPÓSITO
P3HT:NiO_x COMO MATERIAL TRANSPORTADOR DE HUECOS EN CELDAS
SOLARES DE TERCERA GENERACIÓN”

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

RAMSÉS ALEJANDRO MIRANDA GAMBOA

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JESÚS ANTONIO DEL RÍO PORTILLA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

DR. FEDERICO GONZÁLEZ GARCÍA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA CAMPUS IZTAPALAPA

TEMIXCO, MORELOS

ENERO DE 2019.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Contenido

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Justificación	2
1.2 Antecedentes	4
1.2.1 NiO _x como HTM en celdas de perovskita	4
1.2.2 Antecedentes de las celdas solares de Sb ₂ S ₃	7
1.3 Hipótesis.	9
1.4 Objetivo General.....	10
1.5 Objetivos Particulares	10
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	11
2.1 Propiedades fundamentales de los materiales absorbedores	11
2.1.1 Coeficiente de absorción.....	11
2.1.2 Excitones	11
2.1.3 Tiempo de vida y longitud de difusión de los portadores minoritarios	12
2.2 Materiales con aplicaciones fotovoltaicas utilizados en este trabajo	13
2.2.1 Perovskita, CH ₃ NH ₃ PbI ₃	13
2.2.2 Sb ₂ S ₃	14
2.2.3 Óxido de Níquel (NiO _x).....	15
2.2.4 Poli (3-hexiltiofeno-2,5-dil) (P3HT).....	16
2.3 Nanocompositos	19
2.3.1 Modificación superficial de nanopartículas inorgánicas	19
2.3.2 Síntesis de nanocompositos.....	20
2.4 Celdas solares de tercera generación	21
2.4.1 Generalidades de las celdas solares sensibilizadas	21
2.4.2 Celdas solares de perovskita	23
2.4.3 Celdas solares de Sb ₂ S ₃	25
2.5 Operación de Celdas Solares	25
2.5.1 Medición de curvas J-V en celdas solares	27
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Síntesis de NiO _x	29

3.2 Modificación química de las partículas de NiO_x (funcionalización de NiO_x)	30
3.2.1 Modificación de NiO _x -NP en solvente común	31
3.3 Síntesis de nanocompositos P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf	32
3.3.1 Nanocompositos P3HT:NiO _x f	32
3.3.2 Nanocomposito P3HT:NiO _x	34
3.4 Sustratos	35
3.5 Síntesis de películas delgadas de P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf	35
3.6 Síntesis y depósito de las capas de TiO₂	36
3.6.1 Capa compacta de TiO ₂	36
3.6.2 Capa mesoporosa de TiO ₂	37
3.7 Síntesis de los materiales absorbedores de las ssSC	37
3.7.1 Síntesis y depósito de CH ₃ NH ₃ PbI ₃	37
3.7.2 Síntesis y depósito de Sb ₂ S ₃	37
3.8 Caracterización de películas delgadas de P3HT:NiO_x(f)	37
3.9 Técnicas de caracterización	38
3.9.1 Difracción de rayos X (XRD)	38
3.9.2 Resistividad eléctrica	38
3.9.3 Espectroscopía UV-Vis	39
3.9.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	39
3.9.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	39
3.9.6 Voltamperometría cíclica (CV)	40
3.9.7 Perfilometría	40
3.9.7 Curvas J-V	41
3.9.8 Sonda Kelvin (SKP)	41
CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITOS P3HT:NiO_x Y P3HT:NiO_xF	42
4.1 XRD de polvos de NiO_x	42
4.2 Medición de la resistividad eléctrica de los nanocompositos P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf	43
4.3 Caracterización óptica y estructural de nanocompositos P3HT:NiO_x(f) con alta concentración de NiO_x(f)	50
4.3.1 Espectroscopía UV-Vis	50
4.3.2 XRD	54
4.3.3 Sonda Kelvin (SKP)	55
4.4 Caracterización óptica y estructural de nanocompositos P3HT:NiO_x con baja concentración de NiO_x	56
4.4.1 Espectroscopía UV-Vis	56
4.4.2 XRD	57
4.4.3 Diagrama de energía de nanocompositos P3HT:NiO _x	58
4.4.4 Propiedades de transporte de los nanocompositos P3HT:NiO _x	60

CAPÍTULO 5. P3HT:NIO _x (F) COMO HTM EN CELDAS SOLARES DE TERCERA GENERACIÓN	63
5.1 Celdas Solares de Perovskita	63
5.1.1 Celdas solares de perovskita con P3HT:NiO _x (f) como HTM.....	64
5.2 Celdas solares de Sb ₂ S ₃ con P3HT:NiO _x como HTM.....	65
5.2.1 Curvas J-Ve IPCE	67
5.2.2 Estudios de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	68
CONCLUSIONES	70
REFERENCIAS.....	72
PUBLICACIÓN.....	80

Resumen

En este trabajo se desarrolló un nuevo y eficiente nanocomposito procesado en solución compuesto por poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y nanopartículas de óxido de níquel (NiO_x) para ser utilizado como material transportador de huecos (HTM) en celdas solares (SC) de tercera generación. También se realizó una modificación superficial a las nanopartículas de NiO_x agregándoles grupos funcionales (NiO_xf) para mejorar su dispersión en solventes orgánicos. Se sintetizaron y caracterizaron las películas delgadas fabricadas con los nanocompositos P3HT: NiO_x y P3HT: NiO_xf variando las concentraciones de NiO_xf . La incorporación del NiO_xf impactó significativamente en las propiedades electrónicas, estructurales y de transporte de huecos de las películas de los nanocompositos. Las SC se construyeron siguiendo la arquitectura normal FTO/material transportador de electrones (ETM)/absorbedor/HTM/contacto metálico, empleando como materiales absorbedores perovskita híbrida orgánica-inorgánica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) y sulfuro de antimonio (Sb_2S_3). En el caso de SC basadas en perovskita, se usaron los nanocompositos P3HT: NiO_xf con mayor concentración de NiO_xf como HTM, donde se observó una mejora sustancial en la densidad corriente de corto circuito (J_{SC}) de las SC que contenían P3HT:35% NiO_xf y P3HT:65% NiO_x . Por otro lado, para las SC de Sb_2S_3 se emplearon los nanocompositos de P3HT: NiO_x con concentraciones de 0.5% 2% y 5% de NiO_x como HTM. Las SC de Sb_2S_3 que usan el nanocomposito P3HT: NiO_x con una concentración óptima de 2% de NiO_x exhiben un 50% más en el valor de la eficiencia de conversión de energía (PCE) comparada con la del dispositivo de control fabricado con P3HT puro. La mejora en la separación e inyección de huecos en la interfaz Sb_2S_3 /HTM, determinada por estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica, se correlaciona muy bien con la alta movilidad de huecos de los nanocompositos y el aumento observado en la J_{SC} y factor de llenado.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Justificación

La necesidad de una fuente de energía sostenible, renovable y rentable es incuestionablemente uno de los temas principales en la comunidad de ciencia de materiales. Entre las tecnologías renovables como la eólica, la hidroeléctrica, la geotérmica y la bioenergética, la energía solar es omnipresente y requiere una inversión de capital relativamente baja. Sin embargo, a escala global la capacidad instalada de las plantas generadoras de electricidad solar solo compensa aproximadamente el 15% de toda la capacidad de energía de fuentes renovables (REN21). Los principales factores de la limitada aplicación de energía solar es la relativamente baja eficiencia de conversión de energía (power conversion efficiency, PCE por sus siglas en inglés) de las celdas solares (solar cells, SC por sus siglas en inglés) y los altos costos de fabricación/instalación. En consecuencia, los científicos están estudiando nuevos materiales económicos, abundantes en la tierra, optimizando las estructuras establecidas de los dispositivos, y diseñando conceptos innovadores que superen la PCE de las convencionales uniones p-n (Kondrotas et al., 2018).

En la actualidad, las celdas solares de silicio (Si) policristalino y monocristalino lideran el mercado fotovoltaico, constituyendo más del 95% del total de producción en 2017 (Philipps et al., 2017). Sin embargo, esta tecnología tiene desventajas como, falta de ligereza y flexibilidad, una compleja forma de fabricación y tienen pocas aplicaciones en construcciones, es por esto que en las últimas décadas se ha realizado intensa investigación sobre materiales que son abundantes en la tierra, de fácil y económica síntesis, con banda prohibida apropiada (alrededor de 1.34 eV para unión p-n simple) y coeficiente de absorción ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible), que pueden superar las deficiencias de la tecnología del Si y competir con esta en el mercado fotovoltaico. Alternativamente, las tecnologías de celdas solares de película delgada permiten el uso de sustratos flexibles y livianos. Actualmente, las principales tecnologías de celdas solares de película delgada son cobre, indio, galio selenio (Cu(In, Ga)Se₂ o CIGS) y telurio de cadmio (CdTe), todas ellas han logrado más del 20% de PCE en el laboratorio. CIGS y CdTe se industrializaron y representan aproximadamente el 6% del total de energía fotovoltaica generada en 2016 (Yang et al., 2015). Sin embargo, los materiales CIGS y CdTe tienen limitaciones fundamentales cuando se trata de una producción a gran escala. Debido a la escasez de In, la tecnología de CIGS se limita a una capacidad de producción por debajo del nivel de Tw (10^{12} w), mientras que CdTe contiene metales pesados, lo que provoca preocupaciones ambientales (Kondrotas et al., 2018).

El mercado fotovoltaico actual está dominado por las celdas solares basadas en silicio, sin embargo, novedosos enfoques más económicos están progresando para competir o coexistir con los dispositivos basados en silicio, en particular las celdas solares de perovskita (perovskite solar cells, PSC por sus siglas en inglés) que usan metilamonio y haluros de plomo (CH₃NH₃PbX₃, X=Cl, Br,

D). Debido a la naturaleza híbrida de las PSC, éstas presentan varias ventajas importantes sobre las tradicionales celdas inorgánicas, por ejemplo, se emplean materiales de bajo costo, las técnicas de manufactura usadas son más sencillas que las aplicadas en celdas inorgánicas. Como resultado de estas propiedades, las PSC han aumentado su eficiencia rápidamente, de 3.8% en 2009 a 22.1% en 2016 (Jung, 2015; Gratzel, 2014; Tong, 2016). Uno de los aspectos claves en el desempeño de las PSC es el transporte de huecos en la interfaz entre la perovskita y el material transportador de huecos (hole transport material, HTM por sus siglas en inglés) durante la fabricación, ya que puede ser una fuente de inestabilidad del material absorbedor, por lo que es deseable estudiar otros materiales HTM con alta movilidad de huecos.

Otro material absorbedor interesante es el trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) cristalino (estibinita o antimonita), que es un material fotovoltaico emergente utilizado como sensibilizador por ser poco tóxico, abundante en la tierra, con alto coeficiente de absorción ($\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) y con banda prohibida óptima ($E_g = 1.7 \text{ eV}$). Es un compuesto binario con una sola fase estable. Además, debido al bajo punto de fusión del Sb_2S_3 (550°C), se pueden fabricar películas delgadas, procesadas en solución, de alta calidad cristalina a bajas temperaturas ($<350^\circ \text{C}$). Estas propiedades hacen que Sb_2S_3 sea un material muy atractivo para aplicaciones de celdas solares de película delgada o flexibles

En relación con los HTM, la investigación se ha centrado en poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) (P3HT), que es un polímero conjugado de relativamente bajo costo y conocidas propiedades eléctricas, con gran potencial para una variedad de aplicaciones, tales como transistores de efecto de campo, celdas solares orgánicas y HTM en celdas solares de estado sólido. Se ha reportado que la conductividad del P3HT se puede modular mezclándolo con diversos materiales nanoestructurados como nanotubos de carbono (Cai et al., 2014), nanopartículas de oro (Wang et al., 2015), nanopartículas de dióxido de titanio (Lin & Chin, 2014), nanopartículas de óxido de zinc (Chin et al., 2013), entre otros.

Del lado de los HTM inorgánicos, las películas delgadas de óxido de níquel (NiO_x) han sido empleadas con éxito como material transportador de huecos en PSC y SC orgánicas. El NiO_x posee gran estabilidad química por su carácter inorgánico y la posición energética del borde de su banda de valencia es adecuada para transportar los huecos fotogenerados en una gran mayoría de materiales absorbedores. El NiO_x presenta transporte efectivo y movilidad de huecos debido a su no estequiometría. Además, la transmitancia del NiO_x es muy alta en la región visible debido a que su band gap es mayor a 3 eV. El NiO_x se ha reportado en celdas solares de perovskita con arquitectura invertida (Bai et al., 2015) y los métodos de deposición usualmente son sol-gel y spin coating, utilizando agua como solvente. En la arquitectura invertida el HTM se deposita sobre el sustrato conductor transparente previo al depósito de perovskita. La deposición de NiO_x en celdas con arquitectura convencional se restringe exclusivamente a métodos físicos, como sputtering, ablación

laser o evaporación, ya que en estas celdas la perovskita se deposita antes que el HTM y las soluciones acuosas resultan incompatibles.

Además del P3HT y NiOx, los nanocompuestos de estos materiales ofrecen una ventana de oportunidad para la innovación de materiales fotovoltaicos utilizados como HTM, ya que permiten en el uso de solventes no acuosos. Se pretende encontrar la composición óptima donde exista sinergia entre el componente que actúa como matriz y el componente dispersado en forma de nanopartículas. Estos materiales ofrecen una nueva generación de materiales nanoestructurados, los cuales pudieran contar con atractivas propiedades mecánicas, magnéticas, térmicas, ópticas y eléctricas (Romo, 2008).

1.2 Antecedentes

1.2.1 NiOx como HTM en celdas de perovskita

La arquitectura de las PSC ha evolucionado mucho, empezaron como celdas sensibilizadas por colorantes y ahora tienen una estructura muy diferente. Las PSCs usualmente utilizan un sustrato de vidrio con una película de óxido conductor transparente (transparent conducting oxide, TCO por sus siglas en inglés) como el primer electrodo, encima de éste se deposita una capa compacta de TiO₂ (hole blocking layer) que impide el corto circuito entre el TCO y el HTM. Sobre la capa bloqueadora de huecos se deposita el material transportador de electrones (electron transport material, ETM por sus siglas en inglés), comúnmente TiO₂ mesoporoso, que es un semiconductor tipo n. Después se deposita una capa activa de perovskita que tiene la función de absorber la radiación solar y es un transportador de carga ambipolar. Las principales características que hacen tan prometedoras a las PSC es que la capa activa de perovskita presenta una gran capacidad de absorber la radiación solar y una alta movilidad y longitud de difusión de los portadores de carga fotogenerados. Encima de la capa de perovskita se deposita el HTM, semiconductor tipo p que puede tener naturaleza orgánica o inorgánica. Por último, en la parte superior se depositan contactos de metal, comúnmente oro. En la figura 1 a) se puede apreciar la arquitectura tradicional de las PSC. Ya que la tecnología es relativamente nueva, y la física detrás de estos dispositivos aún no está completamente comprendida, se anticipa que incluso se pueda continuar aumentando la eficiencia de las PSC.

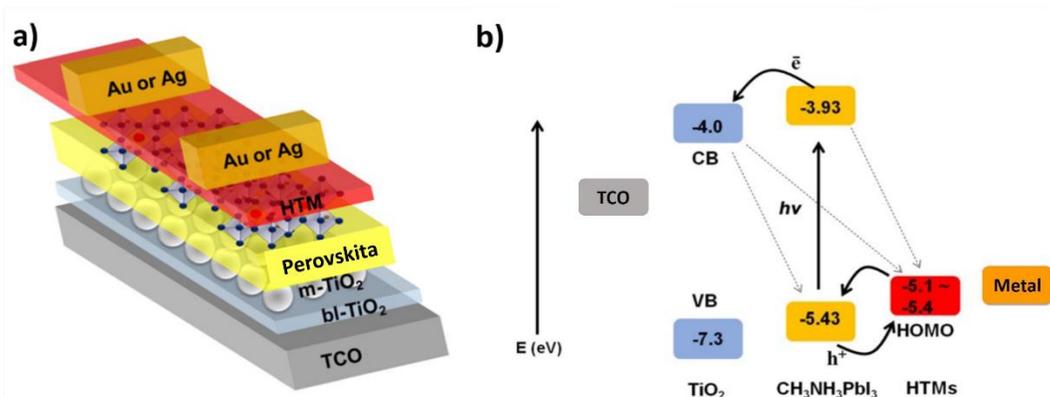


Figura 1.1. a) Arquitectura tradicional de una PSC, b) diagrama esquemático de los niveles de energía, en línea sólida se representan la generación y transferencia de portadores fotogenerados, en línea punteada se muestran los posibles procesos de recombinación de electrones fotogenerados en las interfaces TiO_2 /perovskita/HTM (Tomado de Ameen et al., 2016)

Las PSC tienen diversas áreas de oportunidad, una de las más importantes es la estabilidad de la capa de perovskita. Se sabe que $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se degrada por factores del ambiente como son la presencia de oxígeno, humedad, radiación intensa y altas temperaturas (Gratzel, 2014, Rong et al., 2015). La perovskita se forma por la reacción entre el yoduro de plomo (PbI_2) y el yoduro de metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ o MAI por sus siglas en inglés) siguiendo el sentido positivo de la siguiente reacción: $\text{PbI}_2 + \text{MAI} \leftrightarrow \text{MAPbI}_3$. Por exposición al ambiente, la perovskita se degrada en sus componentes y, dependiendo de las condiciones, la degradación puede ser irreversible.

En la actualidad el HTM más ampliamente usado en la arquitectura convencional es el 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD), figura 1.2. Sin embargo, su alto costo, el mecanismo de síntesis multietapas, su complicada purificación y su baja movilidad de huecos (es necesario doparlo con compuestos metálicos para mejorar su conductividad), lo hacen comercialmente poco viable. Además, la recombinación de cargas en la interfaz con la perovskita es un problema que predomina y limita el transporte de cargas (Dhingra et al., 2016, Ameen et al., 2016).

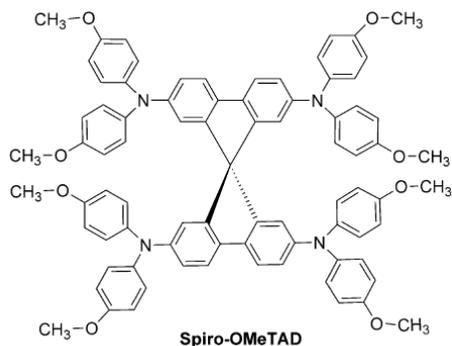


Figura 1.2. Representación esquemática de la molécula Spiro-OMeTAD.

La uniformidad de la capa de perovskita y la eficiencia para extraer portadores de carga libres a través del HTM y ETM son dos factores cruciales que deben ser optimizados. El P3HT es un popular HTM que es barato, buen absorbedor de luz y de fácil depósito pues es soluble en diversos solventes. Ha demostrado tener eficiencias del 10.8% en PSC y ha sido utilizado en muchos trabajos como HTM en celdas solares de tercera generación (Guo et al., 2014). El P3HT tiene una baja movilidad de huecos y conductividades del orden de 10^{-5} Scm^{-1} debido a su pobre cristalinidad (Cai et al., 2015). Una vez dopado, la eficiencia de las celdas mejora con relación al compuesto puro, debido a que se mejoran las propiedades de transporte del P3HT.

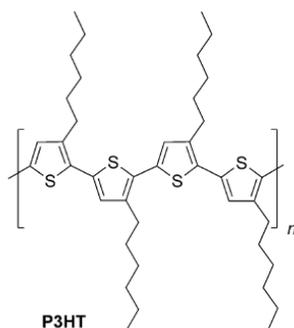


Figura 1.3. Representación esquemática del polímero P3HT.

Algunos semiconductores inorgánicos que se han reportado como HTM en lugar del Spiro-OMeTAD son: ioduro de cobre (CuI), NiO_x , sulfuro de plomo (PbS). Estos semiconductores han demostrado tener eficiencias equivalentes a las alcanzadas por el Spiro-OMeTAD, y a su vez también han confirmado tener mayor conductividad eléctrica y menor tasa de recombinación. Más investigación se necesita en este tema para perfilar a los semiconductores inorgánicos como adecuados (Dhingra, 2016; Ameen, 2016).

El uso de NiO_x como HTM en PSC ha sido reportado en diversos artículos con eficiencias que están entre 7.3% y 12.8% (Yanagida et al., 2017; Bai et al., 2015; Subbiah et al., 2014). En la mayoría de los trabajos que usan NiO_x como HTM hacen uso de la arquitectura invertida (TCO/HTM/Perovskita/ETM/Al) como se aprecia en la figura 1.4. Debido a la naturaleza inorgánica del NiO_x , es más sencillo depositarlo utilizando métodos en solución como sería el uso de técnicas de sol-gel y o spin coating de precursores acuosos, seguido de su sinterizado u horneado en aire a altas temperaturas. Este proceso obliga a hacer el depósito sobre el sustrato conductor, ya que la perovskita se degrada con solventes polares y altas temperaturas. En la arquitectura inversa el ETM que se utiliza es el [6,6]-fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester (PCBM), que es un semiconductor orgánico tipo n compatible con solventes no-polares como el clorobenceno, de manera que puede ser depositado sin afectar la capa de perovskita.



Figura 1.4. a) Configuración de la arquitectura invertida, vidrio/ITO/NiO_x/CH₃NH₃PbI₃ perovskite/PCBM/BCP/Al, de una PSC con NiO_x como HTM b) diagrama de los niveles de energía de cada capa (tomado de Jeng et al., 2014).

El NiO_x es un buen candidato como HTM debido a las propiedades que a continuación se enlistan:

- La posición energética de su banda de valencia en la PSC es adecuada para la transferencia de carga como se aprecia en la figura 1.4 b).
- Es ópticamente transparente, de hecho, empieza a absorber en la región del ultravioleta lo que lo hace un buen protector de radiación UV para la perovskita, en el caso de la arquitectura invertida.
- Las PSCs con NiO_x presentan una mayor corriente de corto circuito con una capa nanocristalina de NiO_x.
- Es un buen semiconductor tipo p pues ocurre un transporte efectivo de portadores de carga en la interfaz de NiO_x con la capa de perovskita.
- El NiO_x es muy estable expuesto al medio ambiente, esta característica puede coadyuvar a la poca estabilidad de la perovskita.
- La síntesis del NiO_x es sencilla y económica.

La combinación de P3HT y NiO_x en nanocompositos poliméricos para ser utilizados en celdas de perovskita con arquitectura directa tiene las ventajas de tener bajo costo, fácil procesamiento y la capacidad de modular las propiedades eléctricas y ópticas.

1.2.2 Antecedentes de las celdas solares de Sb₂S₃

Las celdas solares sensibilizadas con semiconductores se originaron a partir de las celdas solares sensibilizadas por colorantes (dye sensitized solar cells DSSC) reemplazando el tinte fotoactivo por un semiconductor. El electrolito, que servía como un donador de electrones, fue sustituido por un material transportador de huecos; este tipo de celdas fueron denominadas celdas solares sensibilizadas por semiconductores de estado sólido (solid state semiconductor sensitized solar cells, ssSSC por sus siglas en inglés). De los semiconductores sensibilizadores que han sido

estudiados, tales como PbS, sulfuro de cadmio (CdS), selenuro de cadmio (CdSe), CdTe, sulfuro de indio (In_2S_3), sulfuro de cobre (Cu_{2-x}S) y sulfuro de cobre e indio (CuInS), el Sb_2S_3 es el que ha demostrado los resultados más alentadores (Kondrotas et al., 2018).

El primer reporte de ssSSC de Sb_2S_3 fue publicado por Itzhaik y colaboradores (Itzhaik et al., 2009). Ellos adoptaron la estructura de las DSSC de estado sólido: FTO/ TiO_2 -c/ TiO_2 -mp/In-OH-S/ Sb_2S_3 /CuSCN/Au. Esta celda tuvo una PCE de 3.37% usando tiocionato de cobre (CuSCN) como HTM. Posteriormente, Tsujimoto y colaboradores (Tsujimoto et al., 2012) mejoraron la interfaz TiO_2 / Sb_2S_3 formando una película delgada de óxidos metálicos sobre la capa mesoporosa de TiO_2 . El mismo grupo de investigación dopó el Sb_2S_3 con titanio (Ti) alcanzando una PCE de 5.66% con la arquitectura FTO/ TiO_2 -c/ TiO_2 -mp/ Sb_2S_3 /CuSCN/Au (Ito et al., 2013) que a la fecha es la eficiencia más alta para las ssSSC con un HTM inorgánico.

Varios autores sugirieron que el CuSCN es el origen de la relativamente alta resistencia en serie y del bajo factor de llenado (FF) de las ssSSC de Sb_2S_3 . El siguiente esfuerzo consistió en emplear HTM orgánicos en las sssSSC's de Sb_2S_3 . El Spiro-OMeTAD fue utilizado como HTM en las ssSSC de Sb_2S_3 alcanzando una PCE de 5.2% (Moon et al., 2010) bajo la intensidad de 0.1 soles, esto evidenció la inestabilidad del Spiro-OMeTAD a radiaciones intensas, además de longitudes de difusión de huecos pequeña. Chang y colaboradores en 2010, reportaron una notable PCE de 5.06% en celdas solares sensibilizadas con Sb_2S_3 usando P3HT como HTM, además fue depositada una capa de Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) encima del HTM para mejorar el contacto con el oro (Au). El factor de llenado (fill factor, FF por sus siglas en inglés) de esta celda incremento un 20%, esta ganancia está relacionada con el mejoramiento de la interfaz Sb_2S_3 /P3HT y el transporte de huecos a través del HTM (i.e., P3HT/PEDOT:PSS). Posteriormente se propuso que debido a que parte de los enlaces S-Sb son débiles, el Sb_2S_3 puede formar complejos estables con los grupos tiofeno del P3HT, llegando a pasivar los estados trampa en la superficie del Sb_2S_3 , además de disminuir la degradación del P3HT debida al oxígeno (Kondrotas et al., 2018).

Debido a lo anterior, se decidió cambiar el P3HT por el poli[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexil)-4H-cyclopenta [2,1-b; 3,4-b0]ditiófeno)-alt-4,7(2,1,3-benzotiadiazole)] (PCPDTBT) como HTM ya que tiene una mejor configuración del grupo tiofeno (Kondrotas et al., 2018). Además, se introdujo éste en combinación con el transportador de electrones orgánico, PCBM, para incrementar la absorción y colección de portadores fotogenerados en la región de longitudes de onda mayores (Chang et al., 2012). Los cambios realizados incrementaron el FF, pero el valor del V_{oc} no logró mejorarse debido a una gran tasa de recombinación intrínseca al Sb_2S_3 . Se sugirió entonces que debido a las vacancias de azufre (S), u otro tipo de defectos puntuales, se habían generado estados intermedios en el band gap que explicaban la recombinación en el Sb_2S_3 (Darga et al., 2013). Choi y colaboradores (2014) resolvieron el problema de la deficiencia de S introduciendo un tratamiento superficial con tiacetamiada (TA). Los autores propusieron que con el tratamiento térmico la TA se descompone en acetonitrilo (CH_3CN) y sulfuro de hidrógeno (H_2S) que puede sulfurar eficientemente incluso al

Sb_2O_3 y por consecuencia la superficie del Sb_2S_3 . Este tratamiento reduce la cantidad de Sb_2O_3 y la densidad de trampas interfaciales. Optimizando los espesores de las capas de la celda solar se logró la eficiencia récord para las ssSSC de Sb_2S_3 de 7.5%, con la arquitectura FTO/ TiO_2 -c/ TiO_2 -mp/PCPDTBT(PCBM)/Au.

Las celdas solares de Sb_2S_3 con geometría plana han ganado interés después de la aplicación exitosa del Sb_2S_3 en las ssSSC. Boix y colaboradores (2012) compararon las celdas solares de Sb_2S_3 planas y nanoestructuradas empleando los mismos materiales y métodos de deposición. Uno de los primeros dispositivos mostró una PCE de 1.43% con la arquitectura FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 -c/P3HT/Au. Los trabajos posteriores en este tipo de celda solar consistieron en optimizar los espesores y la morfología de las capas pues el transporte de portadores depende de la morfología del absorbedor. Sung y colaboradores (2017) encontraron que una capa rugosa de TiO_2 , en lugar de plana, mejora la morfología y desempeño del dispositivo depositado por spin-coating. Se desean granos compactos y grandes para minimizar los efectos de dispersión en las fronteras de grano y mejorar el transporte de portadores en la película. Wang y colaboradores (2017) usaron una solución de Sb_2O_3 disuelto en disulfuro de carbono (CS_2) mezclado con n-butilamina, y lo depositaron por spin-coating sobre la capa de Sb_2S_3 obteniendo un tamaño de cristal mayor a 6 μm , este dispositivo alcanzo una PCE de 4.3%.

La PCE récord para las celdas solares planas de Sb_2S_3 se obtuvo utilizando el método de depósito de capas atómicas (atomic layer deposition, ALD por sus siglas en inglés). Kim y colaboradores (2014) depositaron una película altamente uniforme de Sb_2S_3 amorfo por el método de ALD, que posteriormente tuvo un tratamiento térmico a 330 °C en una atmósfera de H_2S . El significativo mejoramiento del control del espesor, morfología y la pureza de la fase de la película resultó en un mejor desempeño de la celda solar con una PCE de 5.77%, con un espesor optimizado de la capa de Sb_2S_3 de 100 nm. La arquitectura utilizada en este celda récord fue FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 -c/P3HT/PEDOT:PSS/Au. Las capas de P3HT y PEDOT:PSS empleadas como HTM mejoraron la colección de portadores en el contacto trasero (Chang et al., 2010).

1.3 Hipótesis.

Nanopartículas de NiOx en matrices de P3HT pueden mejorar las propiedades de transporte y transferencia de portadores de carga del polímero, de manera que sean de utilidad como HTM en celdas solares de perovskita y Sb_2S_3 .

1.4 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanocompositos de P3HT:NiO_x y utilizarlos como materiales transportadores de huecos en celdas solares de tercera generación con arquitectura FTO/TiO₂-cl/absorbedor/P3HT:NiO_x/Au, donde los absorbedores son: CH₃NH₃PbI₃ y Sb₂S₃.

1.5 Objetivos Particulares

- Sinterizar y caracterizar el semiconductor inorgánico NiO_x
- Sinterizar, caracterizar y analizar películas delgadas de los nanocompósitos P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf, con diferentes concentraciones de NiO_x(f), con la finalidad de encontrar el contenido óptimo de NiO_x que mejore las propiedades electrónicas, ópticas, morfológicas y de transporte de películas para su uso como HTM en celdas solares de Sb₂S₃ y perovskita con arquitectura convencional.
- Sinterizar los materiales de las capas de las celdas solares como: CH₃NH₃PbI₃, Sb₂S₃ y capas compacta y mesoporosa de TiO₂.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Propiedades fundamentales de los materiales absorbedores

2.1.1 Coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción α determina que tan profundo la luz, de una determinada longitud de onda, puede penetrar en un material antes de ser absorbida. Materiales con bajo coeficiente de absorción absorben escasamente la luz, y si el material es suficientemente delgado parecerá transparente a esa longitud de onda. El coeficiente de absorción depende del tipo de material y de la longitud de onda de la luz que será absorbida por este. Los semiconductores presentan un borde bien definido en la gráfica de su coeficiente de absorción, ya que la luz cuya energía sea menor a la banda prohibida del semiconductor es incapaz de excitar un electrón a la banda de conducción desde la banda de valencia del semiconductor.

La luz que incide en la superficie de un semiconductor será parcialmente reflejada y parcialmente transmitida hacia el interior del material. Si la energía del fotón ($h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la luz) es mayor que la energía de la banda prohibida, entonces la luz será absorbida y se creará un par electrón-hueco. En las mediciones de absorción, la intensidad de la luz $I(x)$ después de atravesar un espesor de x de material comparada con la intensidad incidente I_0 , están relacionadas mediante el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ como se presenta en la ecuación 2.1 (Yu & Cardona, 2010):

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \quad 2.1$$

El coeficiente de absorción un material está dado por la siguiente ecuación 2.2 (Yu & Cardona, 2010):

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad 2.2$$

La expresión anterior señala que el coeficiente de absorción es proporcional a $k(\lambda)$, conocido como el coeficiente de extinción que a su vez es la parte imaginaria del índice de refracción complejo, k está usualmente relacionado con las pérdidas de energía.

2.1.2 Excitones

La atracción coulombiana entre un electrón y un hueco, generados por la absorción de un fotón con energía adecuada dentro de un semiconductor, provoca que su movimiento esté correlacionado y el par electrón-hueco resultante es conocido como excitón. En la mayoría de los semiconductores, la interacción coulombiana está fuertemente apantallada por los electrones de valencia a través del alto

valor de la constante dieléctrica del material. Como resultado, los electrones y huecos están débilmente enlazados. Estas partículas en estado ligado son conocidos como excitones Wannier-Mott. Los excitones tienen un tamaño típico del orden de decenas del valor del parámetro de red ($\sim 10^{-8}$ m) y relativamente baja energía de enlace (tradicionalmente de algunos meV) (Yu & Cardona, 2010)

2.1.3 Tiempo de vida y longitud de difusión de los portadores minoritarios

Los materiales semiconductores pueden ser de tipo p, n o intrínsecos dependiendo de las concentraciones de los portadores de carga (electrones y huecos). Los semiconductores intrínsecos tienen la misma concentración en equilibrio de electrones y huecos, para los semiconductores tipo p en equilibrio, los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones son los portadores minoritarios y para los semiconductores tipo n en equilibrio, los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios.

Si el número de portadores minoritarios incrementa por encima de la concentración de equilibrio por la incidencia de luz, eventualmente el exceso de portadores minoritarios decaerá de nuevo a la concentración de equilibrio debido a procesos de recombinación. Un parámetro esencial en las celdas solares es la tasa de recombinación, este valor depende del número de portadores minoritarios en exceso. Esta tasa está vinculada principalmente por dos parámetros: el tiempo de vida y la longitud de difusión de los portadores minoritarios.

El tiempo de vida de los portadores minoritarios de un material, denotado por τ , es el tiempo promedio que un portador puede permanecer en un estado excitado entre los eventos de la generación del par electrón-hueco y la recombinación de estos. Dependiendo de la estructura de los dispositivos optoelectrónicos, las celdas solares con tiempos de vida largos de los portadores minoritarios usualmente son más eficientes que las celdas solares con tiempos de vida cortos de los portadores minoritarios. El tiempo de vida está relacionado con la tasa de recombinación mediante la siguiente ecuación (Honsberg & Bowden, 2018):

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \quad 2.3$$

Donde Δn es la concentración en exceso de los portadores minoritarios, medida en cm^{-3} , y R es la tasa de recombinación (número de eventos producidos por cm^3 y por segundo) (Honsberg & Bowden, 2018).

El segundo parámetro relacionado a la tasa de recombinación es la longitud de difusión de los portadores minoritarios, que es la distancia promedio que un portador puede moverse desde el punto donde es generado hasta que se recombina. El tiempo de vida de los portadores minoritarios y su longitud de difusión dependen fuertemente de los procesos de recombinación en los semiconductores. La tasa de recombinación dependerá del número de defectos presentes en el

material. Los métodos empleados para fabricar los semiconductores y los mecanismos de procesamiento para obtener los dispositivos optoelectrónicos también tienen un notable impacto en la longitud de difusión. La longitud de difusión está relacionada con el tiempo de vida mediante la difusividad de acuerdo con la siguiente fórmula (Honsberg & Bowden, 2018):

$$L = \sqrt{D\tau} \quad 2.4$$

Donde L es la longitud de difusión con unidades de longitud, D es la difusividad, que es un coeficiente relacionado al proceso de difusión de las partículas del material a través de una superficie unitaria por unidad de tiempo, con unidades de longitud al cuadrado por segundo y τ es el tiempo de vida con unidades de tiempo (Honsberg & Bowden, 2018).

