



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ELECTRODEPÓSITOS DE POLI-3,4-ETILENDIOXITIOFENO (PEDOT) SOBRE
ELECTRODOS TRANSPARENTES DE ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO COMO
ÁNODOS EN CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS DE HETEROUNIÓN EN
EL BULTO.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
Q. ALEX URIEL PALMA CANDO

TUTOR: Dr. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE
INSTITUTO DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F. ENERO 2013



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.

AGRADECIMIENTOS

- A mi Padre Celestial por brindarme salud, entereza y sabiduría para nutrirme de toda esta maravillosa experiencia.
- A mi querida Familia que a pesar de la distancia siempre siento su apoyo.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por abrirme las puertas de tan prestigiosa institución a nivel mundial.
- Esta tesis corresponde a los estudios realizados con una beca otorgada por el Gobierno de México, a través de la Secretaria de Relaciones Exteriores, con número de expediente 7446 y al CONACyT por el financiamiento a través del proyecto No. 179356.
- A mi tutor el Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, investigador adscrito al Instituto de Química de la UNAM, por permitirme realizar el proyecto de investigación en el Laboratorio de Electroquímica del Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable UAEMex- UNAM (CCIQS), por ser un guía en el transcurso de la investigación realizada, y principalmente, por motivarme y ayudarme a dar otro gran paso en mi formación científica.
- Al Dr. Ernesto Rivera, Dr. Julio César Aguilar, Dr. Víctor Ugalde y Dra. Ana Lilia Ocampo por sus acertadas correcciones y aportaciones realizadas al trabajo.
- Al Dr. José Luis Maldonado por sus oportunos comentarios, además de permitirme realizar la caracterización fotovoltaica de las celdas solares en el Centro de Investigaciones en Óptica.
- A la Dra. Margarita Rivera por sus consejos en lo referente al tratamiento de imágenes obtenidas en AFM y al Ing. Mario Monroy por su buena disposición y ayuda en la adquisición de dichas imágenes en el Laboratorio de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM.
- Al Dr. Gustavo López por su ayuda en la obtención de imágenes de SEM y los espectros de XPS de las muestras analizadas en los Laboratorios de Microscopía y XPS del CCIQS.
- Al Dr. Óscar Olea por facilitarme el uso del equipo para realizar los recubrimientos por centrifugado en el Laboratorio de Nanotecnología del CCIQS.
- A toda la “comunidad ecuatoriana” y en especial a los compañeros del laboratorio Ibeth, Pablo, Pato y Alfredo, por su todo su apoyo, que además de las interesantes discusiones referentes al proyecto hicieron muy entretenidos los días, tardes y noches en el transcurso de esta investigación.

*A mí amada Ibeth por hacerme sentir
que todo lo que necesito en la vida es su amor.*

PRESENTACIONES EN EVENTOS

Partes de este trabajo se han presentado en la modalidad de exposición oral o póster en los siguientes eventos:

*30° Congreso Latinoamericano de Química, CLAQ - 2012,
47° Congreso Mexicano de Química, y el
31° Congreso Nacional de Educación Química
Cancún, Quintana Roo, del 27-31 de Octubre de 2012*

*XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.
5th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society
Toluca, Estado de México, del 11-15 de Junio de 2012*

*QuimiUNAM 2012
Ciudad de México, Distrito Federal, del 14-16 de Noviembre de 2012*

*Simposio interno del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
Toluca, Estado de México, del 7-8 de Noviembre de 2012*

*Simposio interno del Instituto de Química
Ciudad de México, Distrito Federal, del 3-5 de Diciembre de 2012*

*Red MATUEM Taller sobre Celdas Fotovoltaicas Orgánicas (OPVs)
Ciudad de México, Distrito Federal, del 27-28 de Junio de 2011*

*Segunda Reunión de Trabajo Proyecto CONACyT-SENER 153094 “Diseño y
desarrollo de celdas solares orgánicas (OPVs) eficientes para la generación de
energía eléctrica limpia”
Ciudad de México, Distrito Federal, del 27-28 de Junio de 2012*