2.2 Materiales con aplicaciones fotovoltaicas utilizados en este trabajo

2.2.1 Perovskita, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Las perovskitas toman su nombre del mineral homónimo, perovskita (CaTiO_3), que fue descubierto en 1839 en los montes Urales por Gustavo Rose y que lo nombró así en reconocimiento al mineralogista ruso L. A. Perovski (1792-1856). Se le denomina perovskita a cualquier material que tenga el mismo tipo de estructura cristalina que el titanato de calcio (CaTiO_3), conocida como estructura de la perovskita o $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{X}^{2-}_3$ ($X =$ oxígeno, nitrógeno o halógeno), donde el catión A es usualmente más grande que el catión B (figura 2.1). Las perovskitas son muy atractivas en el campo de los materiales debido a la gran versatilidad que tienen estas de producir estructuras multidimensionales con la misma fórmula química.

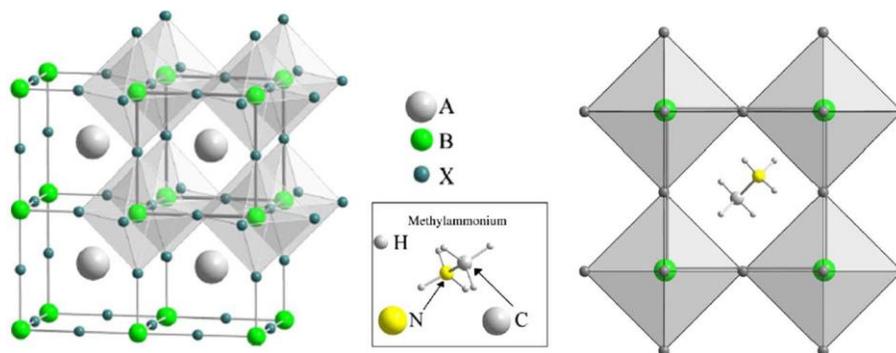


Figura 2.1. Celda unidad de la estructura básica ABX_3 de la perovskita, tomada de Fan et al., 2014.

Históricamente, la mayoría de los materiales estudiados con estructura perovskita son óxidos ($X = \text{O}$), sin embargo, las perovskitas de haluros inorgánicos son de gran interés actual por sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas (Jaramillo, 2016). En el caso de las perovskitas

híbridas, orgánicas-inorgánicas, de haluros de plomo, la celda unitaria está compuesta por un catión metilamonio CH_3NH_3^+ localizado entre 8 unidades octaédricas de PbX_6 , mientras que cada uno de los cationes Pb^{2+} está rodeado por 6 aniones X^- como se aprecia en la figura 2.1 (Jaramillo, 2016).

Las estructuras cristalinas que las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ presentan son cúbica, tetragonal y ortorrómbica. A mayor temperatura la estructura de las perovskitas es cúbica y va teniendo cambios de fase a medida que la temperatura disminuye. A temperatura ambiente, las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ tienen una estructura tetragonal mientras que las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ tienen estructuras cúbicas.

Las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ son materiales semiconductores con brecha de banda de 1.55 eV que exhiben una buena absorción óptica ($\alpha = 1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a 550 nm) (Etgar 2016), lo que les permite absorber en todo el espectro visible (empieza a absorber a los 800 nm) y reducir el espesor necesario de la película hasta 500 nm. Estudios de fotoluminiscencia han demostrado que la longitud de difusión de los portadores en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ es del orden de 100 nm para los dos tipos de portadores, mientras que para $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ puede ser superior a 1 μm (Green et al., 2014)

La clave para el excepcional desempeño de las PSC, es una combinación de buena absorción, baja energía de enlace de los excitones y gran longitud de difusión. Estudios recientes han reportado que las perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ tienen una constante dieléctrica relativamente alta ($\epsilon \sim 6.5$) (Jaramillo, 2016), que muestra una tendencia inversa con la energía de enlace del excitón. Convencionalmente, una permitividad alta indica un comportamiento no excitónico porque el apantallamiento sufrido por los excitones tiende a reducir la interacción coulombiana entre los electrones y los huecos y por ello la energía de enlace de los excitones es comparable a la energía térmica a temperatura ambiente ($kT \sim 26 \text{ meV}$). Otro atributo llamativo de estas perovskitas son su baja tasa de recombinación no radiativa respecto a otras películas delgadas de semiconductores inorgánicos.

2.2.2 Sb_2S_3

Entre los calcogenuros metálicos, el Sb_2S_3 parece ser un material muy atractivo pues su coeficiente de absorción es de $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible (Chang et al., 2012), que es diez veces mayor que la perovskita, comparable a los utilizados en celdas solares de películas delgadas. Su banda prohibida varía entre 1.5-2.2 eV dependiendo del método y condiciones de síntesis, pero estudios de espectroscopía UV-Vis han demostrado que el onset de absorción es independiente del tipo de depósito sugiriendo que el $E_g \sim 1.75 \text{ eV}$ a 2 K (Kondrotas et al., 2018). El Sb_2S_3 cristaliza en una estructura cristalina ortorrómbica con grupo de espacio Pnm(62) (Wang et al., 2017), como se aprecia en la figura 2.2. El punto de fusión del Sb_2S_3 es 500°C lo cual indica una baja temperatura de cristalización de este material (Wang et al., 2017). Estudios de la estructura de bandas del Sb_2S_3 señalan que el gap más pequeño corresponde a una transición indirecta entre la banda de

conducción y la banda de valencia (Kondrotas et al., 2018). Estudios recientes (Wang et al., 2017) demuestran que la longitud de difusión de los electrones en el Sb_2S_3 está entre 290-900 nm y el tiempo de vida correspondiente es suficiente grande para la fabricación de celdas solares de heterounión plana ya que el espesor de la película, siendo de cientos de nanómetros, es capaz de recolectar suficiente luz sin que haya pérdida de los portadores fotogenerados.

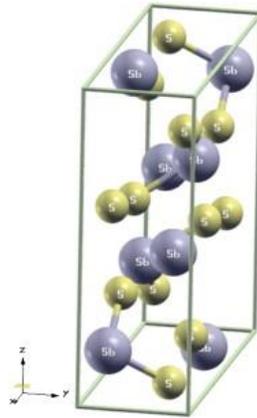


Figura 2.2. Celda unidad del Sb_2S_3 , tomada de Nasr et al., 2011.

2.2.3 Óxido de Níquel (NiO_x)

El óxido de níquel (NiO_x) es uno de los óxidos metálicos más investigados, es un sistema prototípico del efecto de la fuerte correlación electrónica y tiene una sencilla estructura cristalográfica de sal de roca con parámetro de red de 0.417 nm (Satitkovitchai, 2003). El NiO_x ha atraído considerable atención por ser un material de bajo costo y sencilla síntesis, y también por sus aplicaciones en diversos campos como catálisis, óxidos fotodetectores transparentes, celdas de combustibles, sensores de gas, dispositivos fotovoltaicos, supercapacitores electroquímicos, reflectores de calor y muchos dispositivos optoelectrónicos (Alshahrie, et al., 2016).

Numerosos autores afirman que el NiO_x presenta un desafío importante para la teoría funcional de densidad (DFT) porque es un sistema fuertemente correlacionado. Estos materiales presentan inusuales propiedades electrónicas y magnéticas (usualmente tecnológicamente útiles), como la superconductividad de alta temperatura o transiciones entre metales y aislantes. Los materiales fuertemente correlacionados tienen capas electrónicas d o f incompletas. En estos materiales cada electrón individual siente una interacción complicada proveniente de sus vecinos y no es posible considerar a estos portadores como pertenecientes al movimiento promedio de todos en un mar de electrones. El término fuertemente correlacionado se refiere al comportamiento de electrones en sólidos que no está totalmente descrito por teorías de un solo electrón como la aproximación de densidad local (LDA) de DFT o la teoría de Hartree-Fock.

El NiO puro o estequiométrico, con su capa 3d incompleta, debería ser un buen conductor y presentar un band gap de 0.3 eV según la teoría de bandas (Rao & Smakula, 1965) sin embargo,

experimentalmente se ha observado que es un excelente aislante con conductividad a temperatura ambiente del orden de $10^{-14} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (Rao & Smakula, 1965) y se ha indicado que su banda prohibida es de alrededor de 4 eV por una gama de técnicas espectroscópicas. El NiO presenta un efecto de correlación, la fuerte repulsión coulombiana entre los electrones del orbital 3d lo hacen un aislante con una banda prohibida grande.

Cuando el NiO se desvía de la estequiometría, debido a la deficiencia de Ni, este se convierte en un semiconductor con σ variando de 10^{-7} a $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (Rao & Smakula, 1965). Dado que diferentes muestras tienen conductividades muy diferentes, esta conducción está dominada, sin duda, por los efectos de impurezas aleatorias o defectos reticulares que siempre están presentes incluso en los mejores cristales sintetizados (Adler, et al., 1970). Debido a esto, el NiO es usualmente dopado con cantidades conocidas de Li, que va en sustitución de Ni. La conducción del NiO es tipo p indicando que la presencia de impurezas monovalentes o vacancias de Ni son las responsables del transporte de portadores y la fórmula de este óxido debería ser escrita como Ni_{1-x}O o NiO_x .

Debido a que en cada vacancia de Ni se forman dos iones Ni^{3+} para preservar la neutralidad eléctrica, consecuentemente debe existir un exceso de oxígeno. La presencia simultánea de Ni^{3+} y Ni^{2+} permite la transferencia de un electrón de un ion al otro. La conducción en este caso es causada por la transferencia de electrones del ion divalente al trivalente o huecos en la dirección opuesta. Mediciones termoeléctricas muestran que el NiO es siempre un semiconductor tipo p. Varios autores afirman que el proceso de conducción en estos sólidos es debido a la difusión térmica de huecos atrapados en Ni^{3+} en lugar de producción de portadores (Rao, et al., 1965).

2.2.4 Poli (3-hexiltiofeno-2,5-dil) (P3HT)

Los politiofenos y polímeros conjugados que emplean tiofeno están entre los semiconductores orgánicos más frecuentemente usados en el campo de electrónica orgánica. La solubilidad de los politiofenos funcionalizados con cadenas laterales solubilizantes permiten la formación de capas activas con aplicaciones en las áreas de LEDs, celdas solares orgánicas y FETs orgánicos. El politiofeno más estudiado es el P3HT, ver la figura 2.3 a), en la cual las cadenas laterales hexilo garantizan la solubilidad (Tousek, et al., 2016). Sin embargo, la eliminación de la cadena lateral ha demostrado incrementar la estabilidad de las celdas solares orgánicas basadas en politiofeno.

Los polímeros conductores se han mezclado con otros materiales para superar problemas inherentes como la solubilidad, conductividad y estabilidad a largo plazo. Investigaciones en este campo (Le, et al., 2017) reportan diversas estrategias para obtener compositos a base de polímeros conductores con estructura y propiedades mejoradas y novedosas. Como un ejemplo típico, compositos de polímeros conductores que contienen nanoespecies de carbono tales como grafeno, nanofibras de carbono y nanotubos de carbono resultan con mejor ordenamiento estructural de las cadenas del polímero conductor y facilitan la deslocalización de los portadores de carga, trayendo en consecuencia un mejoramiento de la conductividad. Por ejemplo, la conductividad del P3HT con

nanotubos de carbono multipared, es de 10^{-2} Scm^{-1} , muy superior a la del P3HT puro de 10^{-7} Scm^{-1} , sintetizado bajo las mismas condiciones de preparación (Wang, et al., 2015).

En general, los polímeros conductores poseen enlaces simples y dobles alternados (figura 2.3 b)), y este sistema conjugado es el que le otorga al polímero sus inherentes propiedades ópticas, electroquímicas y eléctricas/electrónicas. Es sabido que los parámetros que más afectan las propiedades físicas del polímero conductor son su longitud de conjugación (que es determinada por el número de anillos coplanares), el grado de cristalinidad y las interacciones inter-cadena e intra-cadena (Le, et al., 2017).

La conductividad eléctrica de un material está determinada principalmente por su estructura electrónica, sin embargo, la teoría de bandas no explica claramente por qué los polímeros orgánicos, siendo materiales orgánicos, pueden conducir la electricidad. Muchos estudios han direccionado las propiedades de transporte de los polímeros conductores a nivel molecular.

Como se mencionó, la característica electrónica común de los PC puros es la presencia de enlaces simples y dobles a lo largo del esqueleto del polímero. Ambos enlaces simples y dobles incluyen un enlace σ localizado, que forma un enlace químico fuerte. Además, cada doble enlace también contiene un enlace π localizado, que es más débil.

El enlace π entre el primer y el segundo átomo de carbono, ver figura 2.3 b) se transfiere a la posición entre segundo y tercer átomo de carbono. A su vez, el enlace π entre el tercer y cuarto carbono viaja a el próximo carbono, y así sucesivamente. Como resultado, los electrones en los enlaces dobles se mueven a lo largo de la cadena de carbono (los orbitales p_z en la cadena de enlaces π se solapan continuamente y los electrones en los enlaces π se mueven a lo largo del esqueleto de carbonos). Por lo tanto, los enlaces dobles conjugados permiten el flujo eléctrico. Sin embargo, los enlaces conjugados no hacen que los materiales poliméricos sean altamente conductores.

2.2.4.1 Dopado

Los polímeros conductores se han dopado con la finalidad de alcanzar mejores conductividades. El mecanismo de dopado para los polímeros es completamente diferente a la de su contraparte inorgánica. Los dopantes de los polímeros experimentan un proceso redox en el cual las cargas son transferidas con la subsecuente formación de portadores de carga. El rol del dopante no es solo quitar electrones del polímero conductor sino también agregar electrones a la columna vertebral del polímero. Una explicación simple del efecto del dopado es que los electrones son extraídos del HOMO (oxidación) o transferidos al LUMO (reducción). Este proceso de oxidación/reducción crea portadores de carga en la forma de polarones (radical libre), bipolarones (dicationes o dianiones), o solitones en el polímero (Le, et al., 2017). El movimiento de estos portadores de carga a lo largo de las cadenas poliméricas produce la conductividad. En la terminología de la física del estado sólido,

la oxidación y reducción corresponde con el dopado tipo-p y tipo-n respectivamente. En el dopaje tipo p, los electrones se mueven directamente desde el HOMO del polímero a la especie dopante y crea un hueco en la columna vertebral del polímero. Por el contrario, en el dopaje tipo n, los electrones de la especie dopante se mueven al LUMO del polímero, lo que resulta en una mayor densidad de electrones. Por lo tanto, la densidad y la movilidad de los portadores de carga pueden ser ajustados por el dopaje (Le, et al., 2017).

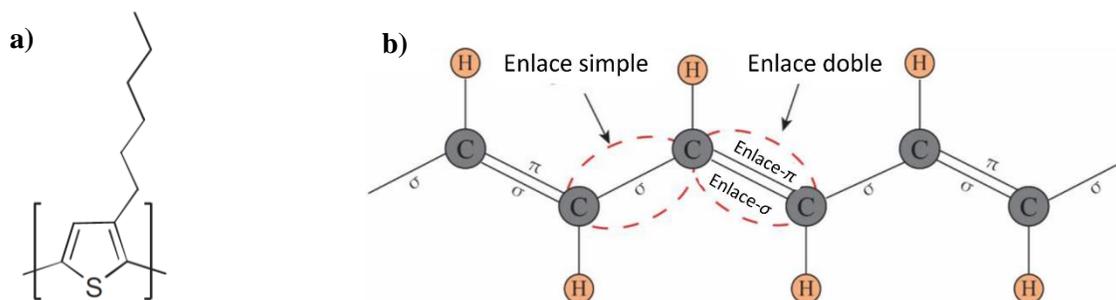


Figura 2.3. a) Representación de una unidad del polímero P3HT b) esquema de los enlaces conjugados en los polímeros orgánicos de los cuales se desprenden sus propiedades particulares.

En los polímeros conductores los portadores pueden transportarse en los enlaces superpuestos. El traslape de los orbitales p del carbono en las unidades sucesivas de un polímero conjugado produce dos niveles de energía separados. Uno es el orbital de enlace π y el otro es el orbital de antienlace π^* . El conjunto de enlaces π forma la banda de energía definida por el estado HOMO, y el conjunto de enlaces π^* forma la banda delimitada por el LUMO en la distribución energética del polímero, estas bandas de energía son similares a la banda de valencia y la banda de conducción en los semiconductores inorgánicos. Estas bandas les permiten a los portadores ser transportados en el polímero, los huecos pueden saltar en el P3HT por la banda de enlaces π y generar una corriente (Huang, 2012).

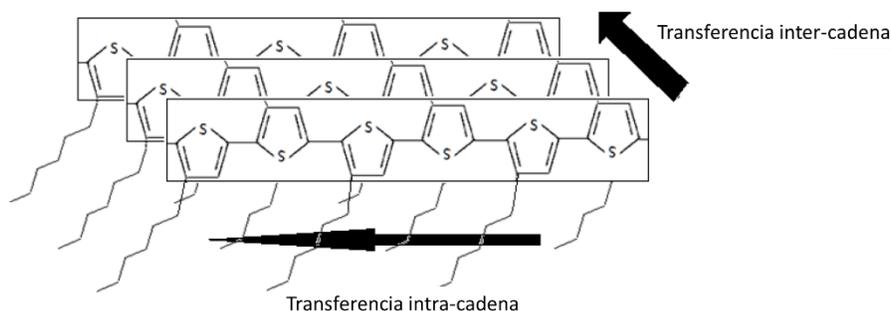


Figura 2.4. Esquema de las lamelas del P3HT. La conducción intra-cadena se da entre las moléculas de tiofeno consecutivas, mientras que la conducción inter-cadena se da cuando los portadores se mueven entre diferentes cadenas poliméricas.

Existen dos mecanismos de conducción en los polímeros, conducción intra-cadena y conducción inter-cadena. En la conducción intra-cadena los portadores viajan en la misma cadena polimérica mediante la banda π . Por el otro lado, el proceso donde los portadores se mueven entre diferentes cadenas poliméricas mediante la banda π se denomina conducción inter-cadena, figura 2.4. Los portadores tienen una movilidad más alta en la conducción intra-cadena que en la inter-cadena, de manera que la corriente está predominantemente compuesta por la conducción intra-cadena (Huang, 2012).

2.3 Nanocompositos

Los nanocompositos poliméricos que consisten en nanopartículas inorgánicas y polímeros orgánicos representan una nueva clase de materiales que exhiben un rendimiento mejorado en comparación con sus contrapartes individuales. La modificación de la superficie de las nanopartículas inorgánicas tiene como objetivo obtener una mayor integración y una interfaz mejorada entre las nanopartículas y la matriz polimérica. Los polímeros reforzados con nanopartículas inorgánicas modificadas combinan las propiedades de los polímeros, que incluyen bajo peso molecular y fácil conformabilidad, con las características específicas de las nanopartículas inorgánicas. Las propiedades de los compositos poliméricos dependen del tipo de nanopartículas que se incorporan, su tamaño y forma, su concentración y sus interacciones con la matriz polimérica (Kango et al., 2013). Sin embargo, las nanopartículas tienen una fuerte tendencia a aglomerarse induciendo una dispersión insuficiente en la matriz del polímero, degradando las propiedades ópticas y mecánicas de los nanocompositos. Es difícil producir nanopartículas monodispersas en una matriz de polímero porque las nanopartículas se aglomeran debido a su gran área superficial específica y efectos de volumen (Kango et al., 2013). Este problema se puede superar mediante la modificación de la superficie de las partículas inorgánicas. La modificación mejora las interacciones interfaciales entre las partículas inorgánicas y la matriz polimérica. Existen dos formas de modificar la superficie de las partículas inorgánicas. La primera se logra a través de adsorción superficial o reacción con moléculas pequeñas, como silanos, y el segundo método se basa en incrustar moléculas poliméricas, mediante enlaces covalentes, a los grupos hidroxilo existentes en las nanopartículas.

2.3.1 Modificación superficial de nanopartículas inorgánicas

La modificación superficial de nanopartículas inorgánicas mediante tratamientos químicos (como la adsorción de silanos como agentes de acoplamiento) es un método útil para mejorar la estabilidad de dispersiones de las nanopartículas en diversos medios líquidos, ya que los silanos mejoran la compatibilidad entre las superficies de partículas y los polímeros. En la Fig. 2.5 se muestra una nanopartícula modificada con el agente de acoplamiento 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano. Se ve en la primera sección de la figura 2.5 que la superficie de la nanopartícula no modificada está cubierta sólo con grupos -OH, mientras que la superficie de la nanopartícula modificada con el

silano está cubierta con moléculas de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano. Las nanopartículas modificadas se comportan de forma diferente dentro de los disolventes orgánicos o matrices poliméricas en comparación con las nanopartículas no modificadas, por ejemplo, las nanopartículas modificadas muestran una dispersión comparativamente mejor en ambos medios.

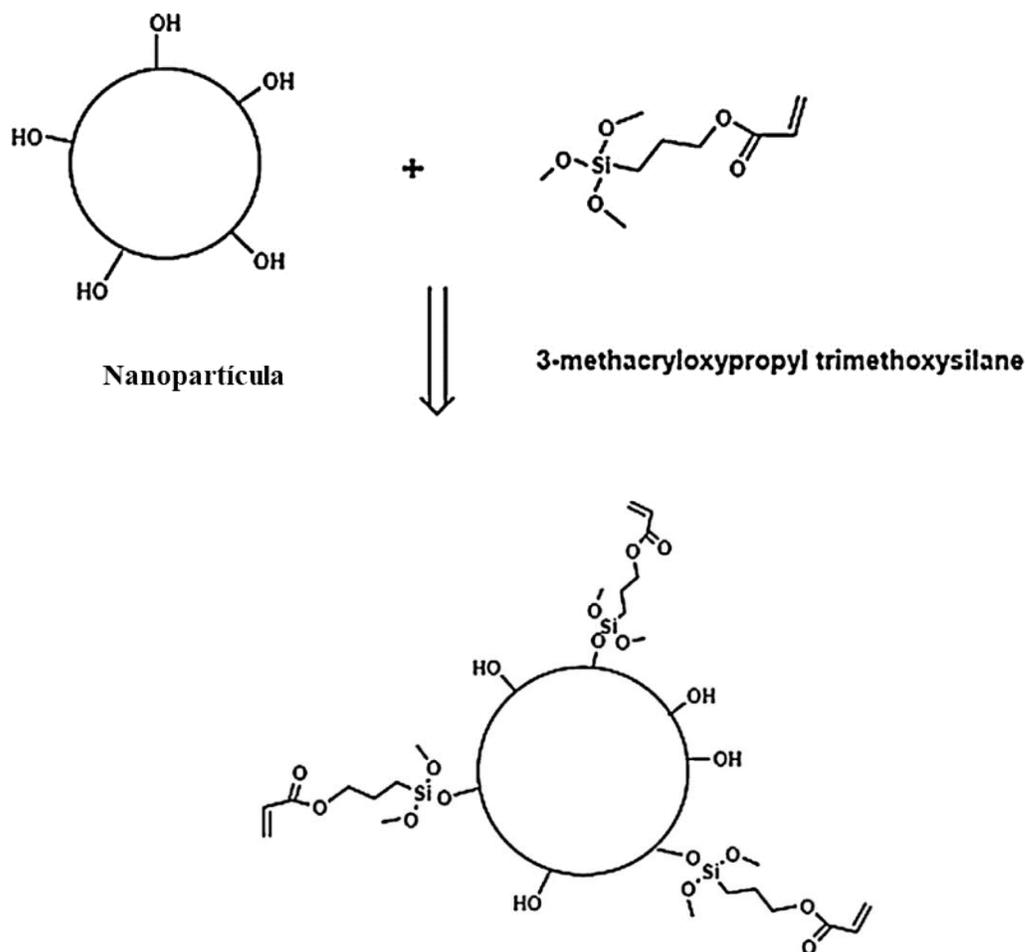


Figura 2.5. Esquemización del proceso de funcionalización de partículas inorgánicas con el silano 3-metacriloxipropil trimetoxisilano, tomada de Kango et al., 2013

2.3.2 Síntesis de nanocompositos

El método más simple para la síntesis de nanocompositos de nanopartículas inorgánicas con polímeros es la mezcla directa de las nanopartículas y el polímero, esta mezcla generalmente se realiza mediante la incorporación de los dos componentes a un solvente común o por la mezcla de dos soluciones. La mayor dificultad en estos procesos es lograr una dispersión efectiva de las nanopartículas en la matriz polimérica porque las primeras presentan una fuerte tendencia a formar aglomerados. El mezclado de soluciones es un método de procesamiento de polvos en estado líquido que provee un buen mezclado a nivel molecular y es ampliamente usado en la preparación y

procesamiento de materiales (Kango, et al., 2013). Existen otras formas de síntesis de nanocompositos que hacen uso del proceso intermedio de la elaboración de la propia nanopartícula o del polímero.

2.4 Celdas solares de tercera generación

Las celdas solares (solar cells, por sus siglas en inglés SC) de tercera generación son celdas solares cuyos procesos de fabricación son en su mayoría en solución, por lo que cuentan con un excelente potencial para la fotogeneración de electricidad a gran escala. La primera generación de SC (ver figura 2.6) se basa en Silicio cristalino (c-Si) con una eficiencia baja y un costo de producción relativamente alto. Las SC de segunda generación se basan en tecnología de película delgada que también ha involucrado semiconductores depositados por evaporación, con mejor eficiencia que las anteriores y un costo de producción mucho más económico, implicando que el costo por watt sea más bajo que con las celdas de primera generación. Contrastantemente, las SC de tercera generación se basan en semiconductores orgánicos, híbridos o inorgánicos, depositados por procesos en solución. Las SC de tercera generación utilizan tecnologías que en la mayoría de los casos aun no es comercial (Yan, et al., 2014, Ortiz, 2014).



Figura 2.6. Evolución de la tecnología fotovoltaica en las conocidas tres generaciones (tomada de Ortiz, 2014)

2.4.1 Generalidades de las celdas solares sensibilizadas

Actualmente el mercado fotovoltaico está dominado por celdas solares a base de silicio cristalino, sin embargo, sufren baja rentabilidad y también presentan la tasa de retorno energético más larga de las tecnologías fotovoltaicas comerciales (Fan, et al., 2014). Una clase emergente de dispositivos de películas delgadas basados en silicio amorfo, $\text{Cu(In, Ga)Se}_{2-x}\text{S}_x$, o CdTe, ya se encuentran en el mercado, lo cual representa un progreso en términos de costo de procesamiento por unidad de área.

Cualquier material que sea de fácil procesamiento, barato y abundante puede ser usado, con la finalidad de producir celdas solares con buena eficiencia.

Por otro lado, las celdas sensibilizadas por colorantes (dye sensitized solar cells, DSSC por sus siglas en inglés), introducidas en 1991, son celdas solares híbridas que contienen un óxido tipo-n mesoestructurado (tal como TiO_2) sensibilizado con un colorante complejo orgánico o metálico, e infiltrado con un conductor de huecos tipo-p orgánico (Liu, et al., 2013). Cuando se expone a la luz solar, el colorante pasa a un estado excitado donde se oxida fácilmente inyectando un electrón a la banda de conducción de la película del óxido mesoporoso. Los electrones fotogenerados se difunden al ánodo y se extraen por el circuito externo para llegar al cátodo donde regeneran la especie oxidada del electrolito para completar el ciclo (Gong, et al., 2012). Se deben de poseer buenas propiedades de absorción de luz y transporte de portadores de carga, electrones o huecos, para considerar a un material en aplicaciones fotovoltaicas. La tecnología de las DSSC separa la generación e inyección de cargas que se realiza en el colorante y en la interfaz entre el semiconductor y el colorante, respectivamente, del transporte de carga que se realiza en el seno (*bulk*) del semiconductor y electrolito.

La arquitectura de las celdas solares de perovskita pasó de ser una celda tipo DSSC, a una celda solar de película delgada de heterounión plana, donde las perovskitas de trihaluros organometálicos han remplazado al colorante en las DSSC como absorbedores, obteniendo altas eficiencias en celdas solares de estado sólido. En este tipo de tecnologías fotovoltaicas la arquitectura tradicional es similar a la de las celdas inorgánicas tipo p-i-n de estado sólido donde el semiconductor intrínseco equivaldría al material absorbedor de radiación solar (en el caso de este trabajo sería la perovskita y el Sb_2S_3), el semiconductor tipo-p es el encargado de transportar los huecos y puede ser de carácter orgánico o inorgánico y el semiconductor tipo-n tiene como finalidad transportar los electrones fotogenerados y usualmente se emplea el TiO_2 .

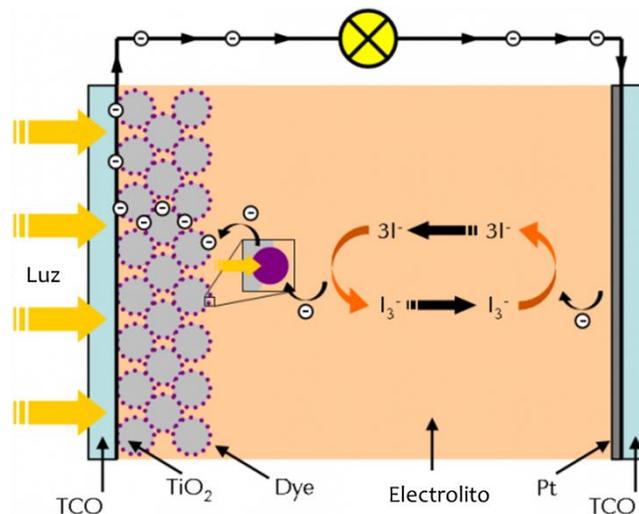


Figura 2.7. Representación y elementos de una celda sensibilizada con colorantes (DSSC).

2.4.2 Celdas solares de perovskita

Como ya se mencionó, la estructura básica de las celdas solares de perovskitas basadas en $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (PSC) consiste en un electrodo frontal transparente (TCO), un material transportador de electrones (ETM), la capa activa $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (capa de perovskita), un material transportador de huecos (HTM), y un contacto posterior. Estas capas se depositan en un sustrato de vidrio recubierto de FTO. Una ilustración de esto se puede ver en la figura 2.8 a) y b). A partir de ahora, la nomenclatura de FTO / ETM / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / HTM / Au se usará para describir las estructuras de PSC estudiadas. La nomenclatura enumera las capas que comienzan desde la capa inferior de FTO y cada elemento después de cada '/' es apilado en la parte superior de la capa anterior. Las estructuras estudiadas en este trabajo son $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cl}/\text{TiO}_2\text{-ml}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{P3HT}/\text{Au}$ y $\text{FTO}/\text{TiO}_2\text{-cl}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{P3HT}/\text{Au}$ ($\text{TiO}_2\text{-cl}/\text{TiO}_2\text{-ml}$ se refieren a la capa compacta, compact layer cl, y capa mesoporosa, mesoporous layer ml, de TiO_2 , respectivamente) como se muestra en la Figura 2.9. En la arquitectura descrita no se ha mencionado a los nanocompositos $\text{P3HT}:\text{NiO}_x(\text{f})$ debido a que estos tienen el mismo band gap que el P3HT puro y en esta sección, cuya finalidad es introducir las PSC, es más práctico manejarlo de esta manera. Cabe mencionar que en algunas PSC invertidas, las posiciones del HTM y ETM están intercambiados.

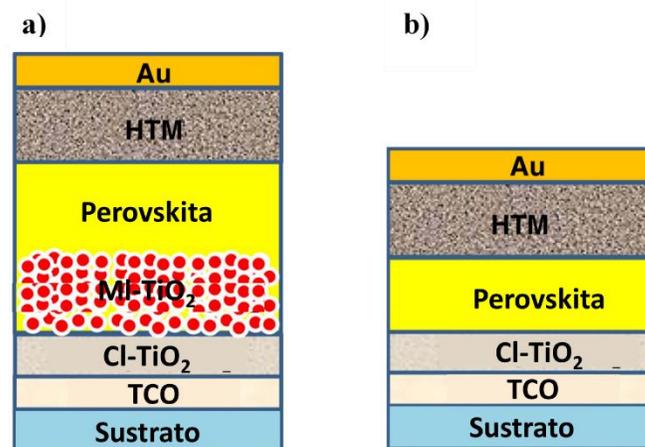


Figura 2.8. Esquema de las dos arquitecturas más utilizadas en las PSC en la actualidad, a) PSC con arquitectura mesoporosa, b) PSC con arquitectura compacta, tomada de Fan *et al.*, 2014.

Al absorber fotones de energía (E) más grandes que la energía de banda prohibida (E_g), los electrones de la banda de valencia (valence band, VB por sus siglas en inglés) de la capa activa de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se excitan hacia la banda de conducción (conduction band, CB por sus siglas en inglés) dejando huecos en la VB. Como la perovskita es un semiconductor con transición electrónica directa permitida (Liu *et al.*, 2013; Ono *et al.*, 2016), la excitación de un electrón de la VB hacia la CB es vertical e intensa. Después de la generación de un par electrón-hueco, el par debe

disociarse en un electrón y hueco libres y transportarse a los contactos de la celda solar. Para las PSC estudiadas en este trabajo, los contactos son el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y el oro (Au) o plata (Ag). Las capas de TiO_2 -cl/ TiO_2 -ml y P3HT mostradas en la figura 2.9, intervienen en el transporte de electrones y huecos, respectivamente, hacia los electrodos de contacto. El desempeño de la PSC depende de la eficiencia del material absorbedor, la eficiencia en la separación de cargas en las interfaces de la perovskita con las otras capas y la eficiencia de transporte en las capas ETM y HTM de la celda solar.

La figura 2.9 muestra un diagrama de nivel de energía de una PSC con TiO_2 y P3HT como ETM y HTM, respectivamente. El diagrama ilustra cómo un portador de carga fotogenerado (hueco o electrón) se transporta en la PSC. Para los electrodos FTO y Au, se muestra la posición del nivel de Fermi (E_f) respecto al nivel de vacío. Los máximos de la VB y el mínimo de la CB de las capas de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y TiO_2 se muestran con respecto al nivel de vacío, así como el HOMO y el LUMO del P3HT. En general, es energéticamente favorable para un electrón viajar a un nivel de energía más negativo, mientras que un hueco prefiere viajar hacia un nivel de energía más positivo. La situación ideal es tener HTM y ETM que acepten sus respectivos portadores de carga pero que también bloqueen el portador opuesto. En la figura 2.9 se aprecia que los electrones fotogenerados en el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ pueden transportarse a la capa de TiO_2 , mientras los huecos son bloqueados ya que es energéticamente desfavorable para los huecos viajar a los niveles de la VB más negativos del TiO_2 desde el $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. De manera similar, es sencillo para el hueco fotogenerado en la perovskita llegar al HOMO del P3HT, y al mismo tiempo es desfavorable energéticamente para un electrón transportarse al LUMO del P3HT.

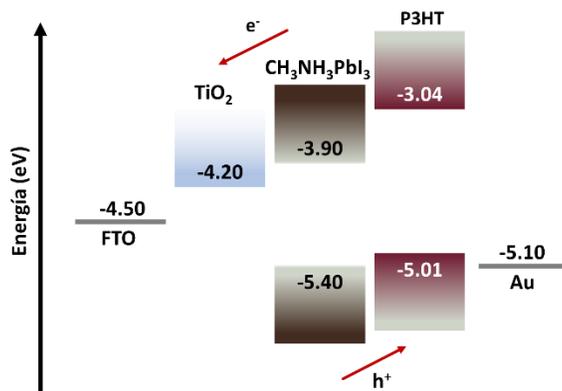


Figura 2.9. Diagrama de energías indicando el transporte de los portadores de carga en una PSC de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con TiO_2 y P3HT como ETM y HTM respectivamente.

Otro factor que debe considerarse en las PSC es el espesor del dispositivo en relación con la longitud de difusión de los portadores de carga. Después de la generación de un par electrón-hueco, estos portadores sólo pueden difundirse a una distancia limitada antes recombinarse. En algunas PSC la longitud de difusión de ambos portadores es superior a $1 \mu\text{m}$, en estos casos el espesor de la película de perovskita puede no ser un factor decisivo pues es más sencillo fabricar películas

gruesas para evitar la aparición de pinholes. El aumento del espesor también puede aumentar la resistencia en serie (R_s) de la PSC y se debe encontrar un equilibrio entre la maximización de la absorción de la luz y la disminución de R_s .

2.4.3 Celdas solares de Sb_2S_3

El uso de semiconductores como materiales absorbedores tiene ciertas ventajas como: mayor coeficiente de absorción de los inorgánicos, banda prohibida modificable en un amplio rango controlando el tamaño de partícula, así como el gran momento dipolar intrínseco de muchos de ellos (Moon et al., 2010). El Sb_2S_3 ha demostrado un desempeño remarcable en la arquitectura de absorbedores extremadamente delgados (Boix et al., 2011).

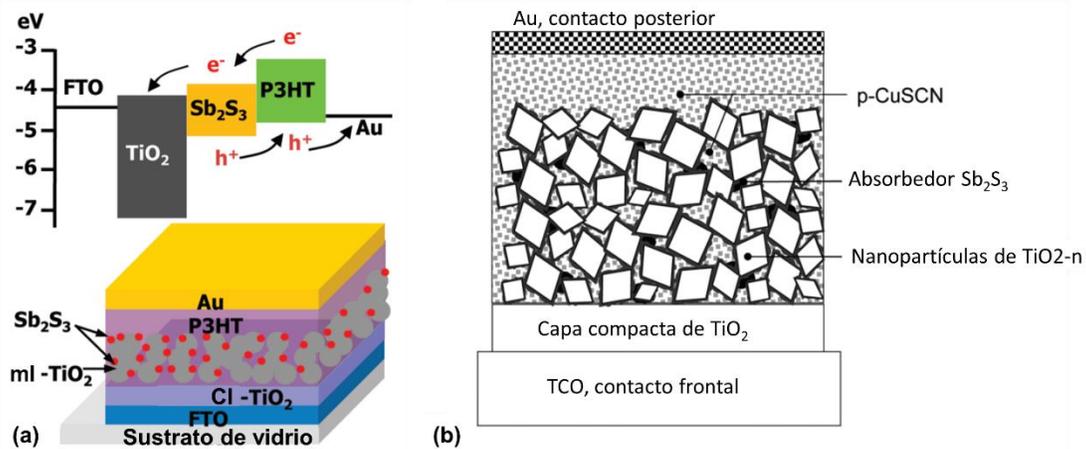


Figura 2.10. Arquitecturas de las celdas solares de Sb_2S_3 de configuración sólida. Diagrama de energías y configuración esquemática de las celdas solares en la que el TiO_2 se ha sensibilizado con partículas de Sb_2S_3 : (a) P3HT como HTM (tomada de Chang et al., 2010); b) CuSCN como HTM (tomada de Boix et al., 2011).

Para las celdas solares basadas en Sb_2S_3 de configuración sólida, el primer resultado significativo se logró con el uso del semiconductor tipo-p CuSCN, reportando una eficiencia de 3.7%. Otros HTMs empleados como el Spiro-OMeTAD (Moon et al., 2010) o P3HT (Chang et al., 2010), resultaron en menores eficiencias bajo iluminación de 1 sol, 3.1 y 5.1%, respectivamente.

2.5 Operación de Celdas Solares

La densidad de corriente ideal para una celda solar se describe por la siguiente ecuación (Kasap):

$$J = J_0 \left[e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right] - J_{ph} \dots \quad 2.5$$

Donde J_{ph} es la densidad de corriente fotogenerada, J_0 es la corriente de saturación en obscuridad, V es el voltaje de polarización directa aplicado, k_B es la constante de Boltzman, q es la carga elemental

y T es la temperatura del dispositivo. La celda solar ideal puede modelarse mediante el circuito de la figura 2.11 b). La curva J-V de una celda solar es la superposición de la curva del diodo de la celda solar en oscuridad más la densidad de corriente fotogenerada, una ilustración de esto puede apreciarse en la figura 2.11 b).

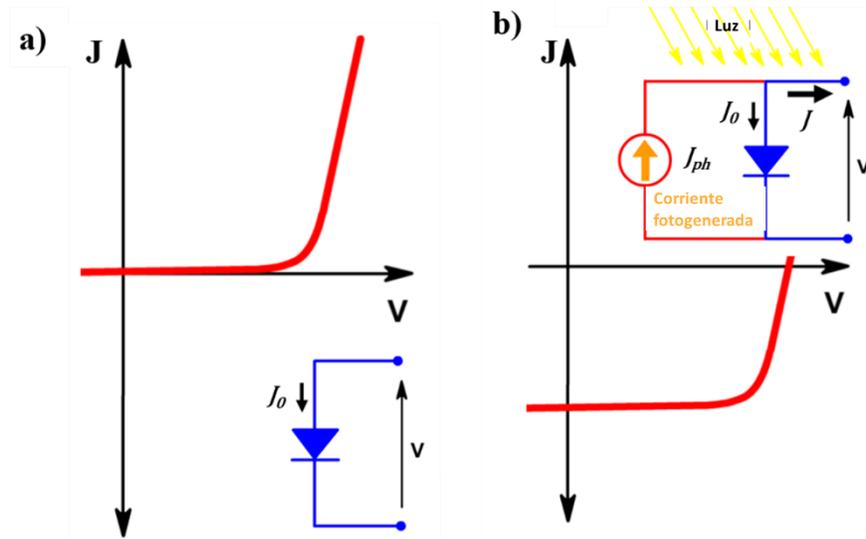


Figura 2.11. a) Circuito equivalente y gráfica J-V de una celda solar ideal en oscuridad, en estas condiciones la celda solar tiene las mismas características eléctricas que un diodo. b) Circuito equivalente y gráfica J-V de una celda solar ideal bajo iluminación, bajo estas circunstancias la curva se desplaza hacia densidades de corriente negativas a medida que la celda comienza a generar potencia. Modificadas de Honsberg & Bowden 2018.

Tomando en cuenta la influencia de las resistencias parasíticas, resistencia en serie (R_s) y resistencia en paralelo (R_{sh} por shunt resistance en inglés), la ecuación de la celda solar ideal se modifica y queda de la siguiente forma (Liu et al., 2013; Li et al., 2016):

$$J = -J_{ph} + J_0 \left[e^{\frac{q(V+JAR_s)}{nk_B T}} - 1 \right] - \frac{V+JAR_s}{AR_{sh}} \quad 2.6$$

Donde n es un factor que describe que tan ideal es la celda y A es el área iluminada de la celda solar. El circuito equivalente de la figura 2.11 b) se ve modificado al de la figura 2.12.

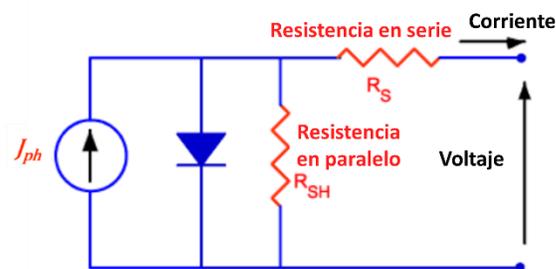


Figura 2.12. Circuito equivalente de una celda solar real donde se muestran las resistencias parasíticas R_s y R_{sh}

La figura 2.13 ilustra los efectos que las resistencias parasíticas tienen en la curva J-V de una celda solar. Los efectos resistivos en la celda solar reducen la eficiencia de esta al disipar la potencia en las resistencias. El principal impacto de las resistencias parasíticas es reducir el factor de forma.

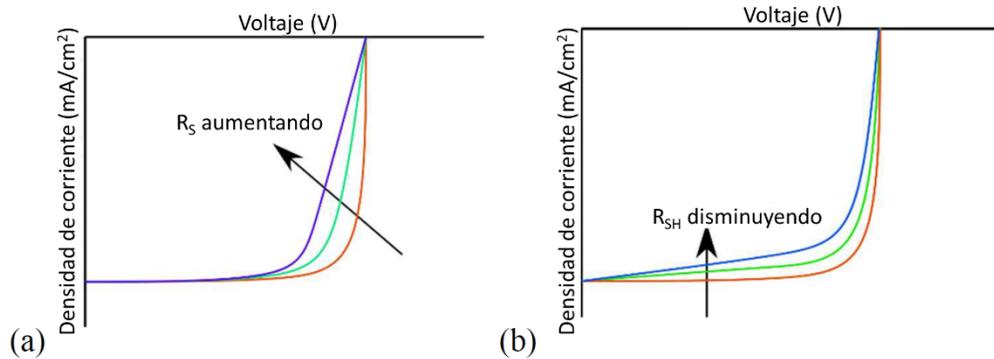


Figura 2.13. (a) Gráficas J-V de una celda solar en la que la resistencia en serie R_s incrementa gradualmente. (b) Gráficas J-V de una celda solar en la que la resistencia en paralelo R_{sh} disminuye gradualmente

La resistencia en serie de una celda solar tiene principalmente tres causas: (i) el transporte de portadores a través de las capas de la celda solar, (ii) la resistencia de contacto entre la última capa de la celda solar y el contacto metálico, y (iii) las resistencias características de los contactos de la SC (Honsberg & Bowden, 2018). De la ecuación 2.6 es evidente que al aumentar el valor de R_s la corriente de la SC disminuye y con valores muy grandes de R_s la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} (short circuit, sc por sus siglas en inglés) disminuye. R_s no afecta el voltaje a circuito abierto (open circuit, oc por sus siglas en inglés) V_{oc} de la SC ya que el flujo de corriente total a través de la SC y por lo tanto a través de la R_s , es cero en la condición de circuito abierto.

Las pérdidas en la potencia de las SC que causa el tener R_{SH} pequeñas tiene poco que ver con el diseño de la SC, ya que R_{SH} está correlacionada con defectos en el proceso de síntesis de las diferentes capas que constituyen la SC. Una R_{SH} pequeña provoca pérdidas en la potencia al proveer una trayectoria de corriente alternativa para la corriente fotogenerada. Esta desviación reduce la cantidad de corriente que fluye a través de las uniones de la SC y reduce el voltaje de esta (Honsberg & Bowden, 2018). Por lo tanto, en un escenario ideal, el valor de R_s deberá ser lo más bajo posible y el de R_{SH} lo más alto posible.

2.5.1 Medición de curvas J-V en celdas solares

Las curvas J-V brindan información útil relacionada con el rendimiento de una celda solar. Para obtener una curva J-V, la celda solar se ilumina con una fuente de luz que coincida estrechamente con el espectro solar AM 1.5 y con una intensidad de 1000 W/m^2 . Para que la corriente fluya desde la celda solar, se debe establecer una diferencia de potencial entre las terminales. Esto generalmente sucede en las condiciones del mundo real cuando la celda solar está conectada a una carga. En condiciones de investigación, una corriente necesita fluir para obtener las curvas J-V. Se necesita

una serie de puntos J-V para obtener un resultado útil en el régimen de 0 hasta una tensión positiva conocida como voltaje de circuito abierto (V_{OC}). El V_{OC} es el voltaje aplicado externamente que se necesita para vencer la barrera de potencial generada en la región de agotamiento y fluyan los portadores fotoinducidos en la celda solar. En este punto, la densidad de corriente es cero. En un ambiente de investigación, en lugar de usar una carga resistiva variable que modelaría más de cerca lo que sucede en condiciones de funcionamiento del mundo real, es más conveniente aplicar una serie de voltajes externos a través de las terminales de la celda solar, ya que este tipo de medición se puede tomar rápidamente usando una unidad que es capaz de generar y medir señales al mismo tiempo. Un rango de voltajes se aplica y la corriente correspondiente de salida de la celda solar se mide. Estos valores se utilizan posteriormente para crear curvas J-V. Un ejemplo de tal curva se ilustra en la Figura 2.14 junto con algunas mediciones relevantes

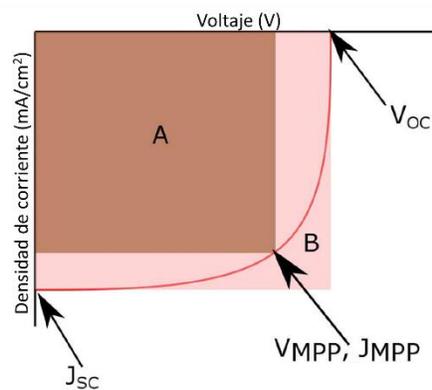


Figura 2.14. Curva J-V donde se indican: el voltaje en el punto de máxima potencia (V_{MPP} por sus siglas en inglés), la densidad de corriente en el punto de máxima potencia (J_{MPP}), J_{SC} y V_{OC} . Para curvas con los mismos valores de J_{SC} y V_{OC} , el área A cambiará dependiendo de los valores de V_{MPP} y J_{MPP} . Esto ocurre debido a diferentes valores de R_S y R_{SH} .

En la figura se muestran una serie de parámetros característicos de las curvas J-V útiles para el cálculo de una cantidad denominada factor de llenado (fill factor, FF por sus siglas en inglés) y se calcula mediante la ecuación 2.7:

$$FF = \frac{\text{Área A}}{\text{Área B}} = \frac{J_{MPP}V_{MPP}}{J_{SC}V_{OC}} \quad 2.7$$

El FF está directamente afectado por R_S y R_{SH} , lo cual es evidente al observar las figuras 2.13 (a) y (b). FF es una medida denominada como la cuadratura de la curva J-V. Las cantidades mencionadas previamente se determinan realizando mediciones J-V que en último lugar permiten el cálculo de la eficiencia de conversión de energía (power conversion efficiency, PCE por sus siglas en inglés), la cual está dada por:

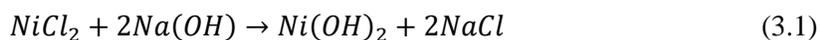
$$PCE = \frac{J_{SC}V_{OC}FFA_{SC}}{P_{Sun}} = \frac{J_{MPP}V_{MPP}A_{SC}}{P_{Sun}} \quad 2.8$$

Donde A_{SC} es el área iluminada de la celda solar y P_{Sun} es 1000 W/m^2 .

Capítulo 3. Metodología Experimental

3.1 Síntesis de NiO_x

Para sintetizar las nanopartículas de NiO_x no estequiométrico se usó el método de precipitación química, utilizando los precursores cloruro de níquel hexahidratado (NiCl₂*6H₂O) e hidróxido de sodio (NaOH), ambos de la marca Sigma-Aldrich. Las reacciones que tuvieron efecto son las siguientes:



Para llevar a cabo la reacción (3.1) se hicieron soluciones de cloruro de níquel e hidróxido de sodio en agua en proporciones estequiométricas. En este paso se varió el volumen de la solución con NaOH más allá de la proporción estequiométrica pues se observó que ésta era una diferencia sustancial en la morfología del polvo de NiO_x. En la tabla 3.1 se presentan las cantidades utilizadas para llevar a cabo la reacción (3.1).

Tabla 3.1. Cantidades de los precursores utilizados para la síntesis del NiO _x			
	Masa (g)	Moles (mol)	Agua (ml)
NiCl ₂ *6H ₂ O	12.885	0.054	100
NiCl ₂	7.035	0.057	
NaOH	4.041	0.115	12

Como puede observarse en la tabla 3.1, el cloruro de níquel hexahidratado contiene agua, así que del total del NiCl₂*6H₂O se calculó cuanto corresponde únicamente al cloruro de níquel. Se dispersaron 12.885 mg de NiCl₂*6H₂O en 100 mL de agua desionizada en agitación magnética para obtener una solución 0.05M, después se gotearon 12 mL de una solución 10M de NaOH.

Una vez obtenida esta mezcla y transcurridos 10 minutos de tiempo de reacción, el precipitado verde coloidal se lavó con abundante agua y se centrifugó múltiples veces para retirar el exceso de cloruro de sodio presente debido a la reacción (3.1), esta síntesis se presenta en la figura 3.1. Durante este proceso se observó que largos tiempos de centrifugado (más de 10 minutos) o numerosas revoluciones (hasta 6000 rpm) fueron insuficientes para sedimentar por completo las partículas de hidróxido de níquel. En específico, este comportamiento se observó con el material preparado con exceso de hidróxido de sodio (20 o incluso 24 mL de la solución 10M de NaOH), esto hace suponer que preservar la relación estequiométrica es un parámetro que afecta el tamaño de partícula, al tener cinéticas de reacción lentas.

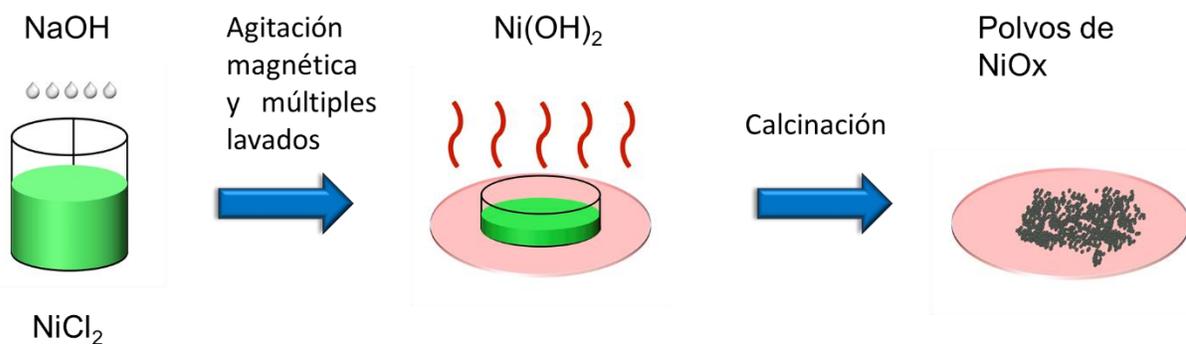


Figura 3.1. Representación esquemática del proceso de síntesis de los polvos de NiOx

Para llevar a cabo la reacción (3.2) se decantó el agua del material y se puso a secar en un horno a 80°C por dos horas para eliminar el exceso de agua. Después se calcinó en el horno durante 12 horas a las temperaturas de 270 y 400°C . El resultado es un polvo fino de color grisáceo con una delicada tonalidad verde, en la figura 3.2 puede apreciarse el polvo de NiO_x que se calcinó a 400°C .



Figura 3.2. Polvos de NiOx resultado del proceso de síntesis descrito en este capítulo.

3.2 Modificación química de las partículas de NiO_x (funcionalización de NiO_x)

En esta parte del proyecto se decidió combinar el NiO_x con el semiconductor orgánico tipo p P3HT, poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil). Para la incorporación de las nanopartículas (nanoparticles, NP por sus siglas en inglés) de NiO_x en la matriz polimérica de P3HT fue necesario hacer una modificación superficial. Ya que el óxido de níquel no es soluble en agua y presenta poca solubilidad en ácidos, el depósito de películas delgadas de NiO_x a partir de polvos se complicaba. Se decidió modificar la superficie de las nanopartículas de NiO_x con un agente siloxano de acoplamiento que tiene una parte polar, afín a las partículas inorgánicas, y otra parte no polar que es similar a los solventes y polímeros orgánicos utilizado en este trabajo como son P3HT, clorobenceno, diclorobenceno. El siloxano Polidimetilsiloxano (PDMS o dimeticona) fue utilizado como agente de acoplamiento del

NiO_x y para realizar la modificación superficial de las nanopartículas de NiO_x se utilizó el método que a continuación se describe.

3.2.1 Modificación de NiO_x-NP en solvente común

Debido a que es más sencillo mezclar volúmenes (que mezclar cantidades muy pequeñas de polvos) de soluciones diferentes para sintetizar nanocompositos, se decidió hacer soluciones de NiO_xf y P3HT con un solvente común. Se determinó usar clorobenceno (CB) pues demostró tener mayor afinidad con el PDMS y porque es un solvente orgánico usado tanto por el P3HT y el Spiro-OMeTAD, ambos HTM utilizados en celdas solares de tercera generación.

Para sintetizar la suspensión de NiO_xf, la relación de masas que se usó entre el NiO_x y el PDMS fue 1:10, respectivamente, para intensificar la funcionalización del NiO_x. Después de colocar ambas sustancias en un vial, este último se introdujo en un baño ultrasónico por dos horas para promover la funcionalización del NiO_x, al término del baño ultrasónico el NiO_x se aprecia integrado en el PDMS (que es transparente y muy viscoso) e incluso se observa con mayor volumen. Posteriormente se agregó el líquido dispersante, clorobenceno, y se introdujo el vial con los tres componentes nuevamente al baño ultrasónico por dos horas más, la cantidad de clorobenceno es variable para obtener suspensiones con diferentes concentraciones. Al término del baño ultrasónico puede observarse que el NiO_xf se sedimenta después de un tiempo de 1.5 minutos, sin embargo, el NiO_xf es mejor dispersado en clorobenceno en comparación con la suspensión de NiO_x (NiO_x no funcionalizado) en clorobenceno el cual se sedimenta casi inmediatamente después de ser agitado. En la figura 3.3 pueden verse varias suspensiones de NiO_x y NiO_xf con diferentes líquidos dispersantes, el primer y tercer vial de la figura 3.3 tienen una mezcla de tolueno y clorobenceno, respectivamente, con NiO_x no funcionalizado. El segundo y cuarto vial tienen una suspensión de NiO_xf con tolueno y clorobenceno, respectivamente, la fotografía se tomó momentos después de dejar de agitar los viales, claramente se observa que el NiO_xf se dispersa mejor en los líquidos y demora más en sedimentarse.

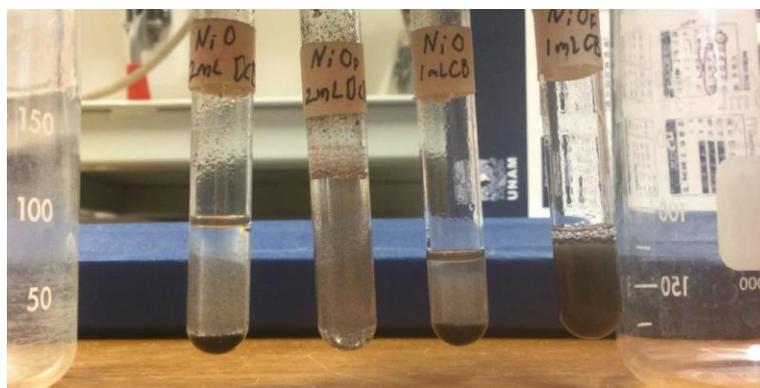


Figura 3.3. NiO_x puro y NiO_x funcionalizado dispersado en dos solventes orgánicos después de algunos minutos de haber sido agitado. Se aprecia que el NiO_xf demora más en sedimentarse.

3.3 Síntesis de nanocompositos P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf

La mezcla de las partículas inorgánicas de NiO_x y el polímero P3HT dan origen a los nanocompositos P3HT:NiO_x. En el proceso de formación de estos nanocompositos es necesario hallar mecanismos que permitan la integración de materiales orgánicos (P3HT) e inorgánicos (NiO_x). Para este trabajo se decidió elaborar dos tipos de nanocompositos, uno que sería llanamente la mezcla física del polímero P3HT con las nanopartículas de NiO_x (P3HT:NiO_x) y otro donde las nanopartículas de NiO_x fueron previamente modificadas con un agente silanzante, con el propósito de que esta modificación hiciera más compatibles los componentes del nanocomposito híbrido. Al segundo nanocomposito se le denomina P3HT:NiO_xf pues las nanopartículas de NiO_x están funcionalizadas.

3.3.1 Nanocompositos P3HT:NiO_xf

En esta parte se busca incorporar al NiO_xf dentro de una matriz polimérica de P3HT para depositar este material compuesto en forma de película delgada y de esta manera obtener un material transportador de huecos para una celda solar, esto podría lograrse pues tanto el NiO_x y el P3HT son semiconductores tipo p. Cabe recordar que, como parte de los objetivos de esta tesis, se sintetizarán y caracterizarán nanocompositos P3HT:NiO_x(f) (esta notación será utilizada para refiriere a los dos tipos de nanocompositos; P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf) con diferentes concentraciones de NiO_x(f) y posteriormente algunos de estos nanocompositos serán utilizados como HTM en celdas solares.

La receta original para obtener las tintas de P3HT es la siguiente (Baray, 2015): en 1 mL de 1-2-diclorobenceno diluir 20 mg de P3HT y dejarlo en agitación toda una noche. Se decidió sintetizar los nanocompositos P3HT:NiO_xf con las NiO_xf-NP dispersas en un solvente común (sección3.2.2), ya que es más sencillo controlar las concentraciones de NiO_xf al medir volúmenes específicos de la suspensión coloidal de NiO_xf. Se decidió utilizar clorobenceno en lugar de diclorobenceno (el P3HT es soluble en ambos) como el solvente común para el P3HT y las NiO_xf-NP puesto que parece que el clorobenceno disuelve mejor el surfactante PDMS y es el mismo solvente utilizado para depositar otros HTM en PSC como el Spiro-OMeTAD. La finalidad de utilizar NiO_xf-NP en un solvente común con el P3HT es obtener suspensiones de nanocompositos P3HT:NiO_xf con NiO_xf en proporciones específicas para su posterior depósito por el método de spin coating y lograr estudiar el comportamiento eléctrico, óptico y morfológico de los nanocompositos P3HT:NiO_xf, en películas delgadas o en celdas solares, como función de la cantidad de NiO_xf.

El procedimiento para la síntesis del nanocomposito P3HT:NiO_xf fue el siguiente: se prepararon dos tintas con diferentes concentraciones de P3HT usando CB como solvente, una con concentración de 23.53 mg/mL y otra a 69.93 mg/mL. Así mismo, se hicieron dos suspensiones coloidales de NiO_xf con diferentes concentraciones, una con concentración de 6.63 mg/mL y otra con 15.4 mg/mL.

Para obtener las tintas de P3HT mencionadas previamente, se colocaron en un vial las cantidades deseada de P3HT y clorobenceno y se dejaron en agitación por 24 horas antes de ser utilizadas en las mezclas de los nanocompositos. Las suspensiones de NiO_xf fueron sintetizadas con el método que se describe en la sección 3.2.2.

Se obtuvieron 5 nanocompositos de P3HT:NiO_xf con diferentes porcentaje en masa de NiO_xf, en la tabla 3.2 puede apreciarse el porcentaje de NiO_xf de los diferentes nanocompositos. Para los nanocompositos con 0.43%, 0.86% y 4.75% de NiO_xf se utilizaron las mezclas de P3HT y NiO_xf de 25.53 mg/mL y 6.63 mg/mL respectivamente. Los nanocompositos con 8.1% y 35.5% de NiO_xf fueron preparados con las mezclas de P3HT y NiO_xf de 6.63 mg/mL y 15.4 mg/mL respectivamente.

Tabla 3.2. Volúmenes de las soluciones precursoras de los nanocompositos P3H:NiO_xf con diferentes concentraciones de NiO_xf.

Solución de P3HT (V ₁).	Solución de NiO _x f (V ₂).	V ₁	Masa de P3HT	V ₂	Masa de NiO _x f	ΔV	V _T	Concentración de P3HT	Porcentaje NiO _x f respecto a la masa total
		mL	mg	mL	mg	mL	mL	mg/mL	%
30 mg de P3HT en 1.275 mL de CB	7.1 mg de NiOf en	0.492	11.586	0.007	0.050	0.067	0.567	20.419	0.427
	1.071 mL	0.485	11.409	0.015	0.099	0.060	0.560	20.381	0.863
	deCB	0.425	10.009	0.075	0.499	0.000	0.501	19.9867	4.753
50 mg de P3HT en 0.715 mL de CB	15.4 mg de NiOf en 1	0.357	24.972	0.143	2.199	0.214	0.714	34.970	8.094
	mL de CB	0.143	9.986	0.357	5.499	0.000	0.500	19.976	35.513

En la tabla 3.2 se observan los volúmenes V₁ y V₂, estos corresponden a los volúmenes de la tinta de P3HT y la suspensión de NiO_xf, respectivamente, que fueron utilizados para obtener cada nanocomposito. En la tabla 3.2 también se muestra la columna ΔV, esta corresponde a un volumen de solvente clorobenceno que fue agregado a la combinación de V₁+V₂ de manera tal que la concentración de P3HT de cada nanocomposito sea similar a la de la receta original, 20 mg/mL de P3HT en clorobenceno, esto se decidió hacer para que el espesor de las películas de los nanocompositos fuera similar. La concentración de P3HT de cada nanocomposito puede apreciarse en la Tabla 3.2.

Después de realizar la combinación de V₁, V₂ y ΔV, la mezcla se puso en baño ultrasónico por dos horas para su posterior depósito en una película delgada.

Después de revisar algunas bibliografías (Khrenov y Romo) concluimos que con el procedimiento descrito en el párrafo anterior, no se obtiene un nanocomposito homogéneo posiblemente a que algunos de ellos tienen grandes concentraciones de NiO_x.

3.3.2 Nanocomposito P3HT:NiO_x

También se hicieron mezclas de P3HT con NiO_x, no funcionalizado, con la finalidad de comparar el comportamiento del nanocomposito P3HT:NiO_x respecto al nanocomposito P3HT:NiO_xf.

El procedimiento para la formación del nanocomposito P3HT:NiO_x se describe a continuación: se obtuvo tinta suficiente de P3HT con concentración de 20 mg/mL, para formar cinco nanocompositos de P3HT:NiO_x con diferentes cantidades de NiO_x no funcionalizado. La tinta mencionada contiene 98.4 mg de P3HT disuelto en 4.92 mL de CB, esta tinta se mantuvo en agitación durante 24 horas antes de ser utilizada. Como ya se mencionó, se hicieron 5 nanocompositos con los siguientes porcentajes de NiO_x respecto a la masa total: 0.5%, 1.96%, 4.76%, 17.36% y 35.48%. Para los nanocompositos de 0.5%, 1.96% y 4.76% se tomó un volumen de 1 mL de la tinta de P3HT por cada nanocomposito y se agregó la cantidad necesaria del polvo de NiO_x, como se aprecia en la tabla 3.3. Para los nanocompositos con 17.36% y 35.48% de NiO_x se tomó un volumen de 0.5 mL de la tinta de P3HT y se le agregó la cantidad adecuada del polvo de NiO_x. Toda esta información está resumida en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Cantidades de P3HT y NiO_x para sintetizar los nanocompositos P3HT: NiO_x con diferentes concentraciones de NiO_x.

Solución de P3HT (V ₁)	V ₁	Masa de P3HT	Masa de NiO _x (polvo)	Concentración de P3HT	Porcentaje
					NiO _x respecto a la masa total
	mL	mg	mg	mg/mL	%
		20	0.1	20	0.5
98.4 mg de P3HT en 4.92 mL de CB	1	20	0.4	20	1.96
		20	1	20	4.76
		10	2.1	20	17.36
		10	5.5	20	35.48

Después de hacer la mezcla del P3HT y el NiO_x, en su respectivo vial, estos se mantuvieron en agitación por dos horas a una temperatura de 70 °C para mejorar la dispersión de las partículas de NiO_x en el P3HT antes de realizar el depósito para obtener las películas delgadas de los nanocompositos.

3.4 Sustratos

Los sustratos de las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf son portaobjetos Corning de 1 mm de espesor cortados de forma cuadrada con 25 mm de lado. Para el depósito de la capa compacta de TiO₂ y las capas subsecuentes de las celdas solares, se emplearon sustratos de vidrio con una capa de óxido de estaño (SnO₂) dopada con flúor (fluorine-doped tin oxide o FTO por sus siglas en inglés), Dyesol con una resistencia de cuadro de $R_s = 8 \Omega/\square$, con espesor de 2.2 mm y dimensiones de 20 mm por 25 mm. El protocolo de limpieza de sustratos se describe a continuación. El primer paso es lavar los sustratos a mano con guantes de nitrilo, por ambos lados con detergente neutro Extran MA 02 sin diluir. Después, los sustratos son colocados dentro de una solución de alcohol etílico, alcohol isopropílico y agua desionizada con una relación en volumen de 1:1:1. Posteriormente la solución con los sustratos se introduce en un baño ultrasónico por 30 minutos. Al término del baño ultrasónico, a cada sustrato se le rocía alcohol isopropílico para que el secado con aire a presión sea rápido y se evite que motas de polvo se peguen en el sustrato. Inmediatamente después del secado, el sustrato se coloca en el spin coater, si este es el dispositivo utilizado para el depósito, o en una parrilla caliente si fuera el caso.

3.5 Síntesis de películas delgadas de P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf

El método de depósito fue spin coating. El spin coater utilizado en este trabajo es el WS-400 de la marca Laurell. Las condiciones de depósito para todas las películas fueron 1000 rpm durante 20 s con una aceleración de 1197 rpm/s. El volumen depositado en cada película fue de 200 μ L.

Los sustratos empleados para depositar las películas delgadas de los diversos nanocompositos fueron portaobjetos Corning de 1 mm de espesor cortados con dimensiones de 2.5 cm por 2.5 cm. Se hicieron películas de los dos conjuntos de nanocompositos, P3HT:NiO_xf y P3HT:NiO_x presentados en las tablas 3.2 y 3.3 respectivamente. Se depositaron 2 películas de cada nanocomposito con una concentración dada de NiO_x, esto para verificar la reproducibilidad de estas películas, de manera que se obtuvieron 10 películas para los nanocompositos P3HT:NiO_xf y otras 10 películas para los nanocompositos P3HT:NiO_x. Inmediatamente después de hacer el depósito de los nanocompositos, las películas fueron colocadas en una parrilla que se encontraba a 170 °C y permanecieron ahí por 10 minutos para terminar de evaporar el solvente y favorecer la cristalización del polímero.

Además de las películas mencionadas, también se obtuvieron películas de P3HT puro para tomar un punto de referencia de las propiedades de los nanocompositos P3HT: NiO_xf y P3HT: NiO_x. También se hicieron películas de P3HT con diferentes condiciones de depósito (cambios en la velocidad angular, en la concentración de la solución y en el solvente) para estudiar cómo afectan las características de la película.

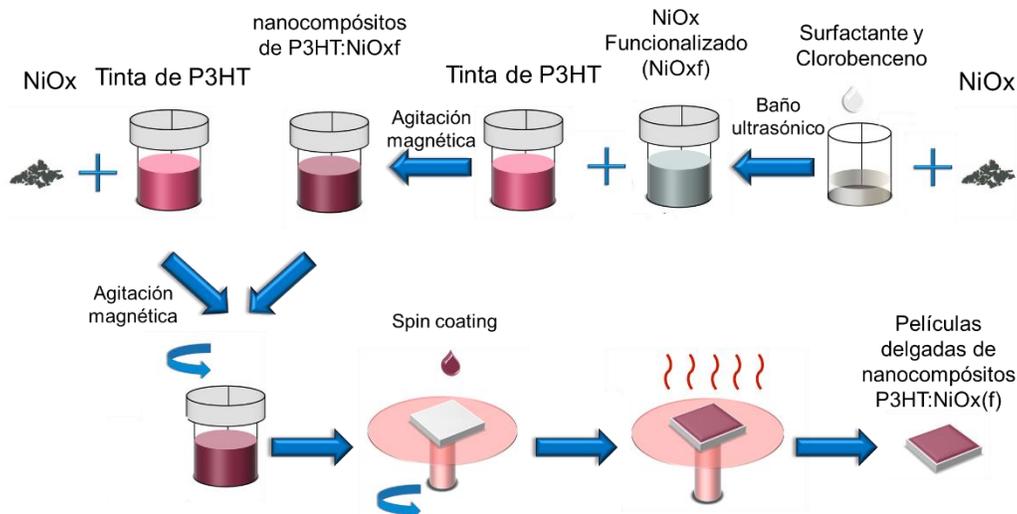


Figura 3.4. Esquema de los procesos de síntesis de los nanocompuestos P3HT:NiO_x, P3HT:NiO_xf y el depósito para la obtención de películas delgadas.

También se hicieron películas de NiO_xf como una posibilidad para la capa transportadora de huecos en la celda solar de perovskita. Los resultados no son muy buenos, los depósitos de NiO_xf disuelto en clorobenceno forman aglomerados (de algunas micras de tamaño) en lugar de una película uniforme una vez que se retira el solvente, esto pone de manifiesto que el proceso de funcionalización del NiO_x y su estabilización en el polímero requiere de estudios más completos.