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Área geométrica del electrodo
$A^{700\text{nm}}$	Absorbancia a una longitud de onda de 700 nm
A_{EA}	Área electroactiva del electrodo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AN	Acetonitrilo
BHJ-OPVd	Dispositivo fotovoltaico orgánico de heterounión en el bulto
C	Concentración del polímero depositado
CA	Cronoamperometría (Electrodepósitos potenciostáticos)
CA0.5mM	Depósitos potenciostáticos de ePEDOT utilizando sol. EDOT 0.5 mM y TBAP 0.1 M.
CA-B	Depósitos potenciostáticos de ePEDOT utilizando como electrolito de soporte TBAB
CA-F	Depósitos potenciostáticos de ePEDOT utilizando como electrolito de soporte TBAF
CA-P	Depósitos potenciostáticos de ePEDOT utilizando como electrolito de soporte TBAP
CE	Contraelectrodo
CP	Cronopotenciometría (Electrodepósitos galvanostáticos)
CP-P	Depósitos galvanostáticos de ePEDOT utilizando como electrolito de soporte TBAP
CV	Voltametría cíclica (Electrodepósitos potenciodinámicos) o voltamperograma cíclico
CV-P	Depósitos potenciodinámicos de ePEDOT utilizando como electrolito de soporte TBAP
D_0	Coefficiente de difusión de contraiones
D_{CT}	Coefficiente de difusión de huecos
E°	Potencial redox formal
EDOT	3,4-etilendioxitiofeno
EDTA	Etilendiaminotetraacetato de sodio
E_g	Energía del band gap o banda prohibida
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
ePEDOT	Electrodepósitos de PEDOT
E_p^{ox}	Potencial de pico de oxidación
E_p^{red}	Potencial de pico de reducción
ESCR	Modelo de relajación conformacional electroquímicamente estimulado
F	Constante de Faraday (96485 C/mol)
FF	Factor de llenado
ICP	Polímeros intrínsecamente conductores
$\text{In}(\text{OH})_3$	Hidroxilos superficiales no enlazados a la matriz del ITO
InOOH	Hidroxilos superficiales enlazados a la matriz del ITO
i_{pa}	Corriente de pico de oxidación
i_{pc}	Corriente de pico de reducción
ITO	Óxido de indio (III) dopado con óxido de estaño (IV)
J_{max}	Densidad de corriente de potencia máxima
J_{SC}	Densidad de corriente en corto circuito
k	Constante de Boltzman (1.38×10^{-23} J/K)
L	Espesor de las películas
MEH:PPV	Poli-[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilen vinileno]

n	Número de electrones involucrados en la reacción al electrodo
n_c	Número de portadores de carga
NIR	Radiación electromagnética en la región del infrarrojo cercano
OLED	Diodos orgánicos emisores de luz
OPVd	Dispositivos fotovoltaicos orgánicos
PAC	Poliacetilenos
PCBM	1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil-[6,6]-metanofullereno
PEDOT	Poli-3,4-etilendioxitiofeno
PEDOT:PSS	Poli-3,4-etilendioxitiofeno dopado con ácido poli-4-estirensulfónico
P_{in}	Potencia de luz incidente
P_{max}	Potencia máxima
Q	Total de carga impuesta al aplicar un cambio de potencial
Q_a	Carga anódica del polímero
Q_c	Carga catódica del polímero
Q_{dl}	Carga capacitiva del electrodo
RE	Electrodo de referencia
rRMS	Raíz cuadrática media de la rugosidad
SEM	Microscopía de barrido electrónico
t	Tiempo de pulso
T	Temperatura absoluta
TBAB	Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
TBAP	Perclorato de tetrabutilamonio
TBAF	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
TCO	Óxidos conductores transparentes
UV-vis	Radiación electromagnética en la región del ultravioleta y visible
v	Velocidad de barrido de potencial
VE	Ventana de electroactividad del medio
VEA	Volumen electroactivo del polímero
V_{max}	Voltaje de potencial máxima
V_{OC}	Voltaje de circuito abierto
VT	Ventana de trabajo del monómero
WE	Electrodo de trabajo
XPS	Espectrometría fotoelectrónica de rayos X
$z_i e$	Carga del portador
η	Eficiencia de conversión energética
λ	Longitud de onda
μ	Movilidad de cargas
ρ	Factor de rugosidad
σ	Conductividad total de polímero
σ_0	Conductividad de los contraiones
σ_{CT}	Conductividad de los huecos