3.6 Síntesis y depósito de las capas de TiO₂

3.6.1 Capa compacta de TiO₂

El depósito de la capa compacta de TiO₂ se hace sobre un sustrato FTO previamente limpiado ultrasónicamente, que desempeñará el papel del electrodo transparente de la celda solar. La capa delgada de TiO₂ se deposita por spin coating a 2000 rpm por 60 s procedente de un sol-gel con precursores de Ti ligeramente ácido. Para formar este sol-gel primero se mezclan 8.35 mL de agua desionizada con 1.65 mL de ácido clorhídrico (HCl, Fermont) para obtener una solución 2M de HCl después de agitar por 5 minutos. Posteriormente se mezclan 3 mL de etanol reactivo (99.9%, SigmaAldrich) con 21 µL de la solución 2 M de HCl y se agita por 5 minutos. Por último, a la solución ácida obtenida se le agrega 210 µL de tetraisopropóxido de titanio (por sus siglas en inglés TTIP, 97% de Sigma Aldrich, este compuesto es el precursor del TiO₂) y se deja en agitación por 10 minutos más. Después del depósito, las películas son expuestas a un proceso de recocido en un horno de aire caliente a 500°C por 30 min. El depósito de esta capa, bajo estas condiciones, tiene un espesor promedio 70 nm.

3.6.2 Capa mesoporosa de TiO₂

Para la síntesis de la solución precursora de la capa mesoporosa de TiO₂ se diluyeron en etanol 517.6 mg de la pasta Dyesol 18-NR-T, 100% anatasa, con una relación de 1:7 en peso, manteniendo en agitación por 15 minutos. La capa mesoporosa de TiO₂ se deposita sobre la capa compacta de TiO₂ por spin coating a 2000 rpm durante 60 s. Por último, a estas películas se les da un tratamiento térmico a 450 °C durante 60 minutos con una rampa de temperatura ascendente.

3.7 Síntesis de los materiales absorbedores de las ssSC

La configuración de las celdas solares estudiadas en este trabajo está formada por la capa absorbidora ensandwichada entre las capas transportadoras de huecos y electrones. Los materiales utilizados para las capas absorbedoras de las celdas solares de tercera generación son CH₃NH₃PbI₃ (perovskita) y Sb₂S₃, ambas con la arquitectura FTO/ETM/Absorbedor/P3HT:NiO_x/Au, donde el ETM puedes ser TiO₂.cl ó TiO₂.cl/ TiO₂.ml.

3.7.1 Síntesis y depósito de CH₃NH₃PbI₃

La síntesis y depósito de la película absorbidora de CH₃NH₃PbI₃ se realizó dentro de una cámara de guantes llena de N₂ como atmósfera inerte. La solución precursora de la perovskita se elaboró mediante la adición de 578 mg de yoduro de plomo (PbI₂ Sigma-Aldrich), 200 mg de yoduro de metilamonio (CH₃NH₃I, MAI Solaronix) a una mezcla de solventes compuesta por 700 µL de N,N-dimetilformamida (DMF de Sigma-Aldrich) y 300 µL de dimetilsulfóxido (DMSO de Sigma-Aldrich), dejando en agitación la solución toda una noche. Posteriormente el depósito de la película de CH₃NH₃PbI₃ se realiza por el método de spin coating depositando 80 µL de la solución precursora sobre los sustratos con las películas de FTO/ETM a 2000 rpm durante 60 s. Por ultimo las muestras se colocan en una parrilla a 100 °C durante 15 min para coadyuvar a la cristalización de la perovskita y la evaporación de los solventes.

3.7.2 Síntesis y depósito de Sb₂S₃

La síntesis y depósito de la película absorbidora de Sb₂S₃ también se realizó en una cámara de guantes en presencia de N₂. Se utilizaron las soluciones precursoras 1M de SbCl₃ (de Sigma-Aldrich) y 1.8M de tiourea (de Fermont) en 1 mL DMF (Sigma-Aldrich). La capa de Sb₂S₃ se depositó a una velocidad angular de 2000 rpm por 1 min. Las películas fueron calcinadas a 300 °C durante 2 minutos en una parrilla.

3.8 Caracterización de películas delgadas de P3HT:NiO_x(f).

A las películas delgadas de P3HT y de los nanocompositos P3HT:NiO_xf, P3HT:NiO_x se les realizó la caracterización eléctrica, óptica y morfológica obteniendo la siguiente información: curva J-V, espectro de transmitancia, medición de espesores. Los equipos utilizados fueron un medidor de

corriente con fuente de voltaje Keithley, espectrofotómetro y perfilómetro respectivamente. Para realizar las mediciones eléctricas se pintaron un par de contactos (con tinta de carbono) encima de las películas para obtener un contacto óhmico

3.9 Técnicas de caracterización

3.9.1 Difracción de rayos X (XRD)

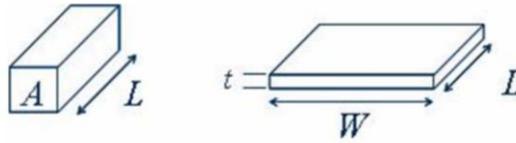
La estructura cristalina de los polvos de NiO_x y películas de nanocompositos P3HT:NiO_x se determinó por difracción de rayos X (x ray diffraction, XRD por sus siglas en inglés) en la configuración Bragg-Brentano y haz rasante, respectivamente. Las películas de los nanocompositos fueron estudiadas con haz rasante para disminuir la interferencia de los sustratos y se utilizó un ángulo de inclinación de haz rasante de $\alpha = 0.5^\circ$. Los patrones de XRD se realizaron en un difractómetro Rigaku modelo D/MAX 2200 con una radiación CuK α 1 con longitud de onda $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ entre un intervalo de 2θ de 5° a 80° a temperatura ambiente con velocidad de barrido de 2° min^{-1} y un tamaño de paso de 0.02° . El voltaje del tubo del equipo Rigaku es de 40kV con una corriente de 40 mA.

3.9.2 Resistividad eléctrica

Se realizaron mediciones de resistividad de películas de los nanocompositos de P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf mediante la técnica de dos puntas. Fueron utilizados la fuente de voltaje programable Keithley 230 y el multímetro Keithley 619 para aplicar un potencial y medir la corriente generada, respectivamente, a través de un par contactos eléctricos colocados encima de las películas. Con dichos instrumentos se obtuvieron gráficas de corriente contra voltaje de las películas de los nanocompositos. Todas estas curvas tuvieron un intervalo de tensión entre -10 V y 10 V, el tamaño del paso de tensión fue de 0.1 V y la adquisición de cada punto tuvo una duración de 1 s.

3.9.2.1 Medición de la resistividad en películas delgadas

La resistividad y la conductividad están dadas por la ecuación (3.3), donde ρ ($\Omega \cdot m$) es la resistividad eléctrica, σ (Scm^{-1}) es la conductividad, R (Ω) es la resistencia eléctrica, A (m^2) es la sección transversal perpendicular al flujo de portadores de carga y L (m) es la longitud del conductor en dirección paralela al flujo de carga. Para el caso de las películas delgadas, la sección transversal es la que se encuentra en un plano perpendicular a la película y al contacto, y sus dimensiones son el largo del contacto (W) por el espesor de la película (t), $A = Wt$.



$$\frac{1}{\sigma} = \rho = R \frac{A}{L} \quad (3.3)$$

Figura 3.5. Esquema ilustrativo de un conductor y las dimensiones geométricas utilizadas para calcular la resistividad de ese material.

Si colocamos contactos cuadrados, es decir que su largo sea igual a la separación entre contactos entonces (como pueden verse en las figuras 3.5) $W = L$ y la ecuación (3.3) se convierte en

$$\frac{1}{\sigma} = \rho = R \frac{A}{L} = R \frac{Wt}{L} = Rt \quad (3.4)$$

En el caso de tener contactos cuadrados, la resistividad es el producto de la resistencia eléctrica por el espesor de la película.

3.9.3 Espectroscopía UV-Vis

Espectros de absorción, transmitancia de películas de nanocompositos P3HT:NiO_x sobre diversos sustratos se obtuvieron mediante el uso del espectrofotómetro Shimadzu 3101-UV/Vis en el intervalo de 250 nm a 800 nm con una velocidad de 200 nm/min.

3.9.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y espesores de las distintas capas de las ssSC de Sb₂S₃ y perovskita fueron estudiadas por medio de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (field emission scanning electron microscopy, FESEM por sus siglas en inglés) (FESEM, JSM 7800F Jeol), a través de la detección de electrones secundarios. Para el análisis cross-view, las muestras fueron seccionadas en formas rectangulares de dimensiones de 2-3 mm de ancho, 4-5 mm de largo y 2.2 mm de alto. Las muestras se adhirieron un portamuestras por medio de una tinta de carbono para favorecer la conducción eléctrica.

3.9.5 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los espectros de impedancia electroquímica (electrochemical impedance spectroscopy, EIS por sus siglas en inglés) fueron realizados en una estación de trabajo BioLogic con multi potenciostato modelo VMP-300. Diferentes potenciales DC (de 0 a 1 V con incrementos de 0.1 V) se aplicaron mediante una perturbación de potencial AC sinusoidal de 10 mV en un rango de frecuencias que van desde 1 MHz hasta 100 mHz en condiciones de obscuridad e iluminación empleando una configuración de 2 electrodos. En los casos de iluminación se utilizó una máscara de sombra para

delimitar un área activa a 0.11 cm^2 . El espectro de impedancia resultante se ajustó usando el software ZView (Scribner Associates Inc.).

3.9.6 Voltamperometría cíclica (CV)

La voltametría cíclica (cyclic voltammetry, CV por sus siglas en inglés) se realizó en una estación de trabajo BioLogic con potenciostato múltiple modelo VMP-300, una celda electroquímica convencional de tres electrodos, usando una malla de platino (Pt) como contraelectrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x depositadas sobre FTO como electrodos de trabajo. Como electrolito se utilizó una solución 0.1M de tetrabutilamonio hexafluorofosfato (BuNPF₆, Sigma-Aldrich) en acetonitrilo. El par redox ferroceno/ferricinio (Fc/Fc⁺) se utilizó como la referencia interna. Todas las mediciones de CV fueron tomadas de 0 a 1.5 V (Vs. Ag/AgCl) con velocidad de barrido de 100 mV/s.

3.9.7 Perfilometría

El espesor de las películas se estimó con el perfilómetro con stylus de Ambios Technology modelo XP-Plus 200. Los parámetros utilizados para realizar las mediciones de los espesores fueron velocidad de barrido de 0.017 mm/s, con un tipo de perfil step Up/Down, rango de medición 2.5 μm que es el adecuado para realizar mediciones entre 100-500 nm, longitud de barrido entre 0.5 y 2 mm dependiendo de la forma del escalón, dirección de escaneo hacia adelante y una fuerza en el stylus de 0.8 o 1 mg. Para realizar las mediciones se hizo un escalón en las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x removiendo una parte de la película con ayuda de un mondadientes impregnado de clorobenceno para disolver la película. Para tomar en cuenta la heterogeneidad de las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x, se realizaron al menos cuatro mediciones del espesor en distintas posiciones de las películas, reportando el promedio.

3.9.7.1 Protocolo de medición de espesores

En esta sección se describe el procedimiento que se utilizó para obtener el espesor de las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x(f). Debido a la incorporación de diferentes concentraciones de las nanopartículas de NiO_x(f) en la matriz polimérica del P3HT, la morfología de la superficie de estos nanocompositos puede volverse complicada, en particular con la agregación de concentraciones altas de NiO_x(f), ya que estas nanopartículas tienen una gran tendencia a aglomerarse. En las figuras 3.6 a) y b) se muestran los perfiles de los nanocompositos P3HT: 17% NiO_x y P3HT: 35% NiO_x, respectivamente. Dado que los perfiles de las figuras 3.6 presentan una gran irregularidad por los aglomerados de las nanopartículas de NiO_x(f) y las mediciones del espesor son importantes para calcular la conductividad y analizar los espectros de absorbancia, se decidió sustraer la contribución de estos aglomerados. Para ello se trazó la línea morada de las figuras 3.6 que representa el perfil de la película del P3HT sin los aglomerados de NiO_x(f), se pretende que esta línea tenga una rugosidad similar a la del P3HT. Para calcular el espesor de la

película de P3HT sin aglomerados, se calculó el promedio de las alturas de la línea morada de la figura 3.6, respecto a la línea de referencia que define el sustrato.

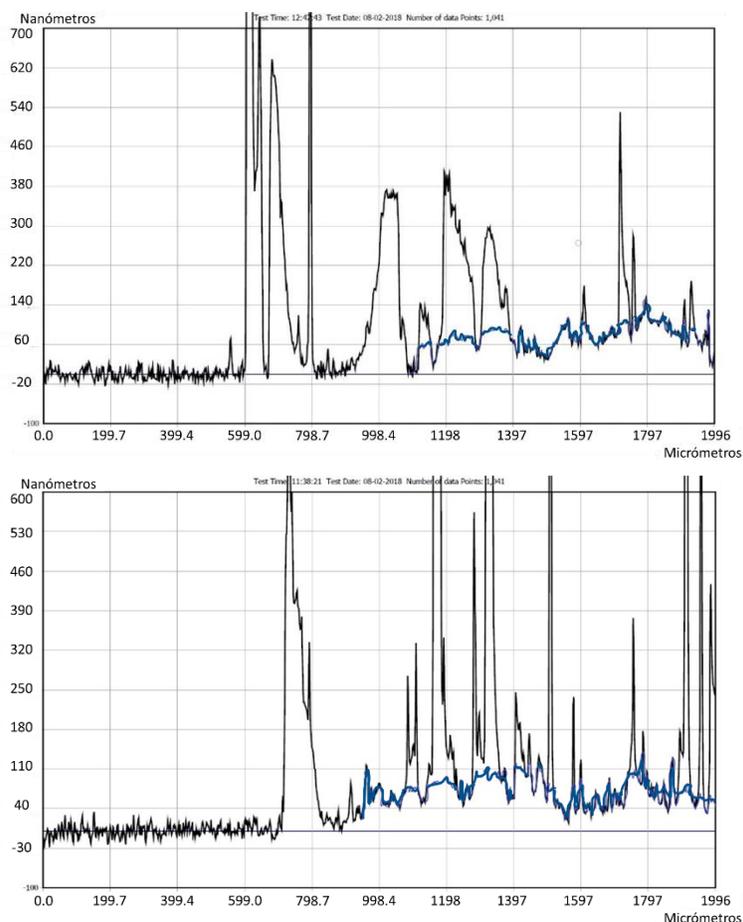


Figura 3.6. (a) Perfil de alturas de una parte de la superficie del nanocomposito P3HT: 17% NiO_x (b) Perfil de alturas de una parte de la superficie del nanocomposito P3HT: 35% NiO_x. La línea morada representa superficie de la película de P3HT.

3.9.7 Curvas J-V

Las curvas densidad de corriente contra voltaje J-V de las celdas solares fabricadas con los compositos P3HT:NiO_x como material transportador de huecos, fueron medidas en un simulador solar (Newport Oriel Sol 3A) con una densidad de potencia de 100 mW/cm² suministrada por una lámpara de Xenon equipado con un medidor digital Keithley.

3.9.8 Sonda Kelvin (SKP)

Las funciones de trabajo de la superficie de las películas de los nanocompositos fueron obtenidas al medir la diferencia de potencial de contacto entre las muestras y la punta de la sonda en un sistema de sonda kelvin (scanning kelvin probe, SKP por sus siglas en inglés), KP Technology SKP 5050. Se utilizó como sonda de referencia una punta de oro de 2 mm con función de trabajo de 5.02 eV

Capítulo 4. Caracterización de los nanocompositos P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf

En este capítulo se presenta los resultados de la caracterización del polvo de NiO_x y las películas de los dos diferentes tipos de nanocompositos (P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf) con diversas concentraciones de NiO_x

4.1 XRD de polvos de NiO_x

En la figura 4.1 pueden verse los patrones de difracción de los polvos de NiO_x calcinados a 270 °C y 400 °C. El NiO_x tiene dos polimorfismos, una fase cúbica y otra trigonal que tienen máximos de difracción prácticamente en las mismas posiciones angulares. En la figura 4.1 se presentan los planos de difracción (111), (200), (220), (311) y (222) de la fase cúbica. Observando dichos planos, es claro que estos corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras pues los índices de Miller, h,k,l, son consecuentes con las reglas de las reflexiones permitidas en las que todos los índices son pares o impares. La fase cúbica corresponde a la forma mineralógica del NiO_x (llamado bunsenita) y es la que se presenta en la naturaleza. Esta fase pertenece al grupo de espacio fm3m, tiene asignada la carta JCPDS No. 47-1049 y el parámetro de red es $a = 4.1771 \text{ \AA}$.

La fase trigonal del NiO_x tiene reflexiones en las mismas posiciones angulares que la fase cúbica. Los picos de la figura 4.1 podrían también representar las reflexiones de la fase trigonal cuyos planos de difracción son (101), (012), (110), (113), (202) y (006) en ese orden. Esta fase pertenece al grupo espacial R-3m con los parámetros de red: $a = b = 2.9552 \text{ \AA}$, $c = 7.2275 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Esta fase cristalina tiene asignada la carta JCPDS No. 44-1159.

La estructura del óxido de níquel es un ejemplo sencillo de los efectos de distorsión resultantes del empaquetamiento compacto de iones con una razón de tamaños ligeramente desfavorable. Si la estructura del NiO_x es considerada como un acumulado de capas compactas de iones níquel y oxígeno, apiladas alternadamente en la dirección [111] de la red cúbica centrada en las caras, la razón de tamaños se vuelve desfavorable por debajo de una temperatura de 200 °C (Rooksby, 1948). En conclusión, la desviación de la simetría cúbica aumenta progresivamente con la disminución de la temperatura, esto debido a una pequeña contracción a lo largo de uno de los ejes ternarios de la simetría cúbica, convirtiéndose en una celda romboedra al disminuir la temperatura (Rooksby, 1948).

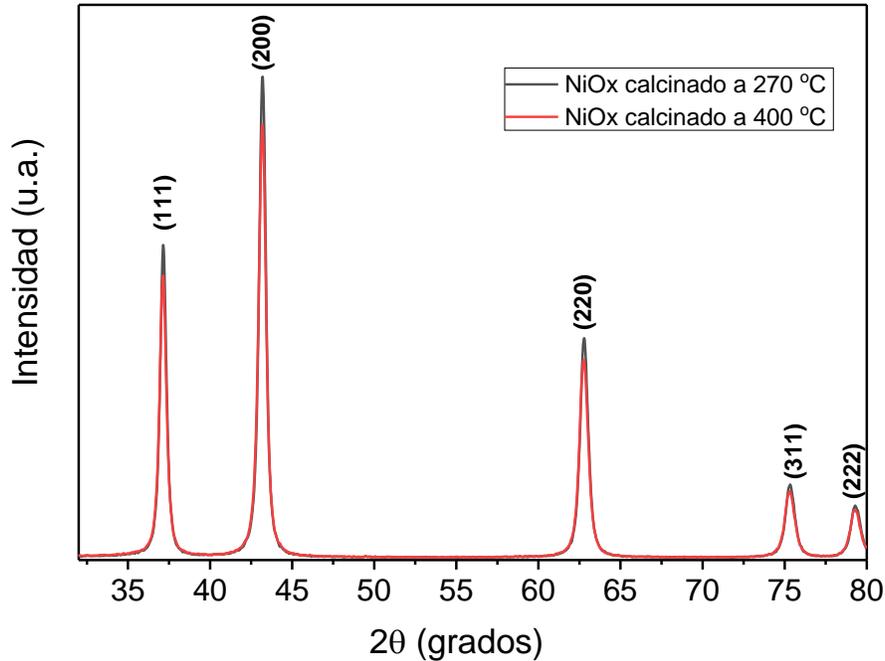


Figura 4.1. Patrones de difracción de los polvos de NiOx. Se muestran los planos de difracción correspondientes a la estructura FCC del NiOx.

De los patrones de difracción mostrados en la figura 4.1 y el análisis previo es difícil concluir que estructura cristalina presentan los polvos, incluso podría ser una combinación de fases. Usando la ecuación de Scherrer los tamaños promedio de cristal de los polvos calcinados a 270 °C y 400 °C son 18 nm y 17 nm respectivamente; podría concluirse que la temperatura de calcinación no influyó en el tamaño de cristal.

4.2 Medición de la resistividad eléctrica de los nanocompositos P3HT:NiOx y P3HT:NiOxf.

La figura 4.2 corresponde a películas de P3HT en diferentes sustratos. La película de la izquierda está depositada en un portaobjetos Corning, tiene contactos de carbono y un escalón para realizar las mediciones de la curva I vs V y perfilometría. La película de la derecha se depositó en FTO y una sección de esta está libre de la película para medir su función de trabajo con la sonda Kelvin

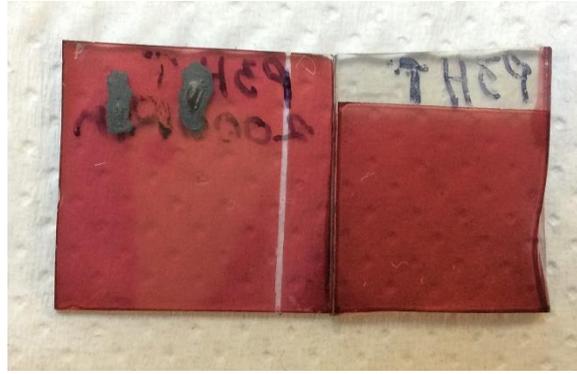


Figura 4.2. Películas de P3HT en diferentes sustratos. La película de la izquierda está depositada en un portaobjetos Corning, y la película de la derecha se depositó en FTO

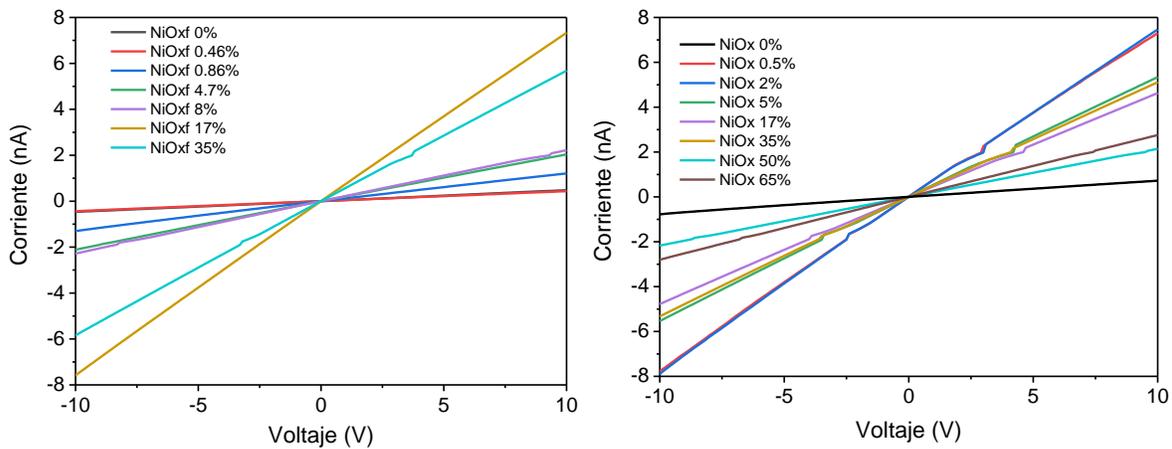


Figura 4.3. Gráficas de corriente vs voltaje de películas depositadas sobre sustratos de vidrio Corning: a) nanocompositos de P3HT con NiOx funcionalizado (NiOxf) y diferentes concentraciones de este; b) nanocompositos de P3HT con NiOx a diferentes concentraciones del óxido.

En la figura 4.3 a) y b) se muestran las rectas de corriente contra voltaje (I-V) del conjunto de nanocompositos P3HT:NiO_xf y P3HT:NiO_x respectivamente. Las etiquetas mostradas en las gráficas corresponden al porcentaje de la masa total de NiO_x(f) presente en cada nanocomposito. Como puede apreciarse todas las curvas tienen un comportamiento lineal evidenciando la existencia de un contacto óhmico entre la película y los electrodos del picoamperímetro. Se encontró que la incorporación de las nanopartículas de NiO_x(f) mejora la conductividad del P3HT. Las curvas de la figura 4.3 tienen una pendiente igual al recíproco de la resistencia eléctrica, de manera que las curvas con mayor pendiente tienen una resistencia eléctrica menor.

La tabla 4.1 presenta las resistividades promedio de los nanocompositos P3HT:NiO_xf, también se muestran los dos parámetros necesarios para conocer la resistividad; el espesor de la película y la resistencia de la misma (como se explica en la sección 3.9.2.1) obtenida de las pendientes de la figura 4.3 a). En la primera columna de la tabla 4.1 se presentan el porcentaje de NiO_xf de cada

nanocomposito, también aparece el número 1 y 2 correspondientes al número de película pues, como se mencionó en la sección experimental, se hicieron 2 películas por cada nanocomposito.

Tabla 4.1 Parámetros para calcular la conductividad de las películas de nanocompositos P3HT:NiO_xf

Película	Espesor nm	1/Resistencia Ohms ⁻¹	Resistividad Ohm*cm	Resistividad Conductividad	
				promedio Ohm*cm	Scm ⁻¹
0% 1	88.80	4.76E-11	1.87E+05	1.49E+05	6.71E-6
0% 2	81.63	7.39E-11	1.10E+05		
0.46% 1	191.78	4.33E-11	4.43E+05	3.35E+05	2.98E-6
0.46% 2	122.80	5.43E-11	2.26E+05		
0.86% 1	125.00	1.25E-10	1.00E+05	9.05E+04	1.10E-5
0.86% 2	160.00	1.98E-10	8.09E+04		
4.7% 1	151.33	2.07E-10	7.31E+04	7.56E+04	1.32E-5
4.7% 2	164.89	2.11E-10	7.81E+04		
8% 1	206.67	2.24E-10	9.24E+04	9.90E+04	1.01E-5
8% 2	237.11	2.25E-10	1.06E+05		
17% 1	508.80	7.45E-10	6.83E+04	5.58E+04	1.79E-5
17% 2	482.25	1.11E-9	4.34E+04		
36% 1	422.89	5.75E-10	7.36E+04	6.58E+04	1.52E-5
36% 2	407.50	7.03E-10	5.80E+04		

Como se aprecia en la tabla 4.1, la conductividad de las películas a base de P3HT puro es $6.71 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, la cual es comparable a los valores reportados previamente en la literatura; $4.37 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (Jung et al., 2017), $5.4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ (Guo et al., 2014), $1.56 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (Cai et al., 2014). Puede observarse que la conductividad se mejora con la incorporación de las partículas de NiO_xf. La adición de NiO_xf en diferentes concentraciones produce un incremento en la conductividad de casi un orden de magnitud y esta fenómeno es independiente de la concentración de NiO_xf, pues el valor de la conductividad de los nanocompositos P3HT:NiO_xf es muy similar con bajas y altas concentraciones de NiO_xf. Otra característica notable es la tendencia de los espesores, con el aumento del porcentaje de NiO_xf se incrementan los espesores; en la figura 4.4 se muestra el conjunto de películas de los nanocompositos P3HT:NiO_xf, puede verse como los que tienen mayor porcentaje de NiO_xf se ven más oscuros debido al espesor y la cantidad de NiO_xf. Otra conclusión del aumento de los espesores es que esa característica indica la formación certera del nanocomposito.

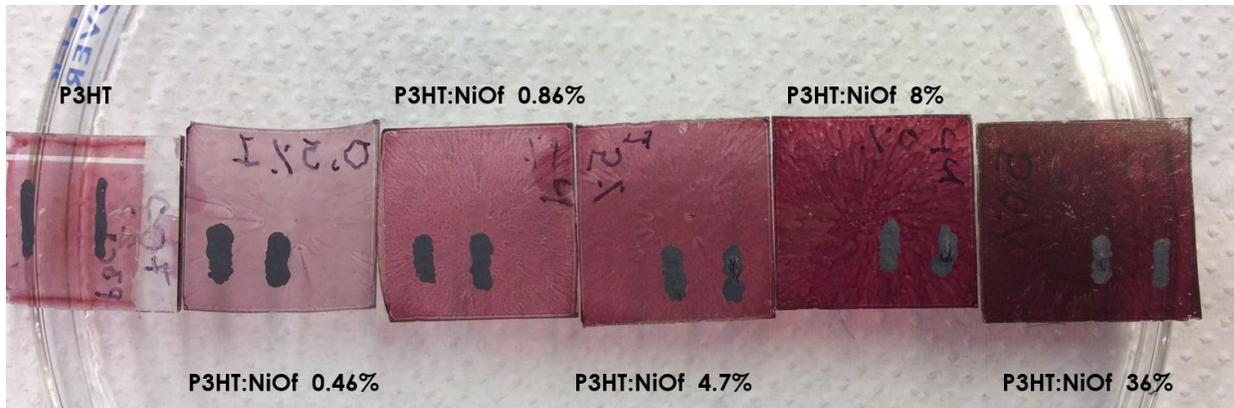


Figura 4.4. Familia de nanocompositos P3HT:NiO_xf con diferentes concentraciones de NiO_xf.

Los resultados correspondientes a los nanocompositos P3HT:NiO_x aparecen en la tabla 4.2. Al igual que la tabla 4.1, en la tabla 4.2 se muestran los espesores y recíprocos de resistencia eléctrica de las 15 películas de los 8 nanocompositos de P3HT:NiO_x.

Tabla 4.2 Parámetros para calcular la resistividad de las películas de nanocompositos P3HT:NiO_x

Película	Espesor nm	1/Resistencia Ohms ⁻¹	Resistividad Ohm*cm	Resistividad	Conductividad
				promedio Ohm*cm	Scm ⁻¹
0%				1.49E+05	6.71E-6
0.5%1	185.50	7.54E-10	2.46E+04		4.37E-5
0.5%2	199.67	9.38E-10	2.13E+04	2.29E+04	
1.96%1	167.50	7.63E-10	2.19E+04		4.10E-5
1.9%2	204.33	7.61E-10	2.68E+04	2.44E+04	
4.76%1	185.37	5.42E-10	3.42E+04		2.58E-5
4.76%2	188.83	4.38E-10	4.31E+04	3.87E+04	
17.36%1	184.50	4.69E-10	3.94E+04		2.44E-5
17.36%2	217.67	5.13E-10	4.24E+04	4.09E+04	
35.48%1	210.33	5.20E-10	4.04E+04		2.28E-5
35.48%2	217.83	4.62E-10	4.72E+04	4.38E+04	
50%1	122.50	2.15E-10	5.70E+04		1.85E-5
50%2	108.37	2.12E-10	5.11E+04	5.40E+04	
65%1	115.57	2.77E-10	4.17E+04		1.45E-5
65%2	140.82	1.46E-10	9.62E+04	6.90E+04	

Como se observa en la tabla 4.2, estos materiales también presentan una mejoría de la conductividad eléctrica debido a la incorporación del NiO_x en el P3HT. La adición de 0.5 y 2 % en

peso de NiO_x en el P3HT conlleva a un aumento de la conductividad de un orden de magnitud. Incrementos mayores al 5 % en peso de NiO_x producen una ligera disminución en la conductividad, esto puede tener su origen en el hecho de que a mayores concentraciones de NiO_x , las películas presentan aglomerados que actúan como severos defectos y probablemente restringen la conectividad eléctrica en la película, de manera que la conductividad se ve reducida de un valor de $4.10 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ a $1.45 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ cuando la concentración de NiO_x aumenta de 1.96 a 65 % en peso. Los espesores de las 10 películas son similares, los valores obtenidos tienen menor dispersión que el caso de NiO_{xf} . La figura 4.5 es una fotografía del conjunto de nanocompositos de P3HT: NiO_x con diferentes cantidades de NiO_x . Puede apreciarse que las películas son más similares entre sí que las películas de los nanocompositos P3HT: NiO_{xf} .

Es notorio que la funcionalización del NiO_x hace una crucial diferencia en las mezclas de este óxido con el P3HT. Las películas de P3HT: NiO_x son una mezcla con una mejor conductividad que la del P3HT: NiO_{xf} .

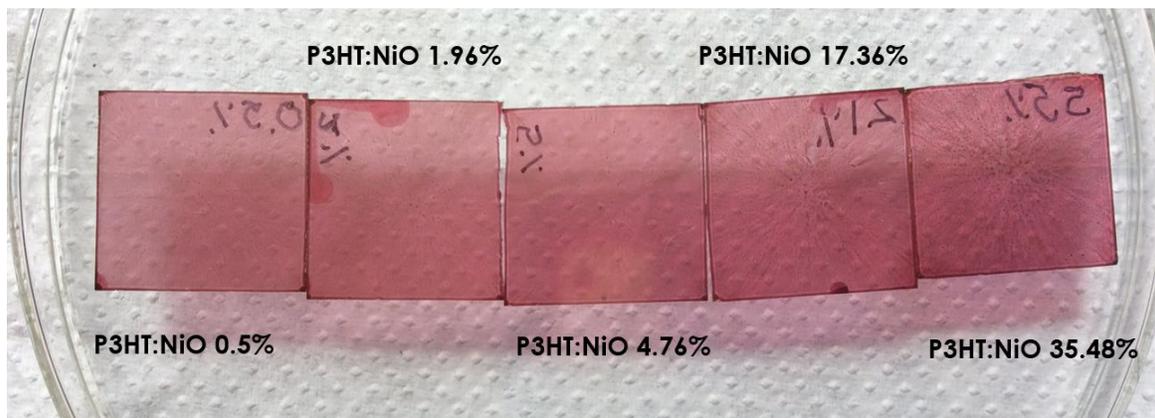


Figura 4.5. Familia de nanocompositos P3HT: NiO_x con diferentes concentraciones de NiO_x .

En la figuras 4.6 y 4.7 se muestran fotografías tomadas con el perfilómetro de las películas de los nanocompositos P3HT: NiO_{xf} y P3HT: NiO_x respectivamente. Puede apreciarse una gran diferencia entre dichos nanocompositos. Las películas de P3HT: NiO_{xf} presentan cambios en los espesores de las películas, incluso se aprecia la aparición de colores indicando, posiblemente, que el polímero está dopándose con el NiO_{xf} . Todas las películas de P3HT: NiO_x son similares, son películas de P3HT con partículas de NiO_x dispersas por todas las películas.

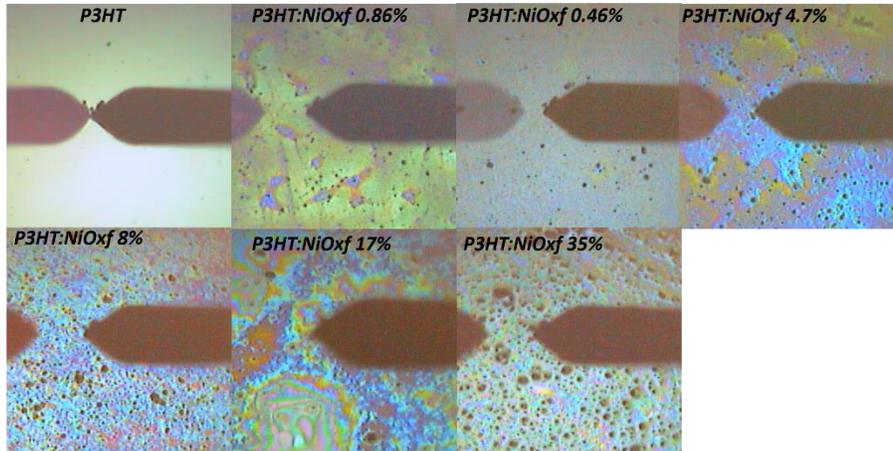


Figura 4.6. Imágenes de microscopio óptico de la familia de nanocompositos P3HT: NiOxf

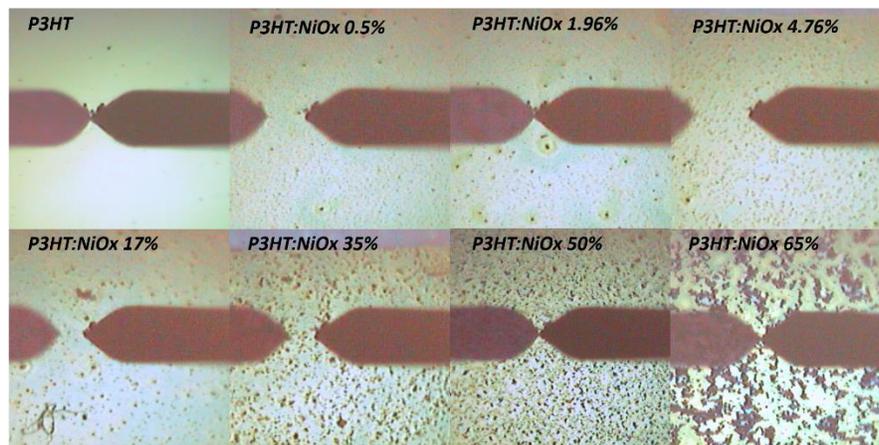


Figura 4.7. Imágenes de microscopio óptico de la familia de nanocompositos P3HT: NiOx

Para sintetizar los resultados previos, en la figura 4.8 se presenta una gráfica con los valores de la conductividad de los dos tipos de materiales compuestos, P3HT:NiOxf y P3HT:NiOx, en función de la cantidad de NiOx(f). Las dos series de datos tienen el mismo punto de partida, 0% de NiOx, que como ya se mencionó, es el valor de conductividad mínimo para las dos familias de nanocompositos. El conjunto de puntos de la mezcla P3HT:NiOxf muestran que la conductividad de los nanocompositos presenta un valor máximo alrededor del punto correspondiente a 17 % de NiOxf. Los puntos relativos a la mezcla P3HT:NiOx tienen un comportamiento similar, la conductividad exhibe un máximo en el punto con la concentración de 0.5 % de NiOx, y a concentraciones mayores de NiOx, la conductividad continua disminuyendo. En ambos materiales la conductividad disminuye con la presencia de NiOx en exceso dentro de la matriz polimérica de P3HT. Para poder garantizar el comportamiento previamente descrito es necesario verificar la reproducibilidad de este experimento y preparar otras películas con mayor porcentaje de NiOx.

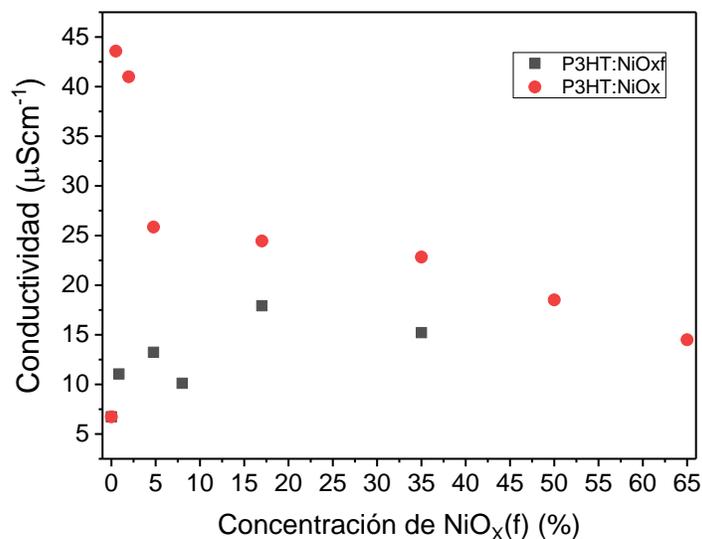


Figura 4.8 Gráfica de conductividad de las dos familias de nanocompositos P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf en función de la concentración de NiO_x

De las dos familias de nanocompositos mostradas en las figuras 4.4 y 4.5, se concluyó que el agente funcionalizante no mejora sustancialmente la conductividad del P3HT, pero se decidió utilizar nanocompositos que presentaran las características más destacables dependiendo de criterios específicos que a continuación se exponen.

Recordando que uno de los objetivos de utilizar los nanocompositos P3HT:NiO_xf y P3HT:NiO_x en celdas solares de perovskita era reemplazar al P3HT como HTM, se decidió utilizar los nanocompositos con mayor cantidad de NiO_x. Eso requirió el depósito de una película delgada de nanocomposito encima de la capa de perovskita, evitando utilizar solventes polares que pusieran en riesgo la integridad de la capa de este semiconductor y de esta manera conservar la arquitectura convencional de las PSC.

Por otro lado, observando la figura 4.8 se aprecia que hay algunos nanocompositos de la familia P3HT:NiO_x con baja concentración de NiO_x que exhiben los mejores resultados de conductividad. Con el afán de emplear estos materiales, se decidió fabricar celdas solares de Sb₂S₃ con estos, ya que este absorbedor es fácil de sintetizar y depositar y no tiene los inconvenientes de degradación de la perovskita.

La caracterización que a continuación se presenta está dividida en nanocompositos con baja y alta concentración de NiO_x.

4.3 Caracterización óptica y estructural de nanocompositos P3HT:NiO_x(f) con alta concentración de NiO_x(f)

4.3.1 Espectroscopía UV-Vis

Se obtuvieron espectros de absorción óptica de los siguientes nanocompositos depositados sobre FTO: P3HT, P3HT:17%NiO_x, P3HT:35%NiO_x, P3HT:65%NiO_x, P3HT:17%NiO_xf, y P3HT:30%NiO_xf. Cabe mencionar que estas películas de nanocompositos son diferentes a los mostrados en las figuras 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7 pues esos fueron depositados en un sustrato de vidrio. Como se mencionó previamente, se decidió estudiar a detalle los nanocompositos con estas concentraciones pues son elementos representativos de la familia y contienen los elementos con la mayor cantidad de NiO_x(f).

En la figura 4.9 a) y b) se muestran los espectros de absorbancia de las familias de nanocompositos P3HT:NiO_xf y P3HT:NiO_x respectivamente. El espectro de absorción del P3HT puro presenta dos picos a 515 nm y 555 nm y una estructura similar a un hombro en 600 nm que es atribuida a una alta cristalización u ordenamiento de las cadenas conjugadas del P3HT. Estas bandas de absorción pueden ser asignadas a las transiciones $\pi-\pi^*$ de las cadenas conjugadas en el P3HT (Alam et al., 2015). Para ambas familias de nanocompositos se aprecia, en la región del visible, que la absorción disminuye a medida que la cantidad de NiO_x aumenta, esto posiblemente es debido a que las películas de esos nanocompositos tienen diferentes espesores.

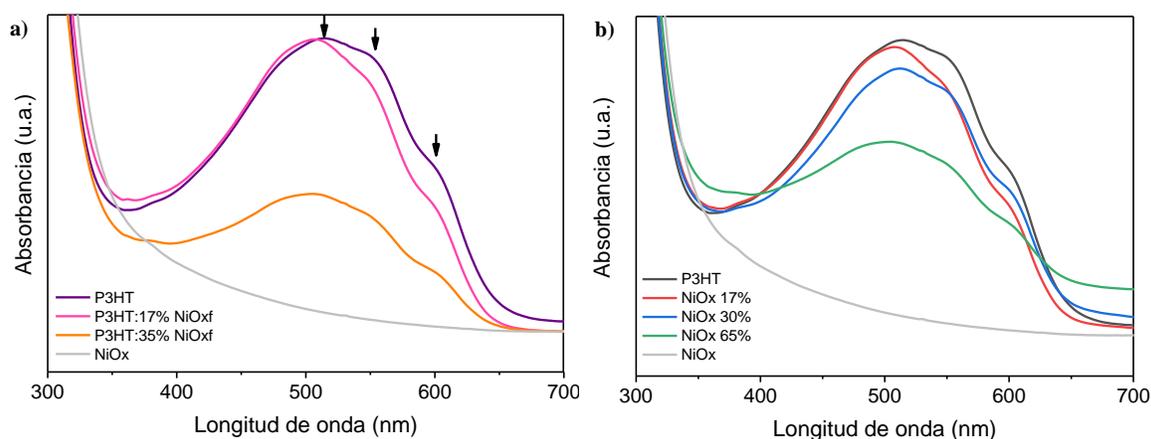


Figura 4.9. Gráficas de los espectros de absorción de los nanocompositos con diferentes concentraciones de NiO_x a) P3HT:NiO_xf, también están señalados los picos característicos del P3HT en 515, 555 y 605 nm, estos dos últimos corresponden a la absorción vibrónica de la longitud de conjugación y a la transición intercadena del P3HT (Cai et al., 2015), respectivamente b) P3HT:NiO_x.

Cabe señalar que debido al método de depósito de las películas de los nanocompositos y a la presencia de las partículas de NiO_x con diferentes concentraciones, el espesor de dichas películas puede no ser el mismo para todas, de manera que, para poder realizar comparaciones objetivas, el espectro de absorción de los diferentes nanocompositos fue dividido por el espesor de la película.

En las figuras 4.10 a) y b) se muestran las gráficas de la absorbancia dividida por el espesor de las dos familias de nanocompositos, P3HT:NiO_xf y P3HT:NiO_x con diversas concentraciones de NiO_x respectivamente. Cabe aclarar que la determinación de espesores fue problemática dados los perfiles de la Figura 3.6.

En las figuras 4.10 a) y b) se observa que las películas de los nanocompositos tienen mayor intensidad que la película del P3HT puro, este fenómeno puede tener su origen en el hecho de que las películas de los nanocompositos tienen incorporadas partículas de NiO_x, en diferentes proporciones, que pueden dispersar la luz indicando un virtual aumento de la absorbancia. Analizando la figura 4.10 a), correspondiente a la familia de nanocompositos P3HT:NiO_xf, es notorio que existe una relación directa entre la concentración de NiO_x y la intensidad del espectro. Las curvas de la figura 4.10 b), relacionadas con la familia de nanocompositos P3HT:NiO_x, presentan mayor intensidad que la del P3HT puro, en este caso no se aprecia una tendencia entre la concentración de NiO_x y la intensidad de las curvas, sin embargo la curva relacionada a la película del nanocomposito P3HT:65% NiO_x, que tiene la mayor concentración de NiO_x, es la que podría dispersar más luz

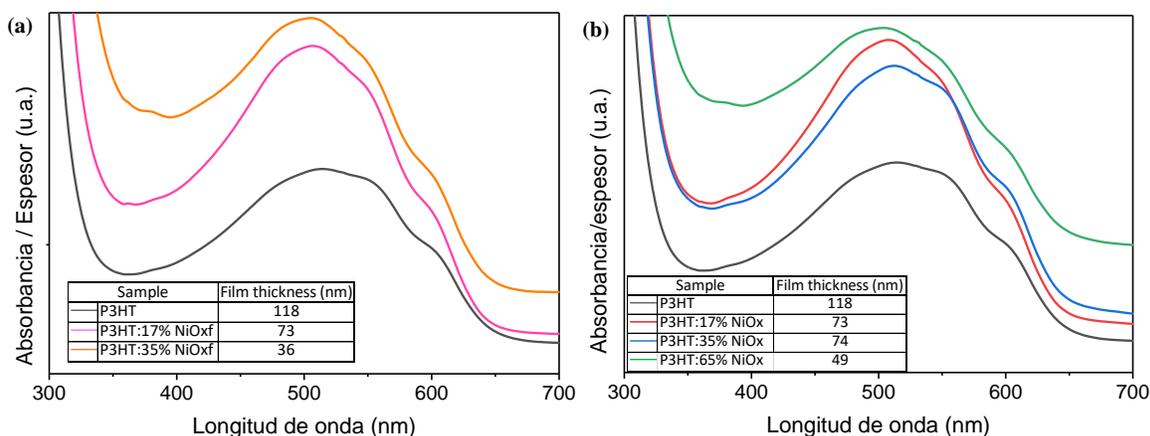


Figura 4.10. Gráficas de absorbancia dividida por el espesor de las películas de los nanocompositos a) P3HT:NiO_xf y b) P3HT:NiO_x. También se muestra el espesor de las películas de los respectivos nanocompositos.

Como ya se mencionó, tres picos se observan en el espectro de absorción UV-visible, el pico de 555 nm pertenece a la absorción vibrónica de las longitudes de conjugación, resultado del apilamiento ordenado de las cadenas conjugadas del P3HT (Cai et al., 2015). El pico a 605 nm es el resultado de la transición inter-cadena del P3HT y su intensidad está correlacionada con el grado de ordenamiento inter-cadena (Li et al., 2008), a mayor ordenamiento cristalino, mayor intensidad de este pico. En las figuras 4.11 a) y b) se presentan los espectros de absorbancia de las dos familias de nanocompositos, P3HT:NiO_xf y P3HT:NiO_x respectivamente, normalizados en el pico de 515 nm para ver claramente la evolución de los otros picos. En ambas figuras se observa que los picos de los nanocompositos P3HT:NiO_x(f) de 555 y 605 nm tienen menor intensidad que los

correspondientes al P3HT puro, a excepción del nanocomposito P3HT:65% NiO_x, indicando una posible disminución de la cristalinidad del P3HT de estos nanocompositos.

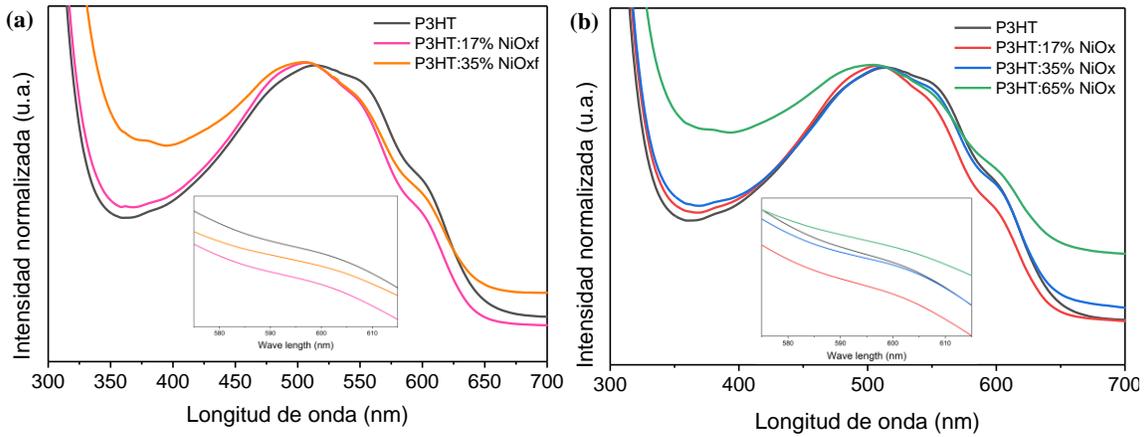


Figura 4.11. Gráficas de absorbancia normalizada en el pico de 515 nm del P3HT. También se muestra un acercamiento al pico de 605 nm del P3HT a) P3HT:NiO_x y b) P3HT:NiO_x.

El nanocomposito P3HT:65% NiO_x presenta el pico de 605 nm y absorción (por encima de este pico) mayor que la del P3HT puro, esto es debido a que la cantidad relativa de NiO_x es muy grande y las nanopartículas de este óxido ya no logran integrarse adecuadamente en el polímero, de manera que empiezan a aglomerarse y al interactuar con la luz, ésta se dispersa incrementando en el espectrofotómetro la cantidad de luz no transmitida (y aparentemente absorbida) por los nanocompositos. En las figuras 4.11 a) y b) se nota que los nanocompositos con mayor concentración de NiO_x presentan mayor absorción por encima de los 640 nm, región donde el P3HT no absorbe, confirmando que la presencia de los aglomerados de NiO_x dispersan la luz.

La energía de la banda prohibida de los nanocompositos P3HT:NiO_x(f), la cual está asociada con la transición electrónica del HOMO al LUMO entre los orbitales moleculares π - π^* fue estimada usando el modelo Tauc que a continuación se describe brevemente. Generalmente, el coeficiente de absorción (α) está relacionado con la energía del fotón ($h\nu$) mediante la conocida ecuación (Hassanien & Akl., 2015):

$$\alpha = \frac{\beta}{h\nu} (h\nu - E_g)^n \quad (4.1)$$

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = \beta (h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

Donde β es una constante denominada band tailing parameter y n es una potencia relativa al modo de transición. Para transiciones directas permitidas y directas prohibidas, n toma los valores de $1/2$ y $3/2$ respectivamente. Cuando las transiciones son indirectas permitidas e indirectas prohibidas, n será 2 y 3 respectivamente. En el presente estudio, el valor de n , para el P3HT, es $1/2$ para las transiciones directas permitidas (Sharma et al., 2017) de manera que:

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(h\nu - E_g) \quad (4.3)$$

Por lo tanto, graficando $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía del fotón ($h\nu$), se obtendrá una línea recta en una cierta región. La extrapolación de esta línea recta interceptará el eje ($h\nu$) para dar el valor óptico de la energía de la banda prohibida directa (E_g). Las figuras 4.12 a) y b) muestran el comportamiento de esta banda prohibida óptica de los nanocompositos P3HT:NiO_xf y P3HT:NiO_x respectivamente.

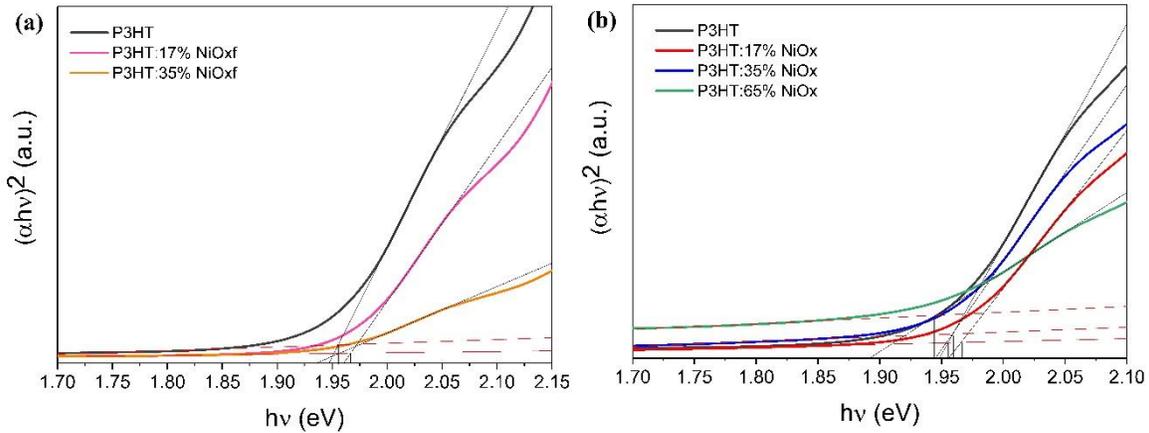


Figura 4.12. Gráficas Tauc de las familias de nanocompositos a) P3HT:NiO_xf y b) P3HT:NiO_x

Se encontró que la energía de la banda prohibida óptica de la película delgada del P3HT puro es de 1.96 eV, que es muy cercano a los valores reportados en la literatura (Hussein et al., 2015; Sharma et al., 2017) y para el resto de los nanocompositos P3HT:NiO_x(f), con diferentes concentraciones de NiO_x(f), el cambio de la energía de la banda prohibida, respecto al del P3HT, es intrascendente como puede notarse en la tabla 4.3. Los valores de la energía de la banda prohibida dependen en general de la estructura cristalina de las películas, y del ordenamiento y distribución de los átomos en la red cristalina, también es afectado por la regularidad cristalina (Hussein et al., 2015). De las gráficas 4.12 a) y b) y los valores de la energía de la banda prohibida de los diferentes nanocompositos P3HT:NiO_x(f) reportados en la tabla 4.3, se puede suponer que la estructura y regularidad del P3HT no se modifica debido a la presencia de diferentes cantidades de nanopartículas de NiO_x(f) inmersas en la matriz polimérica.

Tabla 4.3 Valores de la energía de la banda prohibida óptica de las dos familias de nanocompositos

Muestra	E _g (eV)
P3HT	1.955
P3HT:NiO 17%	1.965
P3HT:NiO 30%	1.959
P3HT:NiO 65%	1.945
P3HT:NiOf 17%	1.973
P3HT:NiOf 30%	1.956
NiO _x	3.642

4.3.2 XRD

Las propiedades estructurales de los nanocompositos P3HT:NiO_x(f) se estudiaron mediante la técnica de XRD. Las figuras 4.13 a) y b) muestra los patrones de difracción de algunos nanocompositos P3HT:NiO_x(f) cercanos al pico principal de difracción del P3HT que se encuentra próximo a $2\theta = 5.1^\circ$. Este pico corresponde a la reflexión del plano cristalográfico (100) que es atribuido a la orientación denominada “*edge-on*” de la estructura lamelar del P3HT, lo cual sugiere cierta cristalinidad. Esta configuración corresponde al apilamiento π - π de los anillos del polímero conjugado y al hecho de que la cadena lateral del P3HT es perpendicular al sustrato (Kadem et al., 2018), como puede apreciarse en el inserto de la figura 4.13 (a).

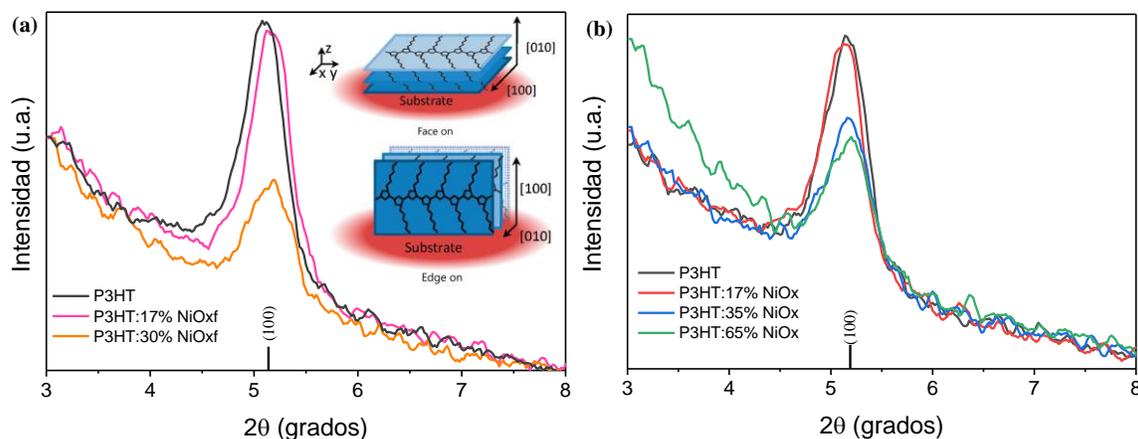


Figura 4.13. (a) Patrones de difracción de las películas de algunos nanocompositos P3HT:NiO_xf cercanos a la reflexión (100) característica del P3HT. También muestran dos de las principales orientaciones cristalinicas del P3HT en películas delgadas, tomada de Collins et al., 2010. (b) Patrones de difracción de los nanocompositos P3HT:NiO_x cercanos a la reflexión característica del P3HT.

En la tabla 4.4 se presentan los parámetros estructurales del pico característico del P3HT, correspondientes a los nanocompositos de las figuras 4.13 (a) y (b). Puede notarse un ligero aumento en la posición angular del pico de las películas que tienen diferentes concentraciones de NiO_x(f), respecto al P3HT puro, resultando en una leve disminución de la distancia entre los planos (100) de las películas de los nanocompositos. En la tabla 4.4 también se reporta el FWHM del pico

correspondiente al plano (100) de las distintas muestras; para los nanocompositos P3HT:NiO_xf, es notoria una pequeña disminución de este parámetro indicando un tamaño de partícula un poco mayor que la del P3HT puro. Para los nanocompositos P3HT:NiO_x ocurre el fenómeno opuesto, el FWHM es más grande que el del P3HT puro sugiriendo una disminución del tamaño de partícula. Dado que el espesor de las películas de los nanocompositos de la figura 4.14 y la tabla 4.4 no son similares, no es posible hacer conclusiones respecto al cambio de la cristalinidad del P3HT, analizando la altura de los picos de difracción (100) de los diversos nanocompositos.

Tabla 4.4. Parámetros de XRD del pico principal del P3HT para algunos nanocompositos P3HT:NiO_x(f)

Muestra	2-Theta	d(Å)	FWHM
P3HT	5.08	17.3798	0.430
P3HT:17% NiO _x f	5.12	17.2428	0.421
P3HT:35% NiO _x f	5.18	17.0432	0.408
P3HT:17% NiO _x	5.12	17.2442	0.466
P3HT:35% NiO _x	5.161	17.1102	0.464
P3HT:65% NiO _x	5.20	16.9793	0.445

4.3.3 Sonda Kelvin (SKP)

Con la finalidad de medir la función de trabajo de la superficie de los diferentes nanocompositos se hicieron mediciones del potencial diferencial de contacto (contact potential difference, CPD por sus siglas en inglés) con el sistema de la sonda kelvin. Los resultados de la función de trabajo fueron utilizados para elaborar la tabla 4.5 con información de los niveles de Fermi de las dos familias de nanocompositos P3HT:NiO_x(f). Una tendencia puede observarse, al aumentar la cantidad de NiO_x(f), en ambos tipos de nanocompositos (P3HT:NiO_x y P3HT:NiO_xf) el valor del nivel de fermi se va haciendo energéticamente más negativo, este desplazamiento del nivel de energía puede deberse a un posible dopado tipo p del polímero por parte de las nanopartículas inorgánicas de NiO_x.

Tabla 4.5. Niveles Fermi, HOMO y LUMO de algunos nanocompositos P3HT:NiO_x(f)

Muestra	Nivel de Fermi (eV)
P3HT	-4.77
P3HT: 17% NiO _x	-4.99
P3HT: 35% NiO _x	-5.01
P3HT: 65% NiO _x	-5.04
P3HT: 17% NiO _x f	-5.05
P3HT: 35% NiO _x f	-5.07

4.4 Caracterización óptica y estructural de nanocompositos P3HT:NiO_x con baja concentración de NiO_x

Para esta parte se depositaron sobre vidrio, FTO e ITO un nuevo conjunto de películas de nanocompositos P3HT:NiO_x, con baja concentración de NiO_x. El depósito se realizó dentro de una cámara de guantes con atmósfera inerte, a las cuales se les aplicaron las técnicas de caracterización que se exponen en las siguientes secciones. Las películas de los nanocompositos tienen las siguientes concentraciones: P3HT:0.5%NiO_x, P3HT:2%NiO_x, P3HT:5%NiO_x y P3HT puro.

4.4.1 Espectroscopía UV-Vis

La figura 4.14 muestra la variación de los espectros de absorbancia tras la incorporación de NiO_x en películas delgadas de P3HT. Aquí es importante tener en cuenta que el patrón de XRD del polvo de nanopartículas sintetizadas revela picos de difracción característicos de la estructura cúbica de NiO_x con un tamaño medio cristalino de aprox. 20 nm (Figura 4.1). Todos los espectros UV-Vis muestran los picos de absorción correspondientes de P3HT a 515, 555 y 600 nm en el rango de longitud de onda de 400-700 nm. Los espectros de las figuras 4.14 se normalizaron usando el pico a 515 nm para una comparación conveniente de otros picos. A medida que aumenta la concentración de NiO_x en la película delgada P3HT, es posible observar una ligera mejora en la intensidad de los picos de absorción vibrónica a 540 y 605 nm, lo que indica una contribución mejorada tanto del grado de orden del P3HT como de las interacciones π - π inter-cadena, figura 4.14 b) (Brown et al., 2003). Este fenómeno es similar a los reportados previamente para nanocompositos basados en P3HT con Au (Wang et al., 2015) y nanotubos de carbono (Cai et al., 2015)

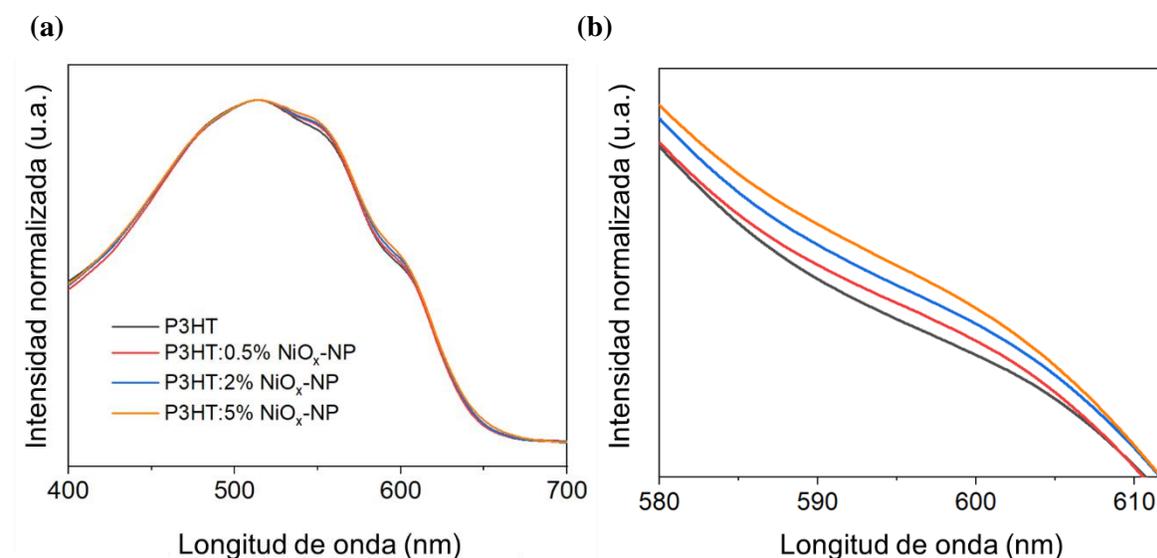


Figura 4.14. (a) Espectro de absorción UV-Vis normalizado y (b) acercamiento al pico de 600 nm del espectro de absorción de P3HT y de las películas delgadas de los nanocompositos P3HT:NiO

En la figura 4.15 se presentan las gráficas Tauc correspondientes a los espectros de absorción de los nanocompositos P3HT:NiO_x. La energía de la banda prohibida óptica se determinó interpolando una línea recta, de la parte lineal de la curva, con el eje horizontal. Los resultados se presentan en la sección 4.4.3.

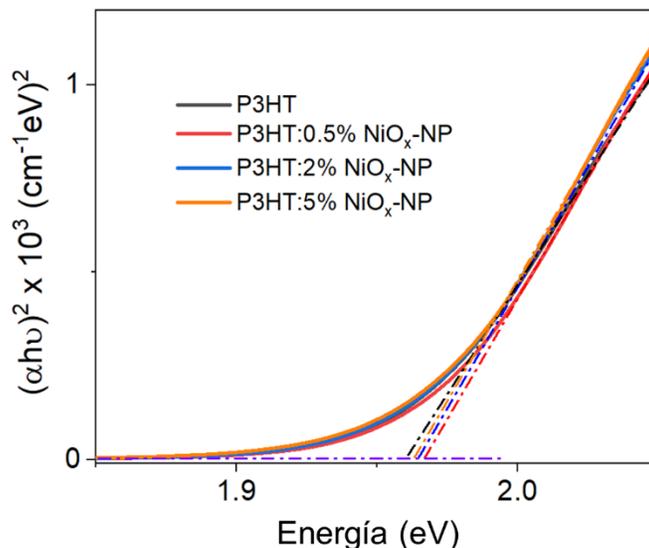


Figura 4.15. Gráfica Tauc de las películas del P3HT puro y los nanocompositos P3HT:NiO_x.

4.4.2 XRD

La técnica de XRD por haz rasante también se implementó para investigar los resultados previos. Como se puede ver en la figura 4.16, el patrón de rayos X de la película P3HT presenta su pico principal a $2\theta = 5.42^\circ$ correspondiente al plano (100) del P3HT. Después de la adición de NiO_x al P3HT, el pico de difracción correspondiente al plano de difracción (100) aumenta su intensidad mientras que el pico cambia de 5.42° a 5.2° . Estos efectos sugieren una cristalinidad mejorada en las películas de nanocompositos por interacción entre P3HT y NiO_x, así como un aumento en el espaciamiento interlamina debido a la incorporación de las nanopartículas de NiO_x en el espacio inter-cadena. Este resultado es consistente con la mejora observada en los espectros UV-vis, como se muestra en la figura 4.14 (b).

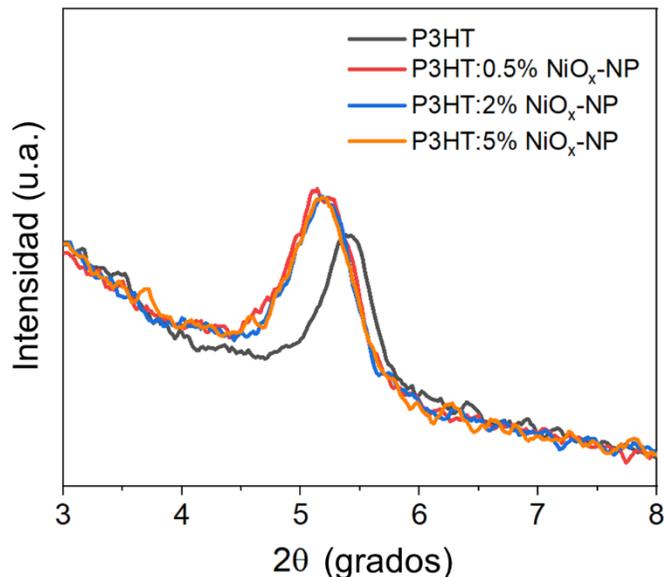


Figura 4.16. Patrones de XRD por haz rasante de las películas de P3HT puro y los nanocompositos P3HT:NiO_x con diferentes concentraciones de NiO_x.

4.4.3 Diagrama de energía de nanocompositos P3HT:NiO_x

Los resultados de las mediciones ópticas y la función de trabajo se requieren para construir el diagrama de niveles de energía de los nanocompositos P3HT:NiO_x. El valor del nivel HOMO se obtuvo mediante la técnica voltamperometría cíclica, mientras que el LUMO se obtuvo sumando el valor de la energía de la banda prohibida al valor del HOMO obtenido electroquímicamente.

La Figura 4.17 representa los voltamperogramas cíclicos obtenidos usando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1M como electrolítico de soporte y ferroceno / ferrocenio ($Fc / Fc +$) como estándar, con un potencial onset de oxidación dado por $E_{Fc / Fc +}^{onset} = 0,46 V$ frente a electrodo $Ag / AgCl$. El nivel del HOMO fue calculado por $E_{HOMO} = -q (E_{ox}^{onset} - 0.46 V) - 4.8 V$, donde q es la carga elemental, $-4.8 V$ es el nivel de energía de $Fc / Fc +$ con respecto al nivel de vacío, y E_{ox}^{onset} es el potencial onset de las diferentes películas determinado a partir del primer potencial de oxidación, como se muestra en la Figura 4.17.