RESUMEN

Se realizaron electrodepositos de poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) sobre electrodos transparentes de óxido de indio (III) dopado con óxido de estaño (IV) (ITO) mediante tres técnicas electroquímicas: cronoamperometría, cronopotenciometría, y voltametría cíclica a partir de una disolución de EDOT en concentración 5 mM teniendo como electrolito de soporte las sales de perclorato, tetrafluoroborato y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en concentración 0.1 M y como disolvente acetonitrilo anhidro. Se obtuvo una ecuación que relaciona la absorbancia ($\lambda = 700$ nm) con el espesor de las películas de PEDOT electrodepositado (ePEDOT), obtenido directamente con la técnica de AFM en modo oscilante. Además, se estudió la morfología con la ayuda de SEM, observándose que la topología que presentan los electrodepositos es de tipo “fibrillas”. Estas rugosidades aumentan de altura al incrementar el espesor del electrodeposito polimérico. Se caracterizaron electroquímicamente los distintos depósitos de ePEDOT mostrando excelentes propiedades. También se determinaron los coeficientes de difusión de huecos mediante el modelo de Cottrell y coeficientes de difusión de contraiones con el modelo de relajación conformacional electroquímicamente estimulada (ESCR). Estos fueron directamente proporcionales al espesor de las películas. Los electrodepositos fueron incorporados, como ánodos, a dispositivos fotovoltaicos de heterounión en el bulto (BHJ-OPVd), con una arquitectura ITO/ePEDOT/MEH:PPV-PCBM/Metal de Wood. Se obtuvo eficiencias menores en las BHJ-OPVds elaboradas con películas de ePEDOT comparadas con las de celdas con PEDOT:PSS depositado por recubrimiento por centrifugado, debido principalmente a la morfología heterogénea de los depósitos de ePEDOT lo que provoca rugosidades altas en ciertas zonas que pueden generar micro cortos circuitos en la celda.

La eficiencia de conversión energética para una BHJ-OPVd con ePEDOT, se mejoró al electropolimerizar EDOT en concentración de 0.5 mM (10 veces más baja que la utilizada inicialmente) y a un potencial de 1.15 V vs $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgNO}_3$ durante 130 s. De esta manera, se obtuvieron depósitos de ePEDOT con buenas características electroquímicas. Los depósitos así generados se emplearon en la elaboración de BHJ-OPVds llegando a obtener una eficiencia mayor para la celda con depósito de ePEDOT (0.13 %) comparado con el depósito de PEDOT:PSS (0.10 %), debido posiblemente a la morfología parecida que éstos presentan y a las mejores propiedades conductoras del ePEDOT.

Finalmente, se realizó un tratamiento electroquímico oxidativo a electrodos de ITO con el objetivo de producir grupos hidroxilos superficiales enlazados al bulto del depósito de ITO. La superficie se caracterizó con un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS). Así, se cuantificó un incremento de más del 25 % en la concentración de hidroxilos enlazados a la superficie después del tratamiento de oxidación electroquímica, comparable a la producción de los mismos con plasma de aire, técnica predilecta para tratar oxidativamente electrodos de ITO. Este último estudio fue realizado con miras a modificar el electrodo desnudo formando una monocapa con moléculas afines sobre la superficie del ITO y depositar ePEDOT de características óptimas para su uso como ánodo en BHJ-OPVds de manera más eficiente, pero esto va más allá de los objetivos del presente trabajo.

Palabras claves: PEDOT, ITO, cronopotenciometría, cronoamperometría, voltametría cíclica, espectrofotometría UV-vis, caracterización morfológica, XPS, capa extractora de huecos, celdas orgánicas solares de heterounión en el bulto, coeficientes de difusión de huecos y contraiones, caracterización electroquímica.

ABSTRACT

Electrodeposition of poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) on indium tin oxide transparent electrodes (ITO) was carried out by three different electrochemical techniques: chronoamperometry, chronopotentiometry and cyclic voltammetry. The electropolymerization was made from a solution of 5 mM EDOT in acetonitrile. Tetrabutylammonium perchlorate, tetrafluoroborate or hexafluorophosphate were used as supporting electrolytes. The UV-vis spectra and absorbance at 700 nm wavelength of electrodeposits PEDOT (ePEDOT) were determined in order to correlate them with the experimental thickness obtained by tapping AFM. Moreover, the morphology was observed by scanning electronic microscopy (SEM) showing a porous surface with elongated particles like fibrils. Roughness high increased when thicker electrodeposits were produced. The electrochemical characterization showed excellent characteristics for ePEDOT. Also, both diffusion coefficients of holes and counterions were determined by Cottrell and electrochemically stimulated conformational relaxation (ESCR) models, respectively. The diffusion coefficients had a directly dependence with the electrodeposits thickness. Bulk heterojunction organic photovoltaic devices (BHJ-OPVd) were fabricated with the structure, ITO/ePEDOT/MEH:PPV-PCBM/Wood's metal. Photovoltaic devices with ePEDOT showed lower efficiencies compared to OPVds with PEDOT:PSS deposited by spin coating, mainly because the heterogeneous roughness for PEDOT electrodeposited. For this reason, micro shorts were produced in the cells.

Improved efficiencies for devices with ePEDOT electrodeposited were achieved with electropolymerization using a 0.5 mM EDOT/ 0.1 M TBAP in acetonitrile solution. This EDOT concentration was ten times lower than concentration used at the first part. A static potential of 1.15 V vs Ag^o/AgNO₃ was applied for 130 s. These new ePEDOT deposits showed excellent electrochemical properties too. The photovoltaic devices with ePEDOT showed better efficiencies (0.13 %) compared to PEDOT:PSS (0.10 %) devices, due to both kind of devices presented almost same morphology and the better conductive properties of PEDOT electrodeposited.

Finally, an electrochemical oxidation treatment was applied on ITO electrodes in order to produce bonding surface hydroxyl groups "InOOH". Surface characterization was made by X-rays photoemission spectroscopy (XPS). In this way, relative hydroxyl concentration was increased from 20 % for clean ITO electrodes through 26 % for treated ITO electrodes. This relative concentration hydroxyl results is comparable with the results achieved with plasma air treatment. This part of the work was made thinking in the ITO electrode modification with small molecules in order to form a monolayer on ITO surface. The monolayer may improve the characteristics of ePEDOT deposits on modified ITO. However, this was beyond the scope of the present study.

Keywords: PEDOT, ITO, chronopotentiometry, chronoamperometry, cyclic voltammetry, UV-vis spectroscopy, morphological characterization, XPS, hole extraction layer, bulk heterojunction organic photovoltaic device, hole and counterion diffusion coefficient, electrochemical characterization.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
DEDICATORIA	iii
PRESENTACIONES EN EVENTOS	iv
SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
ÍNDICE DE CONTENIDO	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES	1
1.1. POLÍMEROS INTRÍNSECAMENTE CONDUCTORES	1
1.2. POLI-3,4-ETILENDIOXITIOFENO.....	2
1.3. ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE PEDOT.....	4
1.4. CARGADO Y DESCARGADO DE POLÍMEROS CONDUCTORES.	6
1.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODEPÓSITOS DE ICPs.....	8
1.5.1. <i>Caracterización de la estabilidad, reversibilidad y adherencia de películas de ICPs</i>	8
1.5.2. <i>Transporte de carga dentro de películas de ICPs</i>	10
1.6. CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS	15
1.7. CARACTERIZACIÓN DE EFICIENCIA DE CONVERSIÓN ENERGÉTICA EN CELDA FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS.....	19
1.8. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	20
1.9. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	22
1.10. ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO COMO ÁNODO EN OPVds.	23
1.11. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FOTOLETRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	27
CAPÍTULO II	
PROBLEMA, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	30
2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	30
2.2. HIPÓTESIS	31