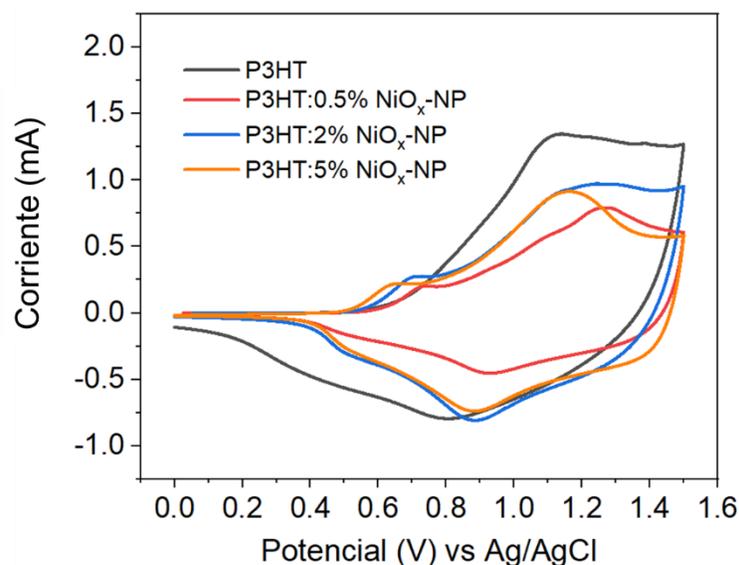


Figura 4.17. Voltamperograma cíclico de las películas delgadas del P3HT puro y los nanocompositos P3HT:NiO_x con diferentes concentración de NiO_x depositado en FTO con una velocidad de lectura de 100 mV/s

Los resultados se resumen en la Tabla 4.6. El HOMO de 5,01 eV para la película delgada de P3HT puro concuerda bien con los valores cercanos a 5 eV informados en la literatura (Solomeshch, et al., 2009). Se observa que el nivel de energía HOMO de las películas P3HT:NiO_x cambia gradualmente a valores de energía más bajos (E_{ox}^{onset} inferior) al aumentar la cantidad de NiO_x. Por lo tanto, el nivel de energía HOMO más positivo observado puede ser probablemente causado por la interacción directa de NiO_x-NP con las cadenas de polímero confirmado por el análisis de absorción, que afecta a las propiedades inter-cadena del P3HT. Además, el nivel de energía LUMO se determinó con banda prohibida óptica obtenido del método de trazado Tauc y el nivel HOMO, que también se desplazó a valores de energía más positivos que se enumeran en la Tabla 4.6. Por lo tanto, los niveles de energía HOMO y LUMO de P3HT puede modificarse incorporando diferentes contenidos de NiO_x en el espacio inter-cadena del polímero.

Con la intención de completar la estructura electrónica de las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x, la técnica de la sonda Kelvin fue implementada para determinar su función de trabajo (work function, WF por sus siglas en inglés). En esta técnica se usa una punta de oro para crear un capacitor de placas paralelas entre la punta y la muestra y se mide el CPD, relativo a este arreglo, usando la función de trabajo del oro, 5.02 eV. La función de trabajo de los diferentes nanocompositos P3HT:NiO_x se calcula mediante esta ecuación: $WF_{sample} = 5.02 \text{ eV} - qCPD$, los diferentes valores promedio se muestra en la tabla 4.6 y en la figura 4.18. El nivel de fermi del P3HT puro está 0.28 eV por encima del límite de su banda de valencia lo cual concuerda con mediciones anteriores (Davis et al., 2010). Los valores de las funciones de trabajo, de los diferentes nanocompositos, presentan un desplazamiento en energía hacia abajo, haciéndose más negativos, al incorporarse NiO_x, este fenómeno es opuesto al desplazamiento hacia arriba de los valores de energía del HOMO. Este comportamiento indica un posible efecto de dopado tipo p en los

nanocomposito P3HT:NiO_x por parte del NiO_x. Con todos estos resultados se obtiene el diagrama de la Figura 4.18.

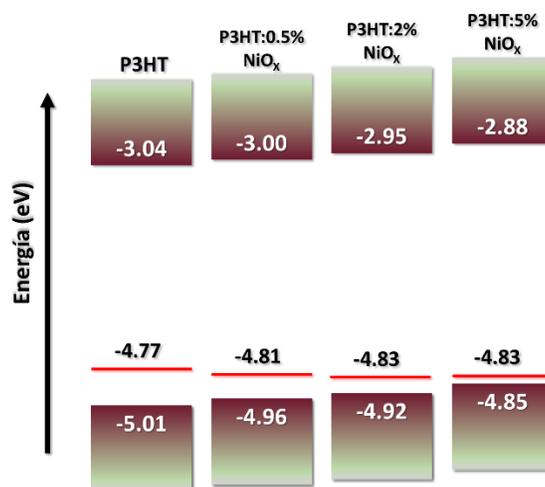


Figura 4.18. Diagrama energético con los niveles de Fermi de los nanocompositos P3HT:NiO_x con baja concentración de NiO_x. También se muestran los valores del HOMO y LUMO de estos materiales.

4.4.4 Propiedades de transporte de los nanocompositos P3HT:NiO_x

Las propiedades de transporte de carga de las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x se investigaron para verificar su potencial como HTM. En primer lugar, las conductividades eléctricas se midieron en condiciones ambientales mediante un método eléctrico de dos contactos usando una configuración de dispositivo de ITO / P3HT (o P3HT: NiO_x) / Ag. Cabe mencionar que estos resultados de conductividad son diferentes a los presentados en la sección 4.2 ya que, como se mencionó previamente, estas películas de nanocompositos P3HT:NiO_x fueron depositados en una atmósfera inerte. Las gráficas correspondientes de corriente-voltaje (I-V) del diodo y los resultados detallados se presentan en la figura 4.19 y la tabla 4.6, respectivamente. De acuerdo con la Figura 4.19, la muestras puras de P3HT muestra una resistencia mayor que los nanocompositos P3HT:NiO_x. Tras la incorporación de 0.5% de NiO_x en el P3HT, la conductividad se ve significativamente mejorada en un orden de magnitud en comparación con la de P3HT, aproximadamente $1.38 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ y $1.83 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, respectivamente.

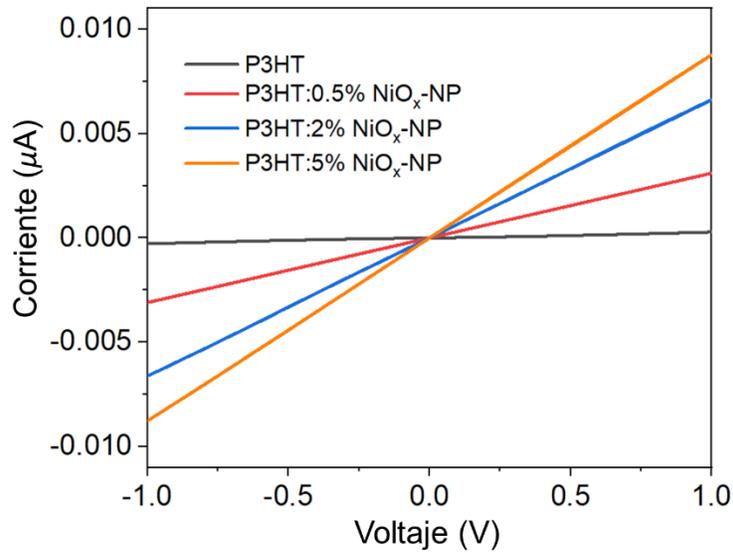


Figura 4.19. Curvas características de I-V en condiciones de obscuridad de las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x depositadas en atmósfera inerte.

La movilidad de huecos se calculó por el modelo de corriente limitada por carga espacial (space charge limited current, SCLC por sus siglas en inglés) (Kirchartz, 2013). Se fabricaron dispositivos que conducen huecos con la arquitectura ITO/PEDOT:PSS/P3HT (o P3HT:NiO_x)/Al (esquema de la figura 4.20). La movilidad de huecos (μ) de las películas de los nanocompositos fue calculada de la gráfica de $\text{Log} J$ vs $\text{log} V$ (figura 4.20) de los dispositivos mencionados en condiciones de obscuridad, esta figura presenta las regiones óhmicas y SCLC. Las pendientes de las rectas, en la región SCLC, son 1.93, 2.01, 1.83 y 2.09 para las películas de los nanocompositos de P3HT con 0.5% de NiO_x, 2% de NiO_x, 5% de NiO_x y P3HT puro, respectivamente, es evidente que todos los dispositivos muestran valores similares de la pendiente, que de acuerdo con la ley Mott-Gurney ($\text{Log} J = \text{Log} (9\mu\epsilon\epsilon_0/8t^3) + 2 \text{Log} V$) debe ser igual a 2 (Kirchartz, 2013). Se observa que al incrementarse el contenido de NiO_x la movilidad aumenta (ver la tabla 4.6). Similarmente a los resultados anteriores, las películas de los nanocompositos P3HT:NiO_x presentan movilidades mayores que la del P3HT puro, revelando que el uso de los nanocompositos como HTM puede mejorar el transporte de huecos en celdas solares de estado sólido.

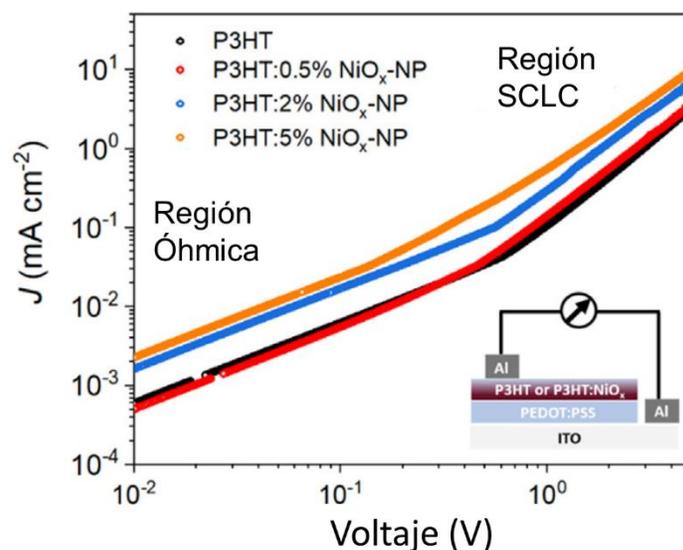


Figura 4.20. Curvas J/V en escalas logarítmicas de los dispositivos conductores de huecos de las películas del P3HT puro y con NiO_x. El esquema interno muestra la arquitectura del dispositivo usado para medir la movilidad de huecos.

Tabla 4.6. Síntesis de las propiedades electroquímicas y eléctricas de los nanocompositos P3HT:NiO_x, incluido el P3HT puro

Muestra	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ (V vs Ag/AgCl)	Nivel HOMO (eV)	Nivel LUMO (eV)	Conductividad (S cm ⁻¹)	Nivel de Fermi (eV)	Movilidad de huecos (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
P3HT	0.67	-5.01	-3.04	1.38×10^{-5}	-4.77	1.98×10^{-5}
P3HT:0.5% NiO _x	0.62	-4.96	-3	1.83×10^{-4}	-4.81	2.18×10^{-5}
P3HT:2% NiO _x	0.58	-4.92	-2.95	3.52×10^{-4}	-4.83	5.56×10^{-5}
P3HT:5% NiO _x	0.51	-4.85	-2.88	4.74×10^{-4}	-4.82	6.73×10^{-5}

Capítulo 5. P3HT:NiO_x(f) como HTM en Celdas Solares de Tercera Generación

En este capítulo se reporta el uso de nanocompositos P3HT:NiO_x(f) como HTM para dos tipos de celdas solares de tercera generación. En un primer estudio se fabricaron y midieron el desempeño de celdas solares de perovskita usando los nanocompositos mencionados con las concentraciones más grandes de NiO_x(f): 35% de NiO_xf, 65% de NiO_x y P3HT puro utilizados en la caracterización previamente mencionada. Por otro lado, se probaron celdas solares de Sb₂S₃ utilizando los nanocompositos P3HT:NiO_x como el HTM con baja concentración de NiO_x: 0.5% NiO_x, 2% de NiO_x, 5% de NiO_x y el P3HT puro.

5.1 Celdas Solares de Perovskita

Se fabricaron celdas solares de Perovskita usando la arquitectura FTO/cl-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/P3HT (o P3HT:NiO_x(f))/Au como se representa en la figura 5.1 (a). Una imagen FESEM de la sección transversal de la celda solar de Perovskita para la cual su HTM son los nanocompositos P3HT:NiO_x(f) se muestra en la figura 5.1 (b). Es evidente la estructura de cuatro capas consistentes de: capa de FTO/capa compacta de TiO₂/capa de Perovskita/capa transportadora de huecos puede apreciarse.

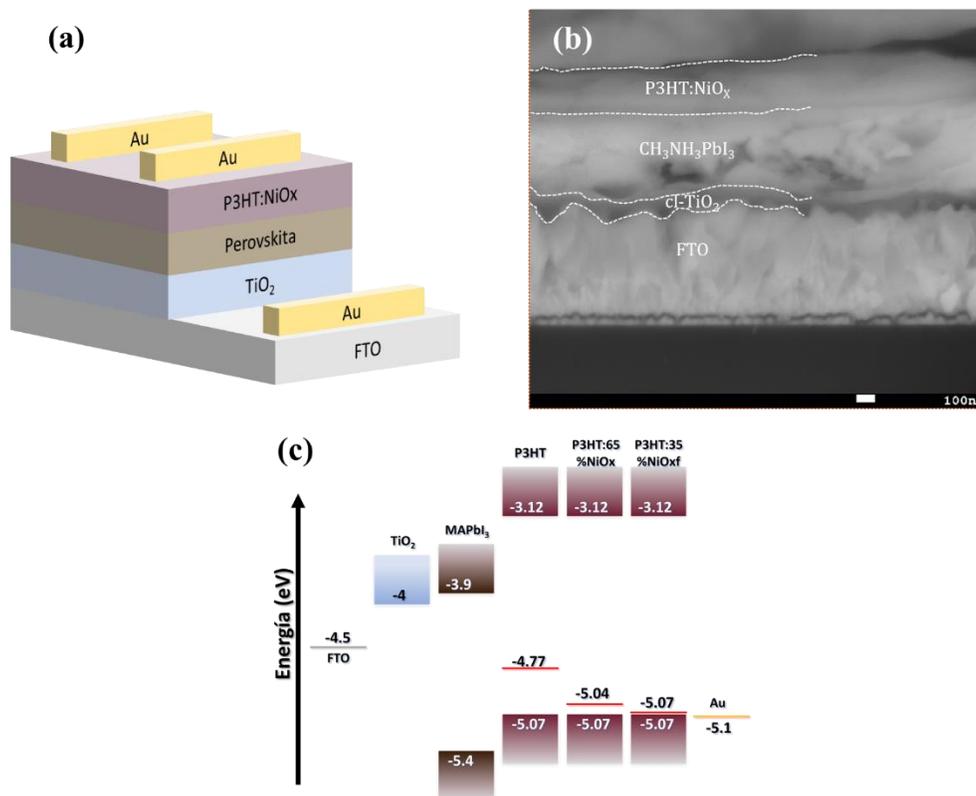


Figura 5.1. (a) Ilustración de la arquitectura de la PSC (b) micrografía FESEM mostrando las diferentes capas del dispositivo (c) diagrama de bandas de energía de las tres PSC estudiadas en este trabajo. Los niveles de Fermi de los nanocompositos P3HT:NiO_x(f) se muestran en líneas horizontales

Los espesores promedio de las capas TiO₂, Perovskita y HTM son alrededor de 101 nm, 492 nm y 267 nm, respectivamente. Se nota una superficie fuera de foco al fondo de la figura 5.1 (b), esta puede deberse al método de corte de la celda solar para obtener una vista de la sección transversal. En la figura 5.1 (c) se presenta el diagrama de bandas de energías del dispositivo FTO/cl-TiO₂/Perovskita/P3HT ó P3HT:NiO_x(f) donde los nanocompositos P3HT:NiO_x(f) tienen las mayores concentraciones de NiO_x: 65% de NiO_x y 35% NiO_xf. Los valores de los niveles LUMO y HOMO de la figura 5.1 (c) se calcularon en las secciones 4.4.1 y 4.4.3. En esta imagen se nota que el nivel de Fermi del oro es ligeramente más negativo, energéticamente hablando, que el nivel HOMO del P3HT, por lo que éste no es el caso más favorable para la extracción de huecos de la PSC. Esto ocurrió debido a que se tomó la decisión de utilizar oro como el ánodo de la PSC puesto que así está reportado por diversos autores (Wang et al., 2015; Jung et al., 2017; Cai et al., 2017) y las mediciones electroquímicas para determinar el valor del nivel HOMO del P3HT, fueron realizadas después de caracterizar las PSC a fin de analizar a detalle los nanocompositos P3HT:NiO_x.

5.1.1 Celdas solares de perovskita con P3HT:NiO_x(f) como HTM

La figura 5.2 muestra las curvas de densidad de fotocorriente (J)-fotovoltaje (V) de las tres PSC que usan los nanocompositos P3HT:NiO_x(f), con grandes concentraciones de NiO_x(f) y P3HT puro, como HTM. La tabla 5.1 expone los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos bajo estudio con el efecto de incorporar P3HT puro y los nanocompositos P3HT:NiO_x(f) como HTM.

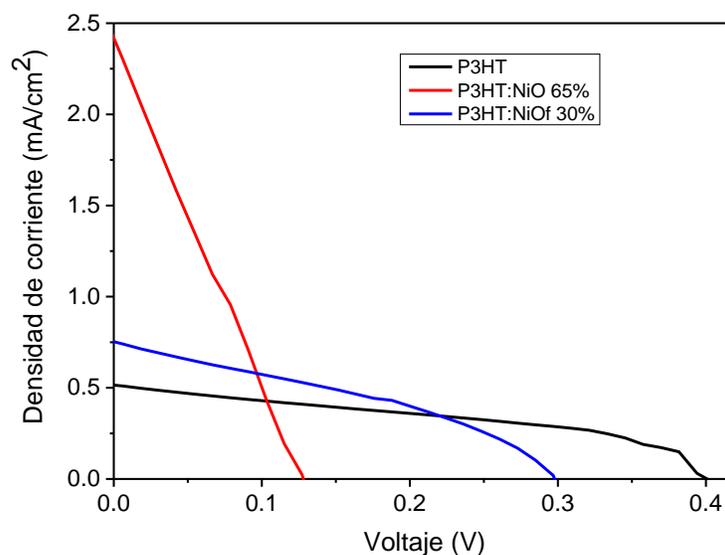


Figura 5.2. Curva J-V de las PSC que contienen altas concentraciones de NiO_x(f) en el P3HT.

Como se observa en la figura, el desempeño de todas las celdas es muy pobre, esto fue debido principalmente a dificultades técnicas con el depósito de la capa de perovskita. Ocurrió que en el momento de depositar la capa de perovskita aún no estaban optimizados los parámetros específicos para realizar esta acción en la cámara de guantes, que en ese momento prácticamente era nueva, sin embargo, aún es posible obtener conclusiones del comportamiento entre las tres PSC con los nanocompositos P3HT:NiO_x(f) como HTM.

Como puede verse en la tabla 5.1 la celda con mejor eficiencia es la que tiene P3HT puro y también es la que tiene mayor V_{oc}, las otras celdas tienen J_{sc} mayor y sus eficiencias no son muy diferentes de la del P3HT.

HTM	V _{oc}	J _{sc}	FF	η
	V	mA/cm ²	%	%
P3HT	0.40088	0.51458	41.8188	0.0863
P3HT:NiO 65%	0.12806	2.41969	24.6554	0.0764
P3HT:NiOf 30%	0.29958	0.75261	35.8346	0.0804

Como es señalado en la tabla 5.1, los modestos valores del FF de las 3 PSC indican que parte de la potencia generada por la PSC es disipada por las resistencias parasíticas, en particular, analizando las curvas de la figura 5.2, especialmente la R_{SH} disipa la potencia. Este hecho puede tener su fundamento a la presencia de defectos en la película debidos a las altas concentraciones de NiO_x(f), es notorio que la PSC que usa el nancomposito P3HT: 65% NiO_x como HTM es la que presenta el valor más bajo de FF.

También se observa una disminución en el valor del V_{oc} de las PSC con los nanocompositos de altas concentraciones, lo cual probablemente es debido a un aumento en la tasa de recombinación ocasionado por un aumento en los estados trampa. Asimismo, es evidente la tendencia en la J_{sc}, de aumentar a mayor contenido de NiO_x(f), esto es consistente con los resultados obtenidos en el capítulo 4 que sugieren una conductividad mejorada de los nanocompositos P3HT:NiO_x respecto al P3HT puro.

5.2 Celdas solares de Sb₂S₃ con P3HT:NiO_x como HTM

Para exhibir la mejoría del rendimiento fotovoltaico tras la introducción de NiO_x en la matriz del P3HT procesado por solución, se fabricaron celdas solares de Sb₂S₃ utilizando una configuración FTO / c-TiO₂ / mp-TiO₂ / Sb₂S₃ / P3HT (o P3HT: NiO_x-NP) / Ag, como se representa en la Figura 5.3 (a). La figura 5.3 (b) muestra una imagen FESEM de la sección transversal del dispositivo que emplea nanocompositos P3HT:NiO_x (o P3HT puro) como HTM. Es posible

distinguir cuatro capas diferentes con los siguientes espesores: 70 nm de capa compacta de TiO_2 , 210 nm de la capa mesoporosa de TiO_2 , 730 nm de la capa de Sb_2S_3 y 225 nm del HTM.

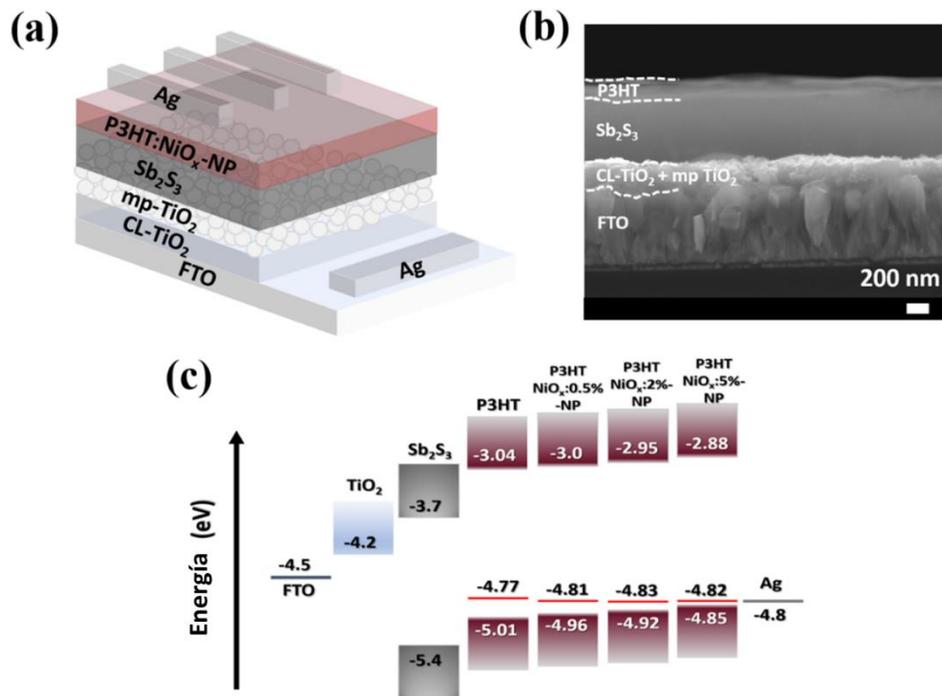


Figura 5.3. (a) Esquema de la configuración del dispositivo (b) Imagen FESEM de la sección transversal del dispositivo (c) Alineamiento de los niveles de energía, respecto al nivel de vacío, de todas las capas de la celda solar de Sb_2S_3 , incluye también el valor del nivel de Fermi (líneas rojas) calculado por el método de la sonda Kelvin.

En este estudio, cada capa del dispositivo se depositó por spin-coating como está descrito en el capítulo 3. El patrón de XRD (figura 5.4 (a)) por haz rasante confirma la formación de la estructura cristalina de estibnita pura, es decir, la película cristalina Sb_2S_3 .

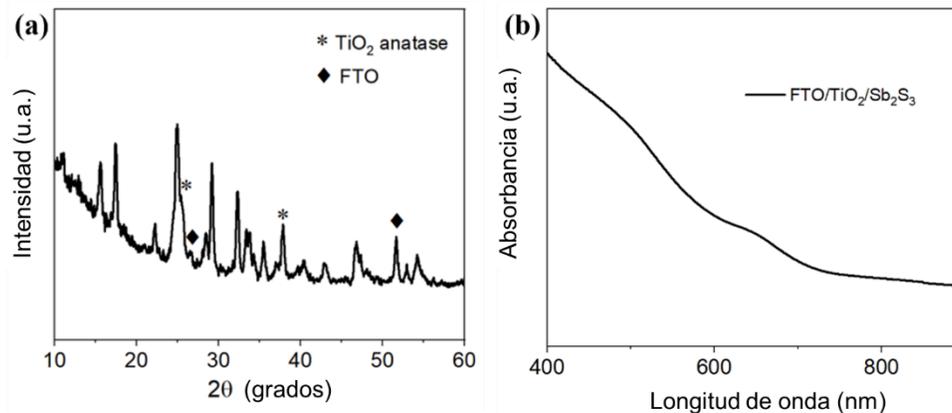


Figura 5.4. (a) Patrón de XRD por haz rasante de las películas de estibnita (Sb_2S_3) depositada sobre la capa mesoporosa de TiO_2 (b) Espectro de absorción de la película de Sb_2S_3 depositada sobre la capa mesoporosa de TiO_2 .

El diagrama esquemático de los niveles de energía de cada capa que componen la celda solar de Sb_2S_3 , relacionadas con el nivel de vacío, que incluyen diferentes nanocompositos P3HT: NiO_x , se ilustra en la Figura 5.3 (c). El borde de la banda de conducción (CB) de la capa de TiO_2 se extrajo de la literatura (Wang et al., 2015). Para el Sb_2S_3 , el valor de CB (-3,7 eV) se determinó mediante el gráfico de Tauc del espectro de absorción (figura 5.4 (b)) y el valor reportado de la banda de valencia (VB) (-5,4 eV) (Wang et al., 2018). Como se puede ver en el diagrama de bandas de energía, todos los niveles de energía HOMO de los nanocompositos P3HT: NiO_x son más positivo que el borde de la banda de valencia del Sb_2S_3 , asegurando una inyección de huecos de la capa absorbidora a las películas de P3HT: NiO_x .

5.2.1 Curvas J-Ve IPCE

En la figura 5.5 (a) se muestran los resultados de las curvas J-V de las celdas solares de Sb_2S_3 medidas bajo un sol de iluminación (100 mW/cm^2), usando como HTM películas del P3HT puro y nanocompositos P3HT: NiO_x . En la tabla 5.2 se muestran los parámetros promedio de estas celdas solares, el dispositivo sobresaliente fabricado con películas de P3HT puro como celda de referencia, presenta una densidad de corriente de corto circuito de 10.17 mA/cm^2 , un voltaje a circuito abierto de 0.51 V y un factor de llenado de 43.54% , obteniendo una PCE de 2.22% . Después de agregar las nanopartículas de NiO_x en la matriz polimérica de P3HT, las celdas mostraron una mayor PCE de 2.65% , 3.25% y 2.29% con el uso de nanocompositos con 0.5% , 2% y 5% de nanopartículas de NiO_x , respectivamente. Los mejores parámetros fotovoltaicos, $J_{\text{SC}} = 12.12 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{OC}} = 0.56 \text{ V}$ y $\text{FF} = 48.69\%$, fueron obtenidos con la concentración óptima de 2% de NiO_x . Como se puede ver, el incremento en la PCE por la incorporación de las nanopartículas de NiO_x es debido principalmente a la mejoría del FF, lo que implica: una movilidad de huecos mayor como lo confirman las mediciones de SCLS (sección 4.4.4).

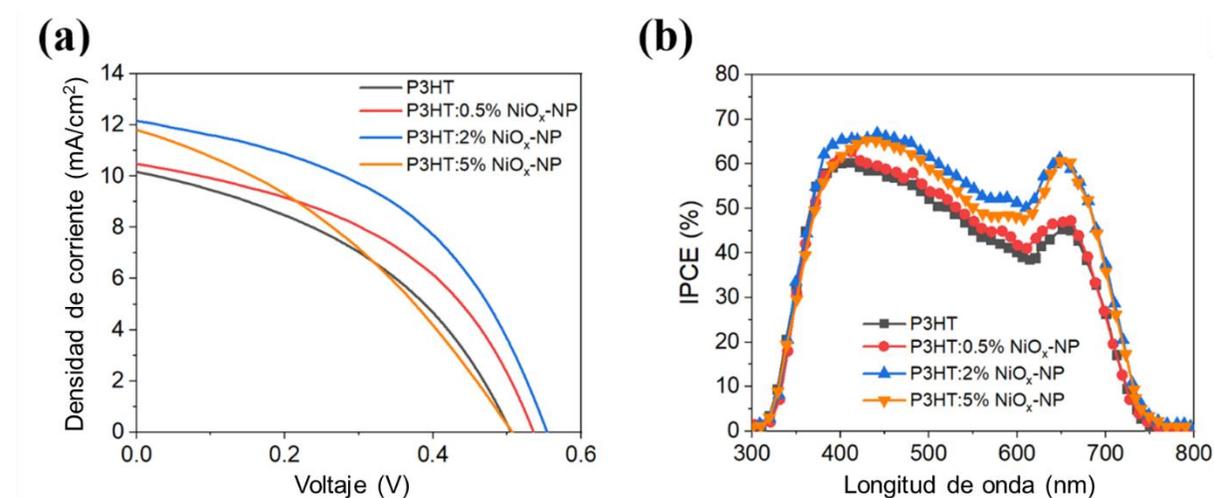


Figura 5.5. (a) Curvas J-V de las celdas solares de Sb_2S_3 con el uso de los nanocompositos P3HT: NiO_x como HTM (b) espectro IPCE de las celda solares de Sb_2S_3 con P3HT y P3HT: NiO_x como HTM.

La figura 5.5 (b) ilustra los espectros de eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (incident photon to current efficiency, IPCE por sus siglas en inglés) de las SC de Sb_2S_3 con diferentes contenidos de NiO_x como función de la longitud de onda de excitación. La disminución de la intensidad espectral alrededor de 600 nm se debe a la absorción de la capa de P3HT (Fukimoto et al., 2012). Los valores integrados de J_{sc} calculados de los espectros de IPCE son 9.87, 10.08, 12.21 y 11.68 mA/cm^2 para las SC con P3HT, P3HT:0.5% NiO_x , P3HT:2% NiO_x y P3HT:5% NiO_x , respectivamente. Estos resultados notoriamente muestran que el HTM con 2% de NiO_x da los valores más altos de IPCE en la SC de Sb_2S_3 en todo el rango visible (380-750 nm) comparado con el dispositivo con P3HT puro. Este resultado concuerda bien con las tendencias observadas en las mediciones de las curvas J-V.

Tabla 5.2. Parámetros fotovoltaicos promedio de las celdas solares de Sb_2S_3 fabricadas con P3HT puro y P3HT: NiO_x como HTM

HTM	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
P3HT	9.07 ± 1.69	0.47 ± 0.04	40.97 ± 2.57	1.75 ± 0.47
P3HT:0.5% NiO_x -NP	9.35 ± 1.12	0.50 ± 0.04	46.32 ± 1.01	2.17 ± 0.48
P3HT:2% NiO_x -NP	11.86 ± 0.26	0.51 ± 0.05	47.81 ± 0.88	2.90 ± 0.44
P3HT:5% NiO_x -NP	11.26 ± 0.61	0.48 ± 0.03	35.79 ± 2.26	1.93 ± 0.36

5.2.2 Estudios de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La adición de 5% de las nanopartículas de NiO_x en la película P3HT conduce a propiedades de transporte de carga superiores, es decir, conductividad y movilidad de huecos de la película del nanocomposito, pero muestra un rendimiento fotovoltaico menor en relación con el nanocomposito P3HT: 2% NiO_x cuando se usa como HTM para SC de Sb_2S_3 . Casos similares se han encontrado en la literatura (Wang et al., 2015; Wang et al., 2018), dónde la concentración óptima en relación a la conductividad no coincide con el desempeño fotovoltaico óptimo

Se utilizó la técnica EIS para obtener más información acerca de la incorporación de las nanopartículas NiO_x en la matriz de P3HT en la recombinación de carga interfacial. La Figura 5.6(a) muestra el gráfico de Nyquist de las SC de Sb_2S_3 que tienen diferentes HTM bajo iluminación de 1 sol. De acuerdo con el modelo utilizado para celdas solares de estado sólido (Kim et al., 2013), los datos experimentales pueden ajustarse bien al circuito equivalente que se muestra en la Figura 5.6(b). En resumen, los gráficos de Nyquist constan de 2 arcos y una resistencia en serie (R_s). El primer arco (región de alta frecuencia) corresponde a la resistencia de recombinación (R_{rec}) en las interfaces de la capa absorbente con las capas transportadoras (es decir, $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{HTM}$) en paralelo con la capacitancia química de TiO_2 . El arco en la región de baja frecuencia se atribuye a la resistencia de transporte de carga dentro del HTM (es decir, P3HT o P3HT: NiO_x) acoplado a su capacitancia química. Aquí, vale la pena señalar que, dado que no se establecieron más diferencias en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$, cualquier variación de los valores R_{rec} debe

estar relacionada con la interfaz $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{HTM}$. Como se muestra en la figura 5.7(a), los valores de R_{rec} tienen el siguiente orden: $\text{P3HT:2\%NiO}_x > \text{P3HT:0.5\%NiO}_x > \text{P3HT} > \text{P3HT:5\% NiO}_x$ en el mismo voltaje de polarización directo, lo que indica una clara reducción en la tasa de recombinación respecto al P3HT, excepto por encima de la concentración del 2%. El dispositivo con P3HT:5\%NiO_x muestra una reducción de R_{rec} y podría ser una consecuencia de los estados dopantes que actúan como centros de recombinación, esto explicaría su menor desempeño fotovoltaico a pesar de su mejor conductividad y movilidad de huecos. En ese sentido, se observó un comportamiento análogo al reportado con nanotubos de carbono tipo bambú en películas P3HT utilizadas como HTM para celdas solares de perovskita, donde el desempeño se compromete más allá de cierta concentración (Cai et al., 2015).

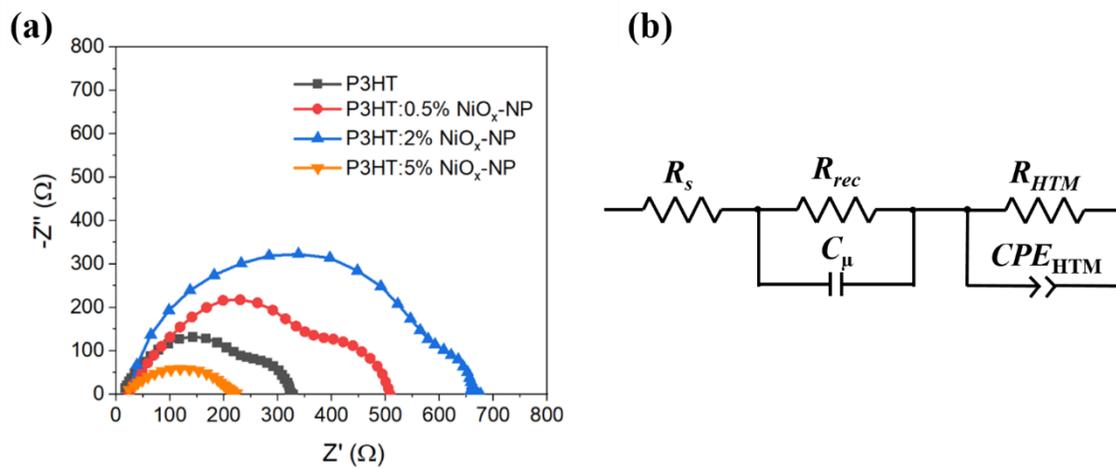


Figura 5.6. (a) Graficos de Nyquist de las SC de Sb_2S_3 con HTM P3HT puro y P3HT:NiO_x bajo condiciones de iluminación (b) Modelo del circuito equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales

Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos en este trabajo de maestría pueden extraerse las siguientes conclusiones principales

- Se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas de nanocompositos formados por la incorporación de nanopartículas de NiO_x y NiO_x funcionalizado (NiO_xf) en la matriz polimérica de P3HT.
- Se fabricaron celdas solares con la arquitectura FTO/ETM/Absorbedor/P3HT: $\text{NiO}_x\text{(f)}$ con dos tipos diferentes de materiales absorbedores; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Perovskita) y Sb_2S_3 . Las celdas de Perovskita usaron los nanocompositos con mayor concentración de $\text{NiO}_x\text{(f)}$. Las celdas de Sb_2S_3 usaron los nanocompositos con menor concentración de NiO_x .
- Se comprobó que el novedoso nanocomposito P3HT: $\text{NiO}_x\text{(f)}$ tiene buen desempeño como HTM en aplicaciones fotovoltaicas debido al mejoramiento de las propiedades electrónicas y de transporte del P3HT pues incorpora nanopartículas de $\text{NiO}_x\text{(f)}$. En ese sentido, el uso de estos nanocompositos híbridos (orgánicos-inorgánicos) como HTM en SC de Perovskita también es novedoso puesto que conserva la arquitectura tradicional de estas celdas.
- Estos materiales presentan cambios en la morfología, y en las propiedades electrónicas y de transporte de carga, al variar la concentración de NiO_x , ocasionados por el reordenamiento de las cadenas poliméricas y el dopado tipo-p del P3HT debido a la presencia de las nanopartículas de NiO_x .
- La concentración óptima de 2% de NiO_x en las SC de Sb_2S_3 exhibe una PCE de 2.9%, la cual tiene un 50% de mejoría en relación con el dispositivo de control fabricado con P3HT puro como HTM.
- El análisis de la recombinación de carga interfacial realizado por espectroscopía de impedancia electroquímica esclarece el efecto agravante del exceso en la concentración de NiO_x mayor al 2%, como el generador de la recombinación de carga.

De los resultados obtenidos en este trabajo, es conveniente plantear los siguientes trabajos a futuro:

- Optimizar el proceso de funcionalización del NiO_x (NiO_xf) y síntesis de los nanocompositos P3HT: NiO_xf , debido a que esto mejoraría la dispersión de las nanopartículas de NiO_xf en la matriz polimérica del P3HT ya que, debido a la naturaleza inorgánica del NiO_x , este tiende a formar agregados. Es probable que los nanocompositos P3HT: NiO_xf , con la concentración óptima de NiO_xf , presenten propiedades interesantes para su uso en dispositivos optoelectrónicos.

- Optimizar los procesos de síntesis y depósito de la capa de Perovskita.
- Optimizar la síntesis de los polvos de NiO_x con la finalidad de modular el tamaño de grano y obtener un material menos estequiométrico para mejorar las propiedades de transporte de huecos.

Referencias.

1. Adler, D., Feinleib, J., 1970. "Electrical and Optical Properties of Narrow-Band Materials". *Physical Review B*, Volume 2, 8, p. 3112-3134.
2. Ameen, S., Rub, M. A., Kosa, S. A., Alamry, K. A., Akhtar, M. S., 2016. "Perovskite Solar Cells: Influence of Hole Transporting Materials on Power Conversion Efficiency". *ChemSusChem* 9,p. 10-27.
3. Alam F., Kumar N., Dutta V., 2015. "Study of surfactant-free lead sulfide nanocrystals-P3HT hybrid polymer solar cells", *Organic Electronics*, 22, p. 44-50.
4. Alshahrie, A., Yahia, I. S., Alghamdi, A., Al Hassan, P. Z., 2016. "Morphological, structural and optical dispersion parameters of Cd-doped NiO nanostructure thin film". *Optik* 127, p 5105-5109.
5. Bai Y., Yu, H., Zhu, Z., Jiang, K., Zhang, T., Zhao, N., Yang, S., Yan, H., 2015. "High performance inverted structure perovskite solar cells based on a PCBM:polystyrene blend electron transport layer". *J. Mater. Chem. A*, 3, p. 9098–9102.
6. Baray C. A., 2015, "Síntesis y caracterización de sulfuros metálicos para aplicaciones en celdas solares híbridas", tesis de maestría, México D.F: Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Energías Renovables, 60p.
7. Boix, P.P., Lee, Y.H., Fabregat-Santiago, F., Im, S.H., Mora-Sero, I., Bisquert, J., and Seok, S.I. (2012). From flat to nanostructured photovoltaics: balance between thickness of the absorber and charge screening in sensitized solar cells. *ACS Nano* 6, 873–880.
8. Brown R. J., Thomas D. S., Kölher A., Wilson J. S., Kim J. S., Ramsdale C. M., Sirringhaus H., Friend R. H., 2003, "Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly,,3-hexylthiophene", *PHYSICAL REVIEW B* 6, p. 064230.
9. Cai M., Tiong, V. T., Hreid T., Bell J., Wang H., 2015. "An efficient hole transport material composite based on poly(3-hexylthiophene) and bamboo-structured carbon nanotubes for high performance perovskite solar cells". *Journal of Materials Chemistry A*, 3. P. 2784-2793.

10. Chang, J.A., Rhee, J.H., Im, S.H., Lee, Y.H., Kim, H.J., Seok, S.I., Nazeeruddin, M.K., and Gratzel, M. (2010). High-performance nanostructured inorganic-organic heterojunction solar cells. *Nano Lett.* 10, 2609–2612.
11. Chang, J. A., Im S. H., Lee Y. H., Kim H., Lim C. S., Heo J. H., Seok S. I., 2012. “Panchromatic Photon-Harvesting by Hole-Conducting Materials in Inorganic–Organic Heterojunction Sensitized-Solar Cell through the Formation of Nanostructured Electron Channel”. *Nano Letters*, 12, p. 1863-1867.
12. Chang J. A., Rhee J. H., Im S. H., Lee Y. H., Kim H. J., Seok S. I., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., 2010, “High-Performance Nanostructured Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells”, *Nano lett.*, 10, p. 2609-2612.
13. Chin, Y., M., Lin, Y., J., Liu, D., S., 2013. “Enhancement of carrier mobility in poly(3-hexylthiophene) by incorporating ZnO nanoparticles”. *Thin Solid Films* 548, p. 453-455.
14. Choi, Y.C., Lee, D.U., Noh, J.H., Kim, E.K., and Seok, S.I. (2014). Highly improved Sb_2S_3 sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deeplevel transient spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* 24, 3587–3592.
15. Collins B. A., Gann E., Guignard L., He X., McNeill C. R., Ade H., 2010, “Molecular Miscibility of Polymer-Fullerene Blends”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, p. 3160-3166.
16. Darga, A., Mencaraglia, D., Longeaud, C., Savenije, T.J., O’Regan, B., Bourdais, S., Muto, T., Delatouche, B., and Dennler, G. (2013). On charge carrier recombination in Sb_2S_3 and its implication for the performance of solar cells. *J. Phys. Chem. C* 117, 20525–20530.
17. Davis R. J., Lloyd M. T., Ferreira S. R., Bruzek M. J., Watkins S. E., Lindell L., Sehati P., Fahlman M., Anthony J. E., Hsu J. W. P., 2011, “Determination of energy level alignment at interfaces of hybrid and organic solar cells under ambient environment”, *J. Mater. Chem.*, 21, p. 1721-1729.
18. Dhingra, P., Singh, P., Singh, R. P. J., Garg, A., Kar, P., 2016. “Hole-Transporting Materials for Perovskite-Sensitized Solar Cells”. *Energy Technology* 4, p.1-49.
19. Elcock W., 2018, “HYSTERESIS IN METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE PEROVSKITE SOLAR CELLS: THE EFFECT OF CHANGING ELECTRON TRANSPORT LAYERS ON OBSERVED HYSTERESIS”, Tesis de maestría, Saskatoon, University of Saskatchewan, 77 p.

20. Etgar, L., 2016. "Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells". Editorial SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, 66 p.
21. Fan, J., Jia, B., Gu, M., 2014. "Perovskite-based low-cost and high-efficiency hybrid halide solar cells". *Photon. Res.* Vol. 2, No. 5, p. 111-120.
22. Fukumoto T., Moehl T., Niwa Y., Nazeeruddin Md. K., Grätzel M., Etgar L., 2013, "Effect of Interfacial Engineering in Solid-State Nanostructured Sb₂S₃ Heterojunction Solar Cells", *Adv. Energy Mater.*, 3, p. 29-33.
23. Gong, J., Liang, J., Sumathy, K., 2012. "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, p. 5848-5860.
24. Grätzel, M., 2014. "The light and shade of perovskite solar cells". *NATURE MATERIALS | VOL 13*, p. 838-842.
25. Green, M. A., Ho-Baillie, A., Snaith, H., 2014." The emergence of perovskite solar cells". *Nature Photonics*, Vol 8, p.5016-14.
26. Guo, Y., Liu, C., Inoue, K., Harano, K., Tanaka. H., Nakamura, E., 2014. "Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer". *Journal of Materials Chemistry A*, 2, p. 13827-1380.
27. Hassanien A. S., Akl A. A., 2015, "Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S_{50-x}Se_x thin films", *Journal of Alloys and Compounds*, 648, p. 280-290.
28. Honsberg C., Bowden S. (2018). *Solar Cell Operation: PVEDUCATION.ORG*. <https://www.pveducation.org/>
29. Huang, C. E., 2012. "I-V Curves for Cylinders Embedded in P3HT". Tesis de maestría. Chicago, Illinois. Graduate College of the University of Illinois, 45p.
30. Hussein A. A., Sultan A. A., Obeid M. T., Abdalnabi A. T., 2015, "Synthesis and Characterization of poly(3-hexylthiophene)", *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science (IJSEAS)*, Volumen 1, Issue 7, p. 33-38.
31. Ito, S., Tsujimoto, K., Nguyen, D.C., Manabe, K., and Nishino, H. (2013). Doping effects in Sb₂S₃ absorber for full-inorganic printed solar cells with 5.7% conversion efficiency. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 16749–16754.

32. Itzhaik, Y., Niitsoo, O., Page, M., and Hodes, G. (2009). Sb_2S_3 -sensitized nanoporous TiO_2 solar cells. *J. Phys. Chem. C* 113, 4254–4256.
33. Jaramillo, Q. O. A., 2016. “Dispositivos optoelectrónicos basados en arreglos jerárquicos de nanoestructuras 1D y Perovskitas híbridas de plomo con metilamonio”. Tesis de doctorado. CD. de México. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Energías Renovables, 103 p.
34. Jeng, J. Y., Chen, K. C., Chiang, T. Y., Lin, P. Y., Tsai, T. D., Chang, Y. C., Guo, T. F., Chen, P., Wen, T. C., Hsu, Y. J., 2014. “Nickel Oxide Electrode Interlayer in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite/PCBM Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells”. *Adv. Mater.* 26, p. 4107–4113.
35. Jung, H. S., Park, N. G., 2015. “Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices”. *Small Journal* 11, No.1, p.10-25.
36. Jung J. W., Park J. S., Han I. K., Lee Y., Park C., Kwon W., Park M., 2017. “Flexible and highly efficient perovskite solar cells with a large active area incorporating cobalt-doped poly(3-hexylthiophene) for enhanced open-circuit voltage”, *Mater. Chem. A*, 5, p. 12158-12167.
37. Kadem B. Y., Kadhim R. G., Banimuslem H., 2018, “Efficient P3HT:SWCNTs hybrids as hole transport layer in P3HT:PCBM organic solar cells”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 p. 9418-9426.
38. Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R., 2013, “Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites”, *Progress in Polymer Science*, 38, p. 1232-1261.
39. Kasap S.O., “Principles of electronic materials and devices”, McGraw Hill Higher Education,
40. New York. *In.*: Elcock W., 2018, “HYSTERESIS IN METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE PEROVSKITE SOLAR CELLS: THE EFFECT OF CHANGING ELECTRON TRANSPORT LAYERS ON OBSERVED HYSTERESIS”, Tesis de maestría, Saskatoon, University of Saskatchewan, 77 p.
41. Kim H.-S., Mora-Seró I., Gonzalez-Pedro V., Fabregat-Santiago F., Juarez-Perez E. J., Park M.-G., Bisquert J., 2013, “Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells”, *Nature communications*, 4, 2242.

42. Kim, D.H., Lee, S.J., Park, M.S., Kang, J.K., Heo, J.H., Im, S.H., and Sung, S.J., 2014. "Highly reproducible planar Sb₂S₃-sensitized solar cells based on atomic layer deposition". *Nanoscale* 6, p. 14549–14554.
43. Kirchartz T., 2013, "Influence of diffusion on space-charge-limited current measurements in organic semiconductors", *Beilstein J. Nanotechnol.*, 4, p 80-188.
44. Kondrotas R., Chen C., Tang J., 2018. "Sb₂S₃ Solar Cells". *Joule*, 2, p. 857-878.
45. Le, T. H., Kim, Y., Yoon, H., 2017. "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers". *Polymers*, 9, 150, p. 2-32.
46. Li C., Tscheuschner S., Paulus F., Hopkinson P.E., Kießling J., Köhler A., Vaynzof Y., Huettner S., 2016, "Iodine migration and its effect on hysteresis in Perovskite solar cells", *Adv. Mater.* 28, p. 2446–2454. *In: Elcock W.*, 2018, "HYSTERESIS IN METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE PEROVSKITE SOLAR CELLS: THE EFFECT OF CHANGING ELECTRON TRANSPORT LAYERS ON OBSERVED HYSTERESIS", Tesis de maestría, Saskatoon, University of Saskatchewan, 77 p.
47. L. G. Li, G. H. Lu and X. N. Yang, Improving performance of polymer photovoltaic devices using an annealing-free approach via construction of ordered aggregates in solution, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1984–1990.
48. Lin Y. J., Chin Y. M., 2014. "Correlation between the electron-phonon coupling and rectifying performance for poly(3-hexylthiophene)/n-type Si devices", *J. Appl. Phys.*, 116, p. (173709-01)-(173709-4).
49. Liu D., Kelly T. L., 2013, "Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques", *Nat. Photonics.* 8, p. 133-138. *In: Elcock W.*, 2018, "HYSTERESIS IN METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE PEROVSKITE SOLAR CELLS: THE EFFECT OF CHANGING ELECTRON TRANSPORT LAYERS ON OBSERVED HYSTERESIS", Tesis de maestría, Saskatoon, University of Saskatchewan, 77 p.
50. Liu, M., Johnston, M. B., Snaith, H. J., 2013. "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition". *NATURE*, Vol 501, p. 395-402.
51. Lu C. K., Meng H. F., 2007." Hole doping by molecular oxygen in organic semiconductors: Band-structure calculations". *Physical Review B*, 75, 235206, p. 1-6.

52. Moon S. J., Itzhaik Y., Yum J. H., Hodes G., Grätzel M., 2010, "Sb₂S₃-Based Mesoscopic Solar Cell using an Organic Hole Conductor", *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, p. 1524-1527.
53. Nars T. B., Meherzi H. M., Abdallah H. B., Bennaceur R., 2011. "Electronic structure and optical properties of Sb₂S₃ crystal". *Physica B*, 406, p. 287-292.
54. Ono L. K., Leyden M. R., Wang S., Qi Y., 2016, "Organometal halide perovskite thin films and solar cells by vapor deposition", *J. Mater. Chem. A.*, 4, p. 6693-6713. In: Elcock W., 2018, "HYSTERESIS IN METHYLAMMONIUM LEAD IODIDE PEROVSKITE SOLAR CELLS: THE EFFECT OF CHANGING ELECTRON TRANSPORT LAYERS ON OBSERVED HYSTERESIS", Tesis de maestría, Saskatoon, University of Saskatchewan, 77 p.
55. Ortiz, S. K. A., 2014." Estudio de los efectos fotovoltaico y fotoconductor en una celda tipo Gratzel con matriz de dióxido de titanio (TiO₂) nanoestructurado". Tesis de maestría. Ciudad de México, México. Instituto de Investigaciones en Materiales, 62 p.
56. Philipps, S., Ise, F., and Warmuth, W.. (2017). Fraunhofer ISE: photovoltaics report. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
57. REN21, Renewables 2017 Global Status Report, REN21 Secretariat, ISBN 978-3-9818107-6-9.
58. Rao, K. V., Smakula, A., 1965. "Dielectric Properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals". *Journal of Applied Physics* 36, p. 2031-2038.
59. Rooksby, H. P., 1948. "A note on the structure of nickel oxide at subnormal and elevated temperatures". *Acta. Cryst.* 1, p. 226.
60. Romo, M. L. E., 2008. "Síntesis de nanopartículas de NiO y su incorporación en una matriz de PMMA". Tesis de maestría. Saltillo, Coahuila. Centro de Investigación en Química Aplicada, 67 p.
61. Rong, Y., Liu, L., Mei, A., Li, X., Han, H., 2015. "Beyond Efficiency: the Challenge of Stability in Mesoscopic Perovskite Solar Cells". *Advanced Energy Materials* 5. P. 1-16.
62. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., Kumar, R., 2013. "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites- A review". *Progress in Polymer Science*, 38, p. 1232-1261.

63. Satitkovitchai K., 2003, “*Ab initio* embedded cluster study of optical second harmonic generation below the gap of the NiO(001) surface”, tesis de doctorado, Wittenberg Alemania: Universidad Martin Lutero de Halle Wittenberg. Facultad de Matemáticas, Ciencias Naturales y Tecnología. 103p.
64. Sharma T., Singhal R., Vishnoi R., Lakshmi G. B. V. S., Chand S., Avasthi D. K., Kanjilal A., Biswas S. K., 2017, “Ion irradiation induced modifications of P3HT: A donor material for organic photovoltaic devices”, *Vacuum*, 135, p. 73-85.
65. O. Solomeshch, Y. J. Yu, A. A. Goryunkov, L. N. Sidorov, R. F. Tuktarov, D. H. Choi, J.-I. Jin, N. Tessler. *Adv. Mater.* 2009, 21, 4456.
66. Subbiah, A. S., Halder, A., Ghosh, S., Mahuli. N., Hodes, G., Sarkar, S. K., 2014. “Inorganic Hole Conducting Layers for Perovskite-Based Solar Cells”. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, p. 1748–1753.
67. Sun, X., Asadpour, R., Nie, W., Mohite, A. D., Alam, M. A., 2015. “A Physics-Based Analytical Model for Perovskite Solar Cells”. *IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS*, VOL. 5, NO. 5, p. 1389-1394.
68. Sung, S.J., Gil, E.K., Lee, S.J., Choi, Y.C., Yang, K.J., Kang, J.K., Cho, K.Y., and Kim, D.H. (2017). Systematic control of nanostructured interfaces of planar Sb₂S₃ solar cells by simple spin-coating process and its effect on photovoltaic properties. *J. Ind. Eng. Chem.* 56, 196–202.
69. Tamai Y., Ohkita H., Benten H., Ito S., 2015, “Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency”, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, p. 3417-3428.
70. Tiwari, A., Uzun, L., 2015. “Advanced Functional Materials”. Editorial John Wiley & Sons, Scrivener Publis, 596 p.
71. Tong, X., Lin, F., Wu, J., W. Z. M., 2016. “High Performance Perovskite Solar Cells”. *Advanced Sciences* 3, p. 1-18.
72. Tousek, J., Touskova, J., Ludvik, J., Liska, A., Remes, Z., Kilian, O., Kousal., J., Chomutova, R., Heckler, I. M., Bundgaard, E. & Krebs, F. C., 2016. “Comparison of the electron work function, hole concentration and exciton diffusion length for P3HT and PT prepared by thermal or acid cleavage”. *Solid-State Electronics*, 116, p. 111–118.

73. Tsujimoto, K., Nguyen, D.C., Ito, S., Nishino, H., Matsuyoshi, H., Konno, A., Kumara, G.R.A., Tennakone, K., 2012. "TiO₂ surface treatment effects by Mg²⁺, Ba²⁺, and Al³⁺ on Sb₂S₃ extremely thin absorber solar cells". *J. Phys. Chem. C* **116**, p., 13465–13471.
74. Wang, J. Y., Hsu, F. C., Huang, J. Y., Wang, L., Chen, Y. F., 2015. "Bifunctional Polymer Nanocomposites as Hole-Transport Layers for Efficient Light Harvesting: Application to Perovskite Solar Cells". *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, p. 27676-27684.
75. Wang X., Tang R., Wu C., Zhu C., Chen T., 2017. "Development of antimony sulfide-selenide Sb₂(S,Se)₃-based solar cells". *Journal of Energy Chemistry*, **27**, p. 713-721.
76. Wang, X., Li, J., Liu, W., Yang, S., Zhu, C., and Chen, T. (2017). A fast chemical approach towards Sb₂S₃ film with a large grain size for high-performance planar heterojunction solar cells. *Nanoscale* **9**, 3386–3390.
77. Wang X., Tang R., Wu C., Zhu C., Chen T., 2018, "Development of antimony sulfide-selenide Sb₂(S, Se)₃-based solar cells", *Journal of Energy Chemistry*, **27**, p. 713-721.
78. Yan, J., Saunders, B. R., 2014. "Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells". *Royal Society of Chemistry Advances*, **4**, p. 43286-43314.
79. Yang, W.S., Noh, J.H., Jeon, N.J., Kim, Y.C., Ryu, S., Seo, J., and Seok, S.I. (2015). High performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* **348**, 1234–1237.
80. Yanagida, M., Shimomoto, L., Shirai, Y., Miyano, K., 2017. "Effect of Carrier Transport in NiO on the Photovoltaic Properties of Lead Iodide Perovskite Solar Cells". *Electrochemistry*, **85**(5), p. 231–235.
81. Yu, P. Y., Cardona, M. (Cuarta edición). 2010. *Fundamentals of semiconductors. Physics and materials properties*, Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer

Publicación

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/328120955>

A novel nanocomposite based on NiOx-incorporated P3HT as hole transport material for Sb2S3 solar cells with enhanced device performance

Article in *Journal of Colloid and Interface Science* · February 2019

DOI: 10.1016/j.jcis.2018.10.015

CITATIONS

0

READS

7

5 authors, including:



Oscar Andrés Jaramillo-Quintero

Universidad Nacional Autónoma de México

12 PUBLICATIONS 148 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Yarimeth ameyalli Alarcón Altamirano

Universidad Nacional Autónoma de México

1 PUBLICATION 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Energy conversion and storage devices [View project](#)



Regular Article

A novel nanocomposite based on NiO_x-incorporated P3HT as hole transport material for Sb₂S₃ solar cells with enhanced device performance

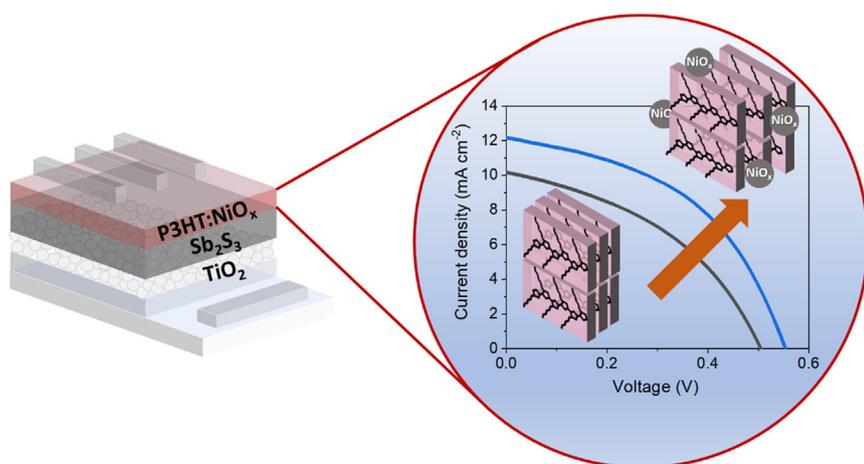


Ramsés Alejandro Miranda Gamboa^a, Oscar Andrés Jaramillo-Quintero^{b,*},
Yarimeth Ameyalli Alarcón Altamirano^a, María Olga Concha-Guzmán^a, Marina Elizabeth Rincón^{a,**}

^aInstituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico

^bCONACYT-Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, C.P. 62580 Temixco, Mor., Mexico

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 June 2018

Revised 3 October 2018

Accepted 5 October 2018

Available online 6 October 2018

Keywords:

Hole transport properties

NiO_x:P3HT nanocomposite

Sb₂S₃ solar cells

ABSTRACT

To achieve superior photovoltaic performance on Sb₂S₃ solid state solar cells (ssSCs), the concomitant development of efficient hole transport materials (HTMs) is required. Herein, a novel solution processed HTM obtained by mixing NiO_x nanoparticles (NiO_x-NP) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) is reported. These P3HT:NiO_x-NP nanocomposite HTMs were obtained with different controlled concentrations of NiO_x-NP using a common solvent. Incorporation of NiO_x-NP significantly impacts on the structural and hole-transport layer properties of the nanocomposite films, which in turn contributes to improve the photovoltaic performance of the corresponding devices. Thus, Sb₂S₃ ssSCs based on HTM with an optimum concentration of NiO_x-NP in P3HT, i.e. P3HT:2% NiO_x-NP, yield a 50% improvement in the power conversion efficiency relative to control devices fabricated with pristine P3HT. The improved hole separation and injection at the Sb₂S₃/HTM interface, determined by steady-state photoluminescence quench-

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: oajaq@ier.unam.mx (O.A. Jaramillo-Quintero), merg@ier.unam.mx (M.E. Rincón).

ing and electrochemical impedance spectroscopy studies, correlate well with the higher hole mobility of the nanocomposite and the current density and fill factor enhancements.

© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Solution processed organic and inorganic solar cells emerged as one of the most promising photovoltaic technologies because of their easy and low-cost fabrication [1,2]. Selection of stable, inexpensive and non-toxic materials has become an important factor to be considered in device fabrication. A common solid state solar cell (ssSC) configuration is assembled using the light absorber layer sandwiched between the electron and hole transport materials (ETM and HTM, respectively). Although remarkable enhancements in power conversion efficiency (PCE) of ssSC based on inorganic absorber layers are gradually reported year by year, the PCE remains limited to less than 8% [3]. In particular, a PCE of 7.5% under AM1.5 illumination was reported for ssSCs based on antimony trisulfide (Sb_2S_3), a binary chalcogenide absorber film obtained by chemical bath deposition (CBD) [4]. In contrast to the many efforts to improve the quality of the Sb_2S_3 absorber [5–7] and the ETM [8–10] layers, there is a limited number of studies focusing on the improvement of HTM.

Different conducting polymers, i.e. regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT), poly(2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzo-thiadiazole) (PCPDTBT) and poly(triarylamine) (PTAA) have been employed as HTM in Sb_2S_3 ssSCs [11–14]. Choi et al. [12] reported a Sb_2S_3 ssSC with a PCE value of 6.4%, which is the highest PCE in ssSC based on a Sb_2S_3 layer deposited by spin-coating on TiO_2 mesoporous (mp- TiO_2). In this work, by using an optimal concentration of PCPDTBT:[6,6]-Phenyl C_{61} butyric acid methyl ester (PC_{60}BM) in dichlorobenzene as HTM, the Sb_2S_3 ssSC exhibited an efficient electron injection into Sb_2S_3 , where PC_{60}BM acts as electron channel bridging mp- TiO_2 and PCPDTBT. In another paper, Im et al. [13] carried out a comparison between Sb_2S_3 ssSCs fabricated with P3HT and PCPDTBT as HTM, yielding a PCE of 3.1 and 4.4%, respectively. These PCE differences were attributed to the interfacial interaction between the functional thiophene moieties of the PCPDTBT and Sb_2S_3 layers, which resulted in higher photogenerated carriers (superior current density).

Even though it is well established that Sb_2S_3 ssSCs employing PCPDTBT exhibited higher photovoltaic performance, it is necessary to replace this extremely expensive HTM. Conventional P3HT offers a relatively cost-effective option since it is easy to synthesize and possesses solution processability in different solvents. Nevertheless, devices assembled with neat P3HT have low PCE values due to its lower hole mobility [15]. In this regard, several approaches have been developed to enhance the P3HT hole transport mobility, including different nanocomposites with one-dimensional carbon nanostructures, Ag, Au and ZnO nanoparticles (NP) [16–19]. For instance, in perovskite solar cells, Wang et al. [18] used a physically mixed Au-NP/P3HT as HTM to further increase the PCE value. This nanocomposite enabled 4 times improvement in the carrier mobility and electrical conductivity of neat P3HT, due to the increased ordering of polymer chains brought out by the NP. On the other hand, inorganic films comprised of NiO_x nanoparticles ($\text{NiO}_x\text{-NP}$) are attracting particular attention as a potential HTM in ssSCs with inverted architecture [20,21]. For normal architecture, the deposition of $\text{NiO}_x\text{-NP}$ films is restricted to physical techniques, such as the sputtering method [22]. Recently, Chiou et al. [23] investigated the use of NiO_x based nanocomposites prepared at various concentrations of poly[(9,9-

bis(3-(N,Ndimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctyl)fluorene] (PFN), as HTM in organic solar cells. For optimal $\text{NiO}_x\text{-NP}$ concentration, they obtained a PCE of 6.2%, higher than the 4.5% recorded for devices containing pristine $\text{NiO}_x\text{-NP}$. Hence, it is attractive to consider the synthesis of solution processed nanocomposites based on stable inorganic materials and P3HT as HTM of ssSCs.

In this study, we report the effect of $\text{NiO}_x\text{-NP}$ incorporation on the solution processed P3HT thin films used as HTM in Sb_2S_3 ssSCs. By spin coating different controlled-ratios of P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ suspension on the surface of the Sb_2S_3 absorber film, superior photovoltaic performance of Sb_2S_3 ssSCs was obtained relative to that based on pristine P3HT thin films. It was found that the hole mobility, conductivity and work function can be significantly tuned by varying the loading concentration of $\text{NiO}_x\text{-NP}$ into P3HT. Consequently, Sb_2S_3 ssSCs assembled with P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ as HTM in a device configuration of FTO/c- TiO_2 /mp- TiO_2 / Sb_2S_3 /P3HT or P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ /Ag, improved the PCE from 2.22 to 3.34% using 2% of $\text{NiO}_x\text{-NP}$ as the optimal concentration.

2. Experimental section

2.1. $\text{NiO}_x\text{-NP}$ synthesis

Unless specifically stated otherwise, all the reagents and materials were used as received without any further purification. Non-stoichiometric $\text{NiO}_x\text{-NP}$ powders were synthesized by a chemical precipitation method reported in previous work [24]. Briefly, a specific amount of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) was dispersed in 100 mL of DI water under magnetic stirring to obtain a 0.05 M solution, followed by drop by drop addition of 12 mL of 10 M NaOH (Sigma-Aldrich) solution. After 10 min reaction time, a green colloidal precipitate was obtained, copiously washed with DI water and centrifuged 5 times before being oven-dried overnight at 80 °C to remove any residual water; the as-prepared $\text{NiO}_x\text{-NP}$ powder was annealed at 400 °C for 12 h.

2.2. P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ nanocomposites

P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ nanocomposites were prepared by physically mixing $\text{NiO}_x\text{-NP}$ and P3HT (regioregular $M_w = 54,000\text{--}75,000$, Sigma-Aldrich). A total of 20 mg of P3HT was dissolved in 1 mL of chlorobenzene (Sigma-Aldrich) under magnetic stirring overnight. Afterwards, the solution was filtered by 0.2 μm syringe PTFE filter before it was mixed with various amounts of $\text{NiO}_x\text{-NP}$ powder. The resulting P3HT: $y\text{NiO}_x\text{-NP}$ suspensions correspond to y concentrations of 0, 0.5, 2 and 5 wt% $\text{NiO}_x\text{-NP}$, and were stirred before use.

2.3. Sample and device fabrication

Prior to all depositions, glass, indium tin oxide (ITO, SPI supplies) and FTO (GreatCell Solar) substrates were carefully washed with soap and cleaned with a mixture of 2-propanol/acetone/ethanol (1:1:1 v/v) under ultrasonication for 30 min. Subsequently, the substrates were UV-ozone treated for 20 min. For film conductivity, and optical measurements, the P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ suspensions were spin-coated (2000 r.p.m. for 1 min) on glass substrates, to obtain thin films. Similarly, a hole-conducting-only device was fab-

ricated on ITO substrate by spin-coating a poly(3,4-ethylenedioxy thiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS, Sigma-Aldrich) film at 2000 r.p.m. for 30 s, followed by vacuum annealing at 100 °C for 10 min. The P3HT:NiO_x-NP suspension was subsequently deposited by spin-coating at 2000 r.p.m. for 1 min and heated at 100 °C for 10 min, followed by evaporation of a 110 nm thick Al film.

For solar cell fabrication, a c-TiO₂ layer was spin-coated at 2000 r.p.m. for 1 min on FTO substrate and air annealed at 500 °C for 30 min, following the procedure reported previously [9]. Then, a mp-TiO₂ film was deposited onto c-TiO₂ by spin-coating at 2000 r.p.m. for 1 min and sintering at 450 °C for 30 min. For the deposition of Sb₂S₃, all the samples were transferred to a N₂-filled glovebox to spin-coat a precursor solution made of 1 M SbCl₃ (Sigma-Aldrich) and 1.8 M thiourea (Fermont) in 1 mL N,N-dimethylformamide (DMF, Sigma-Aldrich) at 2000 r.p.m. for 1 min. This sample was calcined at 300 °C for 2 min in a hot plate. Finally, the P3HT:NiO_x-NP suspensions were spin-coated onto the Sb₂S₃ films following the procedure described for the hole-conducting-only device. To complete device fabrication, 100 nm thick silver contacts were thermally evaporated.

2.4. Characterization

The nanocomposites absorbance spectra were measured using a UV-Vis-NIR Shimadzu spectrophotometer (UV-3101PC). The powder and films X-ray diffraction (XRD) patterns were collected at 0.5° grazing angle in a Rigaku diffractometer (D/MAX 2200) with Cu K α radiation. The film thickness was estimated by Alpha-Step profilometer (D-500). Cyclic voltammetry (CV) experiments were performed in a BioLogic multi-potentiostat workstation (VMP-300) with a conventional three-electrode cell using a Pt mesh as counter electrode, Ag/AgCl as reference electrode and P3HT:NiO_x-NP films deposited on FTO as working electrode. A 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu₄NPF₆, Sigma-Aldrich) in acetonitrile solution was used as electrolyte. Ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) was employed as the internal reference. CV measurements were taken from 0 to 1.5 V (vs. Ag/AgCl) with a scan rate of 100 mV/s. Work function values of the various layers were determined using a KP Technology Kelvin probe system (SKP-5050) equipped with a 2 mm vibrating gold tip (work function of 5.02 eV). For the determination of conductivity and hole mobility measurements, current density-voltage (*J*-*V*) curves were recorded with a Keithley digital source meter (2400) under dark. The morphology and thickness of distinct Sb₂S₃ ssSC layers were studied using Jeol field-emission scanning electron microscopy (FESEM, JSM.7800F). *J*-*V* characteristics of Sb₂S₃ ssSCs were obtained under

simulated solar light provided by a Newport xenon arc lamp simulator (Oriol Sol 3A) with light intensity adjusted by an AM 1.5G spectral filter. The incident-photon-conversion-efficiency (IPCE) spectra were obtained using a Sciencetech setup system consisting of a xenon lamp power source coupled with a monochromator controlled by a computer. Calibration was done using a monocrystalline reference photodiode. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out in a BioLogic multi-potentiostat workstation (VMP-300) in the frequency range from 1 MHz to 100 mHz under illumination. An AC voltage perturbation of 10 mV amplitude was applied over a forward DC bias varying from 0 to 0.5 V. The 0.11 cm² active area was delimited by a shadow mask.

3. Results and discussion

Fig. 1a exhibits the absorbance spectra variation upon the incorporation of NiO_x-NP on solution processed P3HT thin films. The UV-vis spectra show the corresponding absorption peaks of P3HT at 515, 548 and 605 nm in the wavelength range of 400–700 nm. All the spectra were normalized using the peak at 515 nm for convenient comparison of other peaks. As the concentration of NiO_x-NP increases, it is possible to observe a slight enhancement in the intensity of the vibronic absorption peaks at 540 and 605 nm, correlated to P3HT contributions from domains with larger order and π - π interchain interactions [25]. This phenomenon is similar to that previously reported for nanocomposites based on P3HT with Ag or carbon nanotubes [17,26]. Grazing angle XRD was also implemented to investigate the aforementioned observation. Here, it is important to note that the XRD pattern of the as-synthesized nanoparticles reveals characteristic diffraction peaks of a NiO_x cubic structure with average crystalline size \sim 20 nm (Fig. S1). The XRD pattern of bare P3HT films, on the other hand, shows the main peak at $2\theta = 5.42^\circ$ corresponding to the (1 0 0) plane of P3HT [27], as can be seen in Fig. 1b. After addition of NiO_x-NP, the intensity of the P3HT (1 0 0) diffraction plane increases while the peak shifts from 5.42° to 5.2°. These effects suggest an improved crystallinity in the nanocomposite films due to the interaction between P3HT and NiO_x-NP, as well as an increase in the out-of plane interlamellar spacing due to the incorporation of NiO_x-NP in the interchain space [28]. This result is consistent with the observed enhancement in the UV-vis spectra, as shown in the inset of Fig. 1.