2.3. OBJETIVOS	31
2.3.1. <i>Objetivo general</i>	31
2.3.2. <i>Objetivos específicos</i>	31
CAPÍTULO III	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
3.1. OBTENCIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA ABSORBANCIA ($A_{\lambda = 700 \text{ nm}}$) Y EL ESPESOR DE PELÍCULAS DE PEDOT SOBRE ITO.	33
3.1.1. <i>Limpieza de los electrodos de ITO</i>	33
3.1.2. <i>Electrodepósitos de PEDOT/ClO_4^-, PEDOT/PF_6^- y PEDOT/BF_4^- sobre ITO mediante cronoamperometría (CA)</i>	33
3.1.3. <i>Electrodepósitos de PEDOT/ClO_4^- sobre ITO mediante cronopotenciometría (CP)</i>	34
3.1.4. <i>Electrodepósitos de PEDOT/ClO_4^- sobre ITO mediante voltametría cíclica (CV)</i>	34
3.1.5. <i>Medición del espectro UV-vis para películas de PEDOT sobre ITO</i>	35
3.1.6. <i>Medición del espesor de las películas de PEDOT sobre ITO mediante AFM en modo oscilante</i>	35
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LOS DISTINTOS ELECTRODEPÓSITOS DE PEDOT SOBRE ITO MEDIANTE SEM.	36
3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS DISTINTOS ELECTRODEPÓSITOS DE PEDOT SOBRE ITO.....	36
3.3.1. <i>Determinación de la reversibilidad y estabilidad de las películas</i>	36
3.3.2. <i>Estudio de la adherencia y contacto eléctrico entre el polímero y el electrodo</i>	36
3.3.3. <i>Determinación del coeficiente de difusión de huecos (D_{CT}) y contraiones (D_0) mediante el modelo de Cottrell y el modelo ESCR, respectivamente</i>	37
3.4. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS DE HETEROUNIÓN EN EL BULTO.	37
3.4.1. <i>Preparación del depósito PEDOT:PSS mediante recubrimiento por centrifugado sobre electrodos de ITO</i>	37
3.4.2. <i>Preparación de la disolución de la capa activa de MEH-PPV:PCBM</i>	37
3.4.3. <i>Depósitos de capa activa de MEH-PPV:PCBM sobre ánodos de ITO/ePEDOT mediante recubrimiento por centrifugado</i>	38
3.4.4. <i>Depósitos de metal de Wood, como cátodos, sobre electrodos de ITO/PEDOT/MEH- PPV:PCBM</i>	38
3.4.5. <i>Caracterización de la eficiencia de conversión energética de las BHJ-OPVds construidas</i>	38
3.5. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ELECTRODOS DE ITO MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	39
3.5.1. <i>Tratamiento de oxidación electroquímico a electrodos de ITO, en una disolución acuosa de KNO_3 0.1 M</i>	39

3.5.2. Caracterización superficial mediante XPS de los electrodos de ITO tratados electroquímicamente.....	39
--	----

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES 40

4.1. OBTENCIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE ABSORBANCIA Y ESPESOR DE PELÍCULAS DE PEDOT SOBRE ITO.....	40
4.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS DISTINTOS ELECTRODEPÓSITOS DE PEDOT SOBRE ITO MEDIANTE SEM.....	55
4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS DISTINTOS ELECTRODEPÓSITOS DE PEDOT SOBRE ITO.....	57
4.3.1. Estudios de estabilidad, reversibilidad y adherencia de películas de ePEDOT de 50 y 15 nm.....	57
4.3.2. Determinación de los coeficientes de difusión de huecos y contraiones.....	61
4.4. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS DE HETEROUNIÓN EN EL BULTO.....	68
4.5. OPTIMIZACIÓN DEL ELECTRODEPÓSITO DE PEDOT SOBRE ITO Y COMPARACIÓN CON UN DEPÓSITO DE PEDOT:PSS POR CENTRIFUGADO, PARA SU USO COMO ÁNODO EN UNA BHJ-OPVd.....	74
4.6. TRATAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE ELECTRODOS DE ITO MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA Y XPS, RESPECTIVAMENTE.....	83

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES..... 89

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES..... 92

ANEXOS..... 93

REFERENCIAS 104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Valores de rugosidad y espesor de los distintos electrodepósitos de PEDOT/CIO ₄ ⁻ por CA sobre ITO hallados mediante AFM en modo oscilante.....	47
Tabla II.	Valores de rugosidad para los depósitos de ePEDOT sobre ITO, obtenidos mediante CA utilizando distintos electrolitos de soporte TBAP, TBAF y TBAB con tiempos de pulso de 4.5, 5 y 4 s, respectivamente, y técnicas electroquímicas de CP con pulso de corriente de 8s y CV a $v = 100$ mV/s por 4 ciclos.....	52
Tabla III.	Comparación entre el espesor calculado y espesor experimental para los depósitos de ePEDOT, utilizando distintos electrolitos de soporte y técnicas electroquímicas (intervalo de confianza del 95 %,.....)	53
Tabla IV.	Potenciales de pico de oxidación y reducción y potencial redox formal de los distintos depósitos de ePEDOT sobre ITO con espesores de 50 y 15 nm.	60
Tabla V.	Porcentaje de pérdida de carga para los distintos depósitos de ePEDOT sobre ITO, de espesor 50 y 15 nm.	60
Tabla VI.	Coefficientes de difusión de huecos (D_{CT}) y contraiones (D_0) para depósitos de PEDOT sobre ITO, de espesor 50, 30 y 15 nm, obtenidos mediante cronoamperometría utilizando los tres distintos electrolitos de soporte, calculados mediante la aplicación de un potencial inicial de 0.50 V hasta un potencial final de 0.80 V.	67
Tabla VII.	Parámetros de conversión para BHJ-OPVds teniendo como ánodos depósitos de ePEDOT sobre ITO de espesor 50 nm, usando lámpara de Xe a 100 mW/cm ² . Estos valores corresponden a la Fig. 47.....	70
Tabla VIII.	Parámetros de conversión para BHJ-OPVds teniendo como ánodos depósitos de ePEDOT sobre ITO de espesor 30 nm, usando lámpara de Xe a 100 mW/cm ² . Estos valores corresponden a la Fig. 48.....	72
Tabla IX.	Parámetros de conversión para BHJ-OPVds teniendo como ánodos depósitos de ePEDOT sobre ITO de espesor 15 nm, usando lámpara de halógenos a 100 mW/cm ² . Estos valores corresponden a la Fig. 49.	73
Tabla X.	V_{OC} y J_{SC} , obtenidas con un multímetro bajo iluminación solar directa, de BHJ-OPVds con depósitos de ePEDOT sobre ITO obtenidos mediante CA aplicando un pulso de 1.15 V durante 130 s.....	75
Tabla XI.	Absorbancia a $\lambda=700$ nm, parámetros de rugosidad y espesor experimental y calculado con la Ec. (16), para electrodepósito CA 0.5 mM y depósitos PEDOT:PSS ($\alpha = 0.05$).	78
Tabla XII.	Potencial de oxidación y reducción, y porcentaje de pérdida de carga del depósito CA 0.5 mM.	80
Tabla XIII.	Coefficientes de difusión de huecos (D_{CT}) y contraiones (D_0) para un electrodepósito CA 0.5 mM y un depósito PEDOT:PSS por centrifugado, calculados mediante la aplicación de un potencial inicial de 0.50 V hasta un potencial final de 0.80 V en una disolución libre de monómero con electrolito de soporte TBAP 0.1M.....	80
Tabla XIV.	Parámetros de conversión para BHJ-OPVds teniendo como ánodos depósitos CA 0.5 mM y PEDOT:PSS, usando lámpara de halógenos a 100 mW/cm ² . Estos valores corresponden a la Fig. 56.....	82
Tabla XV.	Áreas y concentración relativa de hidroxilos en la superficie de electrodos de ITO limpio y tratado electroquímicamente, antes y después de complejación con disolución de EDTA 1 mM (pH = 13).	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.	Esquema de la estructura química de diversos polímeros conductores.....	2
Fig. 2.	Esquema de la estructura química a) EDOT, b) PEDOT:ClO ₄ ⁻ , c) PSS.....	2
Fig. 3.	Síntesis de EDOT partiendo del oxalato de dietilo y del tiodiglicolato de dietilo	3
Fig. 4.	Mecanismo de electropolimerización del EDOT	5
Fig. 5.	Esquema de una celda de tres electrodos (izq) e imagen de la celda utilizada en este estudio para la electrodeposición de PEDOT sobre ITO (der).....	5
Fig. 6.	a) Esquema de las energías involucradas en un proceso de ionización molecular. E _{IP-v} es la energía de ionización vertical, E _{rel} , la energía de relajación en el estado ionizado, E _{dis} , la energía de distorsión en el estado basal necesaria para que la molécula adopte la geometría de equilibrio del estado ionizado, y E _{IP-d} , la energía de ionización de la molécula distorsionada, b) Esquema de bandas en el dopaje de ICPs y transiciones ópticas para los estados polarónicos y bipolarónicos, c) Formación del estado polarónico y bipolarónico de ICPs heterocíclicos de cinco miembros, durante el cargado de la cadena polimérica.....	8
Fig. 7.	Voltamperograma de un polímero conductor.....	9
Fig. 8.	Esquema del transporte de cargas electrónicas en PEDOT oxidado.....	10
Fig. 9.	Esquema del transporte de cargas iónicas en PEDOT oxidado.....	11
Fig. 10.	Esquema de una BHJ-OPVd.....	16
Fig. 11.	Diagrama de niveles de energía de los componentes de una típica BHJ-OPVd, con una película de MEH:PPV-PCBM como capa activa y una película de PEDOT:PSS como capa extractora de huecos, referenciados al nivel de vacío.....	17
Fig. 12.	Esquema de la conversión de energía solar a eléctrica en OPVds.....	17
Fig. 13.	Ampliación de la interfase n-p en una BHJ-OPVd.....	19
Fig. 14.	Gráfica de densidad de corriente vs voltaje con los parámetros característicos.....	20
Fig. 15.	Esquema de la interacción del micro cantiléver y la muestra, y los componentes principales del AFM.....	21
Fig. 16.	Esquema del funcionamiento y componentes del SEM.....	23
Fig. 17.	Esquema de bandas de conducción y valencia (a) TCO sin dopar (aislante), (b) TCO dopado (semiconductor).....	24
Fig. 18.	Band gap de varios óxidos y nivel fermi de sus respectivos metales puros.....	25
Fig. 19.	Esquema de la modificación superficial de ITO con una monocapa de trietoxi-2-tienilsilano y posterior electrodeposición de PEDOT.....	26
Fig. 20.	Vista esquemática de la superficie de ITO con generación de grupos hidroxilos superficiales.....	26
Fig. 21.	Esquema de los componentes y funcionamiento del XPS.....	28
Fig. 22.	Esquema de un espectro XPS amplio (izq) y de O 1s deconvolucionado en cuatro señales A-D que cuantifican la concentración del átomo de oxígeno en diversos ambientes químicos (der).....	29
Fig. 23.	Esquema e imagen de la celda utilizada para medir el espectro UV-vis de electrodos de ITO.....	35
Fig. 24.	Esquema de la elaboración de la BHJ-OPVd. Depósito de la capa activa y del metal de Woods.....	38
Fig. 25.	Ventana de electroactividad del medio (VE) y electropolimerización del EDOT 5 mM teniendo como electrolito de soporte TBAP 0.1 M (P) en AN a una v = 100 mV/s.....	40
Fig. 26.	Cronoamperogramas de electropolimerización de EDOT sobre ITO utilizando una disolución de EDOT 5 mM/ TBAP 0.1 M en AN, con un potencial de oxidación de 1.31 V durante 10, 20 y 30 s. El gráfico interno muestra los cronoamperogramas para tiempos de 1, 2 y 5 s.....	41

Fig. 27.	Espectros UV-vis de depósitos potenciostáticos de PEDOT/CIO ₄ ⁻ obtenidos a un potencial de 1.31 V vs Ag ^o /AgNO ₃ a distintos tiempos de pulso. Los espectros se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.	43
Fig. 28.	Espectros UV-vis de un depósito CA-P 4.5 s a distintos niveles de dopaje y desdopaje.	43
Fig. 29.	a) Gráfica de (Ahv) ² vs hv y b) extrapolación a A = 0 del depósito CA-P sometido a un potencial de reducción de -1.40 V para la determinación del band gap óptico.	45
Fig. 30.	Imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles de los depósitos de ePEDOT/CIO ₄ ⁻ sobre ITO mediante CA a un potencial de 1.31 V vs Ag ^o /AgNO ₃ , a diversos tiempos de pulso. Las imágenes se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.	46
Fig. 31.	Ejemplo de análisis de escalón para un depósito potenciostático de ePEDOT/CIO ₄ ⁻ de 5 s e imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles de los depósitos CA-P a tiempos de pulso de 2.5, 3.5 y 4.5 s. Las imágenes se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.	48
Fig. 32.	Absorbancia (a λ=700 nm) en función del espesor de películas de ePEDOT/CIO ₄ ⁻ sobre ITO depositadas mediante CA a tiempos de pulso de 1 a 30 s con α=0.05 y regresión lineal para tiempos de pulso de 1 a 10 s.	49
Fig. 33.	Espectros UV-vis para depósitos de PEDOT sobre ITO mediante CA, con tres distintos electrolitos de soporte: TBAP (CA-P 5s), TBAF (CA-F 5s) y TBAB (CA-B 4s). Los espectros se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.	50
Fig. 34.	Cronoamperogramas de electropolimerización de PEDOT sobre ITO utilizando una disolución de EDOT 5 mM/ TBAP (CA-P), TBAB (CA-B) o TBAF (CA-F) 0.1 M en AN, con un potencial de oxidación de 1.31 V durante 4.5, 4 y 5 s, respectivamente.	51
Fig. 35.	Imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles de los depósitos de ePEDOT