The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels of P3HT:NiO_x-NP thin films, were established by cyclic voltammetry and the

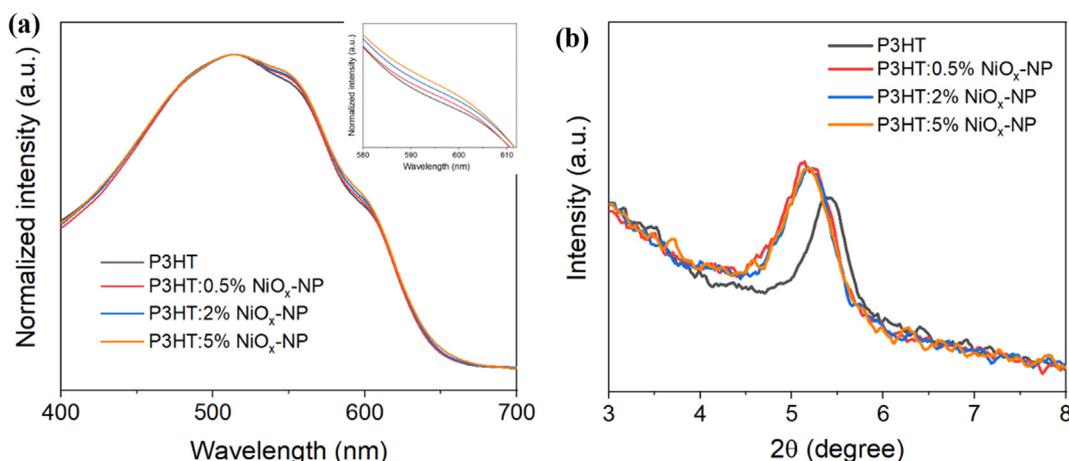


Fig. 1. (a) Normalized UV-vis absorption spectra and (b) grazing angle XRD patterns of bare P3HT and P3HT:NiO_x-NP nanocomposite thin films.

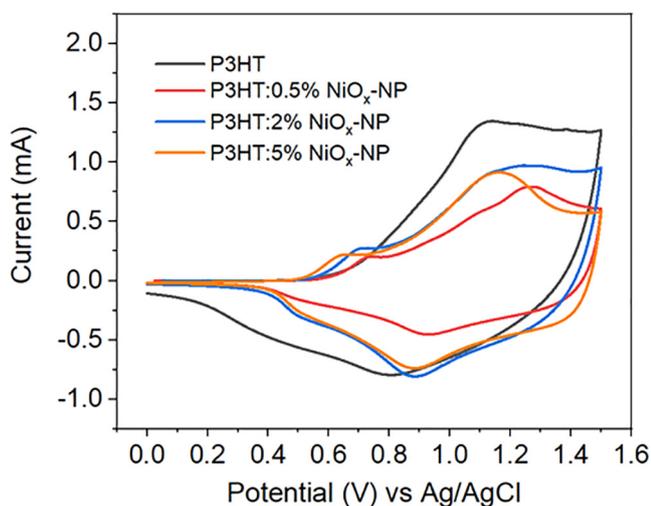


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the pristine P3HT and P3HT:NiO_x-NP thin films with different loading concentration deposited on FTO substrates, at a scan rate of 100 mV/s.

UV–vis spectra. Pristine P3HT thin films were also evaluated for comparison. Fig. 2 depicts the cyclic voltammograms collected using 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate as supporting electrolyte and ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) couple as a standard, with an onset oxidation potential $V_{\text{Fc/Fc}^+}^{\text{onset}} = 0.46$ V vs an Ag/AgCl electrode (not shown). The HOMO energy level was calculated as $E_{\text{HOMO}} = -q(V_{\text{ox}}^{\text{onset}} - 0.46 \text{ V}) - 4.8 \text{ eV}$, where q is the elementary charge, -4.8 eV is the energy level of Fc/Fc⁺ with respect to the vacuum level, and $V_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ is the onset potential of the films determined from the first oxidation potential, as shown in Fig. S2. The results are summarized in Table 1. Here, the HOMO of pristine P3HT agrees well with those reported in the literature [29]. It is also evident the gradual shift of the HOMO level to lower energy values (lower $V_{\text{ox}}^{\text{onset}}$) as the loading of NiO_x-NP increases in the nanocomposite films. This seems to confirm the direct interaction of NiO_x-NP with the polymer chains as indicated by the absorption analysis. In addition, the LUMO energy levels were determined by adding to the HOMO level the optical band gap obtained from the onset of absorption spectra (see Fig. S3). Values for the LUMO also shift to more positive energy values with the increase of NiO_x-NP as listed in Table 1. Thus, the HOMO and LUMO energy levels of P3HT can be tuned by incorporating different contents of NiO_x into the polymer.

The charge transport properties of P3HT:NiO_x-NP films were investigated to verify its potential as novel HTM. First, the electrical conductivities were measured at ambient conditions by a two-contact electrical method using the device configuration depicted in the inset of Fig. 3a. The corresponding current density–voltage (J - V) characteristics and the detailed results are presented in Fig. 3a and Table 1, respectively. The electrical conductivity (σ) is defined as $\sigma = L/(R \cdot b \cdot t)$, where L is the channel length (~ 5 mm), R is the film resistance (reciprocal of the slope), b is the channel width (~ 5 mm) and t is the film thickness reported in Table S1

[30]. According to Fig. 3a, the pristine P3HT samples exhibit larger resistance than the P3HT:NiO_x-NP nanocomposites, but upon incorporation of 0.5% NiO_x-NP, the conductivity is significantly enhanced by 1 order of magnitude (see Table 1). Furthermore, the hole mobility (μ) of the nanocomposite films was estimated from the $\log J/\log V$ plot after confirming the formation of the space charge-limited currents (SCLC) regime [31]. As shown in the inset of Fig. 3b, hole-conducting-only devices were fabricated using the configuration ITO/PEDOT:PSS/P3HT (or P3HT:NiO_x-NP)/Al. Fig. 3b depicts the ohmic and SCLC regimes in the $\log J/\log V$ plot for all of the hole-only devices measured under dark conditions. Here, it is evident that the all devices show similar values of the slope in the SCLC regime (Table S1), which according to the Mott-Gurney law [$\log J = \log(9\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0/8t^3) + 2 \log V$] must be 2 [32]. The values of the hole mobility of the nanocomposite films are also summarized in Table 1. All the nanocomposites show higher values of hole mobility than pristine P3HT, indicating that the use of P3HT:NiO_x-NP as HTM may enhance the hole transport properties in solid state solar cells.

Further, atomic force microscopy (AFM) was conducted to measure the surface roughness and topography of the P3HT:NiO_x-NP nanocomposite films deposited onto FTO substrates. Fig. 4 shows the AFM images at a scale of $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Bare FTO substrates were also determined as shown in Fig. S4. The pristine P3HT film attains a uniform surface with root mean square roughness (R_{rms}) of 10.9 nm. Incorporation of NiO_x-NP increases R_{rms} to 12.6, 16.2 and 21.9 nm for P3HT:0.5% NiO_x-NP, P3HT:2% NiO_x-NP and P3HT:5% NiO_x-NP, respectively. Although a rough surface might suggest polymer organization, it could also be due to the increasing number of NPs aggregates, or both.

To elucidate the improvement of photovoltaic performance upon the use of these novel HTMs, Sb₂S₃ ssSCs were assembled using a configuration FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Sb₂S₃/P3HT (or P3HT:NiO_x-NP)/Ag, as represented in Fig. 5a. Fig. 5b displays the cross-sectional FESEM image of one Sb₂S₃ device fabricated with P3HT as HTM. It is possible to identify four different layers consisting of ~ 70 nm-thick c-TiO₂, ~ 210 -thick mp-TiO₂, ~ 730 -thick Sb₂S₃ and ~ 225 nm-thick HTM. In this study, the Sb₂S₃ absorber layer was deposited onto mp-TiO₂ by spin-coating a precursor solution with a 1:1.8 M ratio of SbCl₃:thiourea. The grazing angle XRD pattern (Fig. S5) confirms the formation of a pure stibnite crystal structure, i.e. crystalline Sb₂S₃ film, which is in agreement with other publications that used solution deposition [12]. The schematic energy level diagram of each layer that composed the Sb₂S₃ ssSCs related to vacuum, including different P3HT:NiO_x-NP nanocomposites is illustrated in Fig. 5c. The conduction band (CB) edge of the TiO₂ layer was extracted from the literature [33]. For Sb₂S₃, the CB value (-3.7 eV) was determined using the Tauc plot from the absorption spectrum (Fig. S6) and the reported value of the valence band (VB) (-5.4 eV) [33]. As can be seen from the energy band alignment, all of the HOMO energy levels of P3HT:NiO_x-NP are more positive than that of the Sb₂S₃ VB edge, ensuring a hole injection from the absorber layer to the P3HT:NiO_x-NP films.

To complete the electronic structure of the solution processed P3HT:NiO_x-NP nanocomposite films, the Kelvin probe method under ambient conditions was implemented to determine their

Table 1

Summary of electrochemical and electrical properties of the P3HT:NiO_x-NP nanocomposites with different contents of NiO_x-NP, including pristine P3HT thin films.

Sample	$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ (V vs Ag/AgCl)	HOMO level (eV)	LUMO level (eV)	Conductivity (S cm ⁻¹)	Hole mobility (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
P3HT	0.67	-5.01	-3.04	1.38×10^{-5}	1.98×10^{-5}
P3HT:0.5% NiO _x -NP	0.62	-4.96	-3	1.83×10^{-4}	2.18×10^{-5}
P3HT:2% NiO _x -NP	0.58	-4.92	-2.95	3.52×10^{-4}	5.56×10^{-5}
P3HT:5% NiO _x -NP	0.51	-4.85	-2.88	4.74×10^{-4}	6.73×10^{-5}

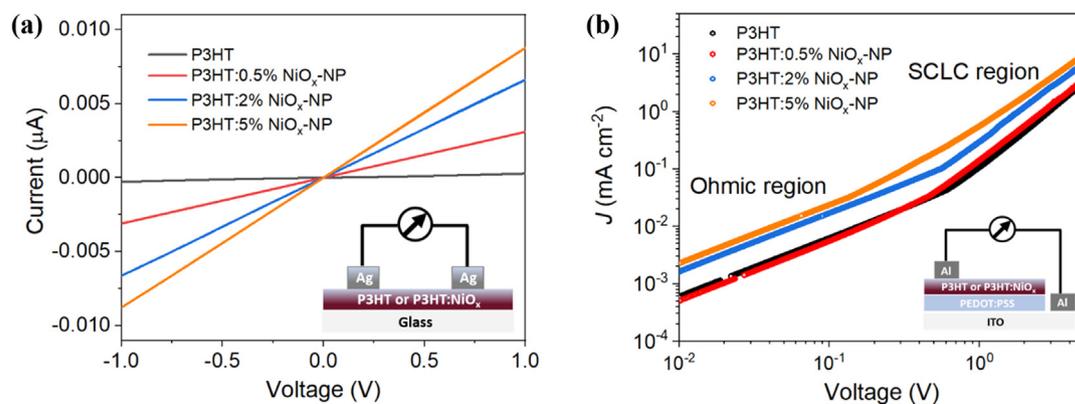


Fig. 3. (a) J/V characteristics at dark conditions and (b) J/V curves in double-logarithmic scale of hole-conducting-only devices of P3HT thin films with and without loading $\text{NiO}_x\text{-NP}$. Both insets depict the respective device configuration used to measure the conductivity and hole mobility.

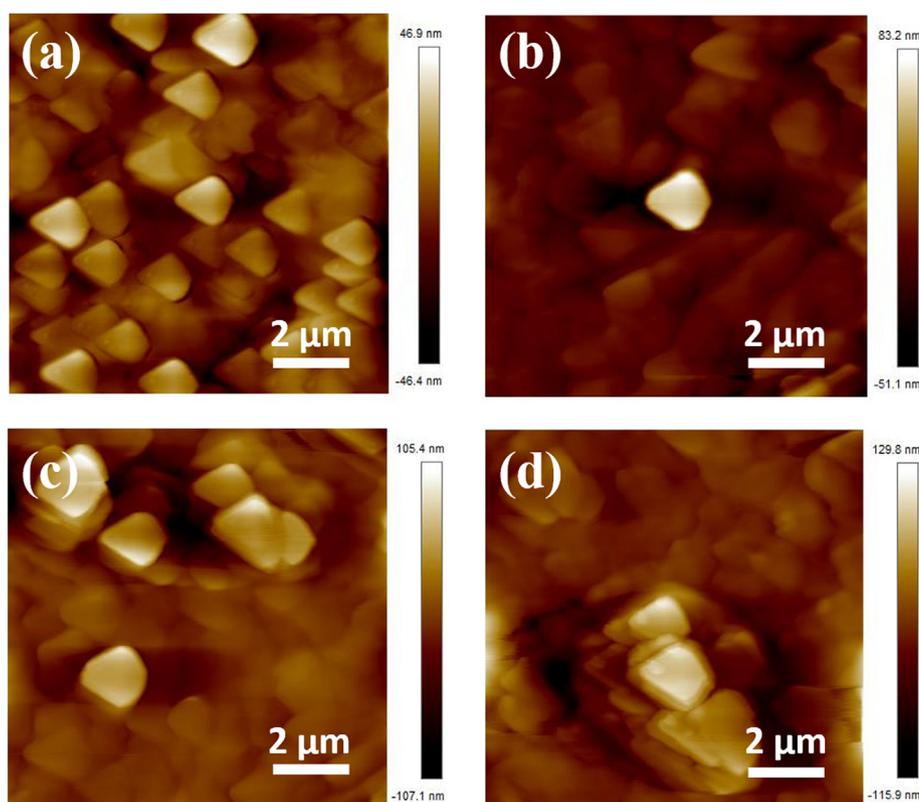


Fig. 4. AFM images of films: (a) P3HT, (b) P3HT:0.5% $\text{NiO}_x\text{-NP}$, (c) P3HT:2% $\text{NiO}_x\text{-NP}$ and (d) P3HT:5% $\text{NiO}_x\text{-NP}$.

work function (WF). In this technique, a parallel capacitor plate is formed between the Au tip and the sample, and the contact potential difference (CPD) of the samples is measured using the predetermined WF_{tip} of the Au tip (5.02 eV). The WF of different P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ samples is estimated as, $\text{WF}_{\text{sample}} = 5.02 \text{ eV} - q\text{CPD}$ and the variation in average values is shown in Fig. 5c. The Fermi level (E_F) of the pristine P3HT film at 0.28 eV above its VB edge is in good agreement with previous measurements [34]. In contrast to the HOMO energy levels, the WF values follow a downward shift in energy (more negative) upon incorporation of $\text{NiO}_x\text{-NP}$. This behavior suggests a possible p-doping effect of $\text{NiO}_x\text{-NP}$ in P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ nanocomposites.

Fig. 6a presents the J - V curves for the best-performing Sb_2S_3 ssSCs based on pristine P3HT and P3HT: $\text{NiO}_x\text{-NP}$ films as HTM, measured under 1 sun illumination (100 mW cm^{-2}). The corre-

sponding statistical photovoltaic parameters are listed in Table 2. The champion device fabricated with the pristine P3HT film used as reference cell, exhibits a short circuit current density (J_{sc}) of 10.17 mA cm^{-2} , an open circuit voltage (V_{oc}) of 0.51 V, and a fill factor (FF) of 43.54%, yielding a PCE of 2.22%. After loading $\text{NiO}_x\text{-NP}$ into the P3HT matrix, the Sb_2S_3 ssSCs show higher PCE of 2.65%, 3.25% and 2.29% with composites containing 0.5%, 2% and 5% $\text{NiO}_x\text{-NP}$ HTM, respectively. The best photovoltaic parameters ($J_{\text{sc}} = 12.12 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{\text{oc}} = 0.56 \text{ V}$ and $\text{FF} = 48.69\%$) were achieved with the optimum concentration of 2% $\text{NiO}_x\text{-NP}$ HTM. As can be seen, the improvement in PCE upon incorporation of $\text{NiO}_x\text{-NP}$ is mainly attributed to the enhanced J_{sc} and FF, implying: (1) improved hole mobility as confirmed by SCLC measurements, (2) improved hole injection from the Sb_2S_3 to the HTM due to a higher driving force as indicated in the band energy diagram (Fig. 5c), (3)

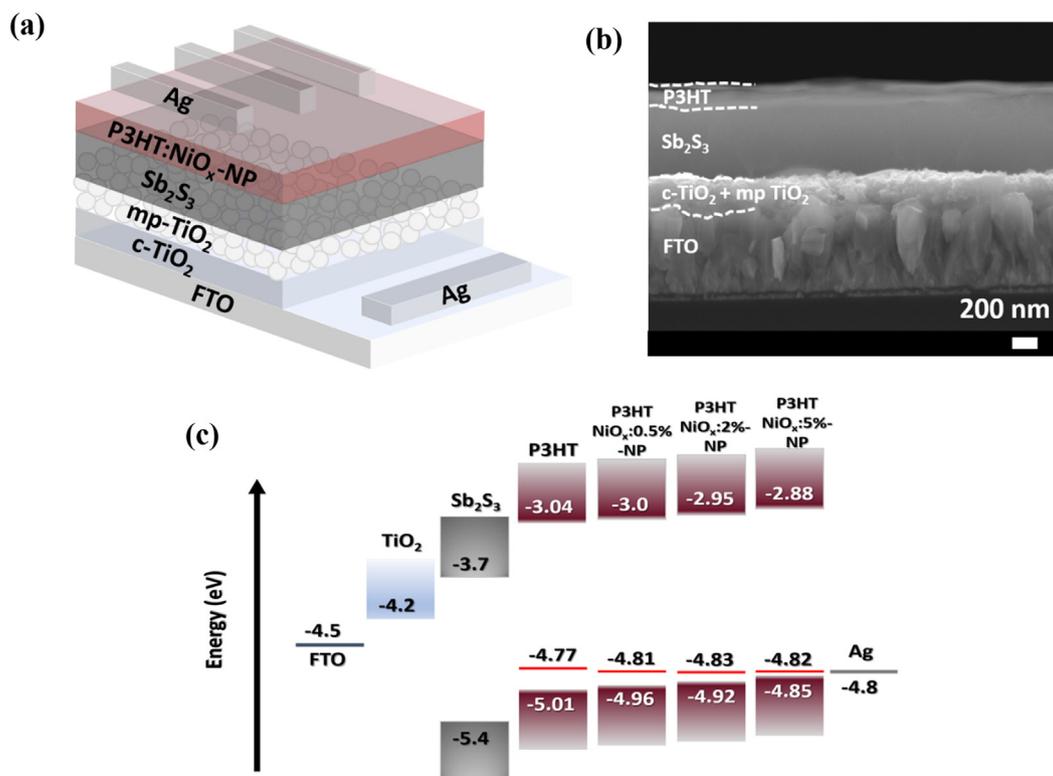


Fig. 5. (a) Schematic and (b) cross-sectional FESEM image of the device configuration. (c) Energy level alignment related to vacuum of the components used to fabricate Sb_2S_3 ssSCs. Fermi level values calculated by the Kelvin probe method are depicted by red lines. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

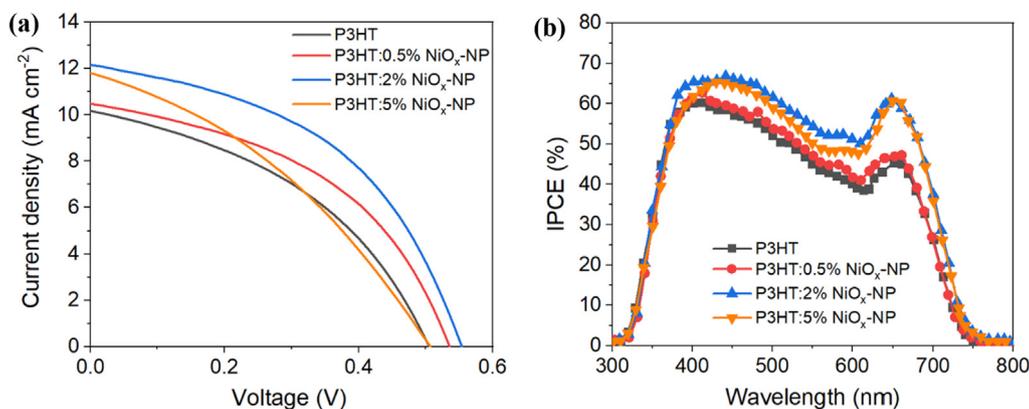


Fig. 6. (a) J - V curves under 100 mW cm^{-2} illumination. (b) IPCE spectra of the best-performing Sb_2S_3 ssSCs with P3HT and P3HT: NiO_x -NP HTM.

Table 2

Statistical photovoltaic parameters of Sb_2S_3 solar cells fabricated with pristine P3HT and P3HT: NiO_x -NP as HTM.

HTM	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
P3HT	9.07 ± 1.69	0.47 ± 0.04	40.97 ± 2.57	1.75 ± 0.47
P3HT:0.5% NiO_x -NP	9.35 ± 1.12	0.50 ± 0.04	46.32 ± 1.01	2.17 ± 0.48
P3HT:2% NiO_x -NP	11.86 ± 0.26	0.51 ± 0.05	47.81 ± 0.88	2.90 ± 0.44
P3HT:5% NiO_x -NP	11.26 ± 0.61	0.48 ± 0.03	35.79 ± 2.26	1.93 ± 0.36

p-doping brought out by the NiO_x -NP. Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) spectra were recorded to study the increase of J_{sc} . Fig. 6b illustrates the IPCE spectra of Sb_2S_3 ssSCs as a function of the excitation wavelength and NiO_x -NP content. The decrease in spectral intensity around 600 nm is considered to be the attenuation due to the P3HT layer absorption [35]. The

integrated J_{sc} values calculated from the IPCE spectra are 9.87, 10.08, 12.21, 11.68 mA cm^{-2} for devices assembled with P3HT, P3HT:0.5% NiO_x -NP, P3HT:2% NiO_x -NP and P3HT:5% NiO_x -NP, respectively. The results clearly show that Sb_2S_3 ssSCs based on HTM with concentrations of NiO_x -NP 2% exhibit higher IPCE values in the entire visible range (380–750 nm) compared with pristine

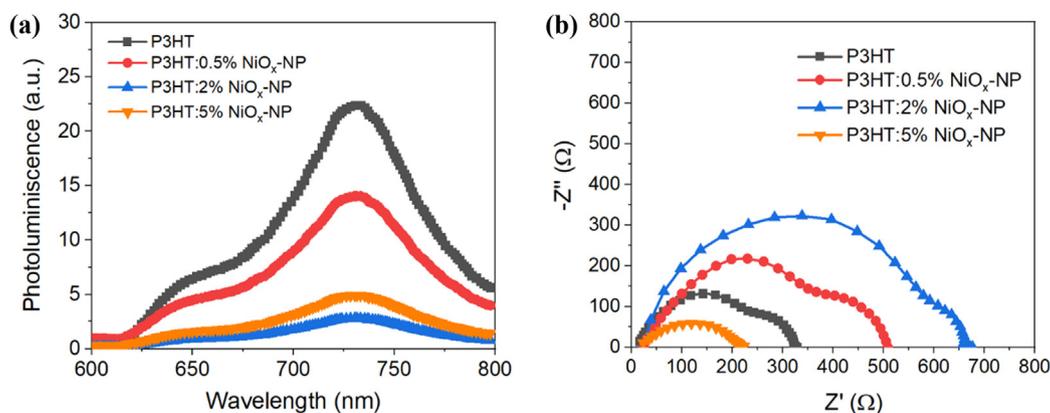


Fig. 7. (a) Steady-state PL spectra recorded for Sb₂S₃/HTM devices. (b) Nyquist plots of Sb₂S₃ ssSCs with P3HT and P3HT:NiO_x-NP HTM under illumination conditions.

P3HT devices. This observation agrees well with the trends in *J-V* measurements.

The addition of 5% NiO_x-NP into the P3HT film leads to superior charge transport properties, i.e. conductivity and hole mobility of the nanocomposite film, but shows lower photovoltaic performance relative to P3HT:2% NiO_x-NP when used as HTM for Sb₂S₃ ssSCs. A similar observation was found with Au nanoparticles and P3TAA nanocomposites used as HTM in perovskite ssSCs [18,36]. In both cases, there is an optimal concentration into the P3HT matrix, above which detrimental effects on efficient charge transfer and transport processes appear. To this regard, steady-state photoluminescence (PL) quenching measurements were performed on Sb₂S₃/P3HT or P3HT:NiO_x-NP nanocomposite samples deposited on FTO upon excitation at 532 nm (Fig. 7a). This technique is widely used to investigate the efficiency of charge transfer at the interface, because a high PL quenching (low PL intensity) corresponds to good charge transfer efficiency [37]. As shown in Fig. 7a, the PL intensity of P3HT is the highest of all samples but decreases upon the introduction of NiO_x-NP, independently of its concentration. The PL emission is quenched up to 60% of the initial emission intensity in P3HT:0.5% NiO_x-NP and is further reduced to 12% and 21% with P3HT:2% NiO_x-NP and P3HT:5% NiO_x-NP, respectively. This quenching suggests that P3HT:2% NiO_x-NP nanocomposites outperform P3HT:5% NiO_x-NP due to improved charge transfer at the Sb₂S₃/HTM interface, as well as better electron-hole pair separation. Excess of NiO_x-NPs might compromise device performance due to the introduction of trap states.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) allows further insight into the role of NiO_x-NP on the various factors affecting device performance. Fig. 7b shows the Nyquist plot of Sb₂S₃ ssSCs based on different HTM under 1 sun illumination. According to the model used for ssSCs [38], the experimental data can be well fitted to the equivalent circuit shown in Fig. S7. Briefly, the Nyquist plots consist of 2 arcs and a series resistance (*R_s*). The *R_s* is associated with the contribution from the contact and material resistance from the front to back contact. The first arc (high frequency region) corresponds to the recombination resistance (*R_{rec}*) at the interfaces of the absorbing layer with the transporting layers (i.e., TiO₂/Sb₂S₃ and Sb₂S₃/HTM) in parallel with the chemical capacitance of TiO₂. The arc at the low frequency region is attributed to the charge transport resistance inside the HTM (i.e. P3HT or P3HT:NiO_x-NP) coupled to its chemical capacitance. One important factor to consider when evaluating the Sb₂S₃ ssSCs photovoltaic performance upon introduction of NiO_x-NP is the *R_s*. By fitting the Nyquist plots, the *R_s* values are 24.43, 23.74, 23.08, 23.91 Ω for devices using as HTM P3HT, P3HT:0.5% NiO_x-NP, P3HT:2% NiO_x-NP and P3HT:5% NiO_x-NP, respectively. As can be seen, the *R_s* remained relatively

unchanged with the incorporation of NiO_x-NP and therefore cannot be considered as responsible for the enhanced photovoltaic performance. Here, it is worth noting that since no further differences were established between all Sb₂S₃ ssSCs at the TiO₂/Sb₂S₃ interface, any variation of *R_{rec}* should be related to the Sb₂S₃/HTM interface. As shown in Fig. 7b, *R_{rec}* of Sb₂S₃ devices follows the order P3HT:2% NiO_x-NP > P3HT:0.5% NiO_x-NP > P3HT > P3HT:5% NiO_x-NP, indicating a clear reduction in the recombination rate (larger *R_{rec}*) upon increasing NP content, except beyond 2% concentration. Lower *R_{rec}* compromises the lifetime of charge carriers and could be a consequence of doping states acting as recombination centers. Moreover, P3HT:5% NiO_x-NP films exhibited an aggregation at the interface with Sb₂S₃ as confirmed by AFM measurements. These agglomerates induce an increase in the surface roughness, resulting in poor contact between the Sb₂S₃ and HTM layers and a greater likelihood of charge recombination [39]. Analogous behavior was observed beyond certain concentration of bamboo-like carbon nanotubes into P3HT films used as HTM for perovskite solar cells [40].

4. Conclusions

In summary, we have demonstrated the use of solution processed P3HT:NiO_x-NP thin films as efficient HTM for Sb₂S₃ ssSCs. Hole mobility, conductivity and work function can be significantly tuned by varying the loading concentration of NiO_x-NP into P3HT. At the optimum concentration of 2%, Sb₂S₃ ssSC with configuration FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Sb₂S₃/P3HT (or P3HT:NiO_x-NP)/Ag achieved a 50% enhancement in PCE compared to the control device fabricated with pristine P3HT as HTM. Steady-state photoluminescence quenching indicated that all P3HT:NiO_x-NP nanocomposite HTMs can effectively extract holes from Sb₂S₃, which is consistent with the HOMO energy levels determined by electrochemical measurements. Nevertheless, the interfacial charge recombination analysis by electrochemical impedance spectroscopy explained the detrimental effect of excess NiO_x-NP beyond 2%, as facilitators of charge recombination [39,40]. These results offer useful insight on the development of HTM to improve the performance of ssSCs.

Acknowledgements

This work was supported by CONACYT-México (Projects 245754, 293591, 2016-01-2024) and UNAM (PAPIIT-IN103718). R. A. Miranda Gamboa and Y. A. Alarcón Altamirano are supported by CONACYT-México fellowships. We also are grateful to G. Casarubias, M. L. Ramón, O. Gomez-Daza, J. R. Herrera-Garza and C. R. Magaña for technical assistance.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.015>.

References

- [1] J. Min, Y.N. Luponosov, C. Cui, B. Kan, H. Chen, X. Wan, Y. Chen, S.A. Ponomarenko, Y. Li, C.J. Brabec, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700465.
- [2] S.-J. Sung, E.K. Gil, S.-J. Lee, Y.C. Choi, K.-J. Yang, J.-K. Kang, K.Y. Cho, D.-H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 56 (2017) 196.
- [3] A.M. Ganose, C.N. Savory, D.O. Scanlon, *Chem. Commun.* 53 (2017) 20.
- [4] Y.C. Choi, D.U. Lee, J.H. Noh, E.K. Kim, S.I. Seok, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 3587.
- [5] Y. Osorio Mayon, T.P. White, R. Wang, Z. Yang, K.R. Catchpole, *Phys. Status Solidi A* 213 (2016) 108.
- [6] S. Yuan, H. Deng, X. Yang, C. Hu, J. Khan, W. Ye, J. Tang, H. Song, *ACS Photonics* 4 (2017) 2862.
- [7] S. Yuan, H. Deng, D. Dong, X. Yang, K. Qiao, C. Hu, H. Song, H. Song, Z. He, J. Tang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 887.
- [8] H. Lei, G. Yang, Y. Guo, L. Xiong, P. Qin, X. Dai, X. Zheng, W. Ke, H. Tao, Z. Chen, B. Li, G. Fang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 16436.
- [9] O.A. Jaramillo-Quintero, M.E. Rincón, G. Vásquez-García, P.K. Nair, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 26 (2018) 709.
- [10] K. Tsujimoto, D.-C. Nguyen, S. Ito, H. Nishino, H. Matsuyoshi, A. Konno, G.R. Asoka Kumara, K. Tennakone, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13465.
- [11] E. Zimmermann, T. Pfadler, J. Kalb, J.A. Dorman, D. Sommer, G. Hahn, J. Weickert, L. Schmidt-Mende, *Adv. Sci.* 2 (2015) 1500059.
- [12] Y.C. Choi, S.I. Seok, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 2892.
- [13] S.H. Im, C.-S. Lim, J.A. Chang, Y.H. Lee, N. Maiti, H. Kim, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S.I. Seok, *Nano Lett.* 11 (2011) 4789.
- [14] J.G. Ibanez, M.E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O.A. Jaramillo-Quintero, B.A. Frontana-Urbe, *Chem. Rev.* 118 (2018) 4731.
- [15] A.W. Musumeci, G.G. Silva, J.-W. Liu, W.N. Martens, E.R. Waclawik, *Polymer* 48 (2007) 1667.
- [16] M.K. Smith, V. Singh, K. Kalaitzidou, B.A. Cola, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 14788.
- [17] B.K. Kuila, A. Garai, A.K. Nandi, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5443.
- [18] J.-Y. Wang, F.-C. Hsu, J.-Y. Huang, L. Wang, Y.-F. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 27676.
- [19] Y.-M. Chin, Y.-J. Lin, D.-S. Liu, *Thin Solid Films* 548 (2013) 453.
- [20] A.S. Subbiah, A. Halder, S. Ghosh, N. Mahuli, G. Hodes, S.K. Sarka, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1748.
- [21] H. Zhang, J. Cheng, F. Lin, H. He, J. Mao, K.S. Wong, A.K.-Y. Jen, W.C.H. Choy, *ACS Nano* 10 (2016) 1503.
- [22] B.A. Nejjand, V. Ahmadi, H.R. Shahverdi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 21807.
- [23] G.-C. Chiou, M.-W. Lin, Y.-L. Lai, C.-K. Chang, J.-M. Jjiang, Y.-W. Su, K.-H. Wei, Y.-J. Hsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 2232.
- [24] X. Yin, P. Chen, M. Que, Y. Xing, W. Que, C. Niu, J. Shao, *ACS Nano* 10 (2016) 3630.
- [25] P.J. Brown, D.S. Thomas, A. Köhler, J.S. Wilson, J.-S. Kim, C.M. Ramsdale, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Phys. Rev. B* 67 (2013) 064203.
- [26] M.-C. Wu, Y.-Y. Lin, S. Chen, H.-C. Liao, Y.-J. Wu, C.-W. Chen, Y.-F. Chen, W.-F. Su, *Chem. Phys. Lett.* 468 (2009) 64.
- [27] J.S. Kim, Y. Park, D.Y. Lee, J.H. Lee, J.H. Park, J.K. Kim, K. Cho, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 540.
- [28] D. Sainova, S. Janietz, U. Asawapirom, L. Romaner, E. Zojer, N. Koch, A. Vollmer, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1472.
- [29] O. Solomeshch, Y.J. Yu, A.A. Goryunkov, L.N. Sidorov, R.F. Tuktarov, D.H. Choi, J.-I. Jin, N. Tessler, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4456.
- [30] H.J. Snaith, M. Grätzel, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3643.
- [31] T. Kirchartz, Beilstein, *J. Nanotechnol.* 4 (2013) 180.
- [32] P. Kovacic, S.M. Willis, J.D. Matichak, Hazel E. Assender, A.A.R. Watt, *Org. Electron.* 13 (2012) 687.
- [33] X. Wang, R. Tang, C. Wu, C. Zhu, T. Chen, *J. Energy Chem.* 27 (2018) 713.
- [34] R.J. Davis, M.T. Lloyd, S.R. Ferreira, M.J. Bruzek, S.E. Watkins, L. Lindell, P. Sehati, M. Fahlman, J.E. Anthony, J.W.P. Hsu, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1721.
- [35] T. Fukumoto, T. Moehl, Y. Niwa, Md.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, L. Etgar, *Adv. Energy Mater.* 3 (2012) 29.
- [36] A.K. Nandi, A. Shit, P. Chal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2018), <https://doi.org/10.1039/C8CP01385C>.
- [37] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3417.
- [38] H.-S. Kim, I. Mora-Seró, V. Gonzalez-Pedro, F. Fabregat-Santiago, E.J. Juarez-Perez, N.-G. Park, J. Bisquert, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2242.
- [39] D. Liu, M.K. Gangishetty, T.L. Kelly, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 19873.
- [40] M. Cai, V.T. Tiong, T. Hreid, J. Bell, H. Wang, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 2784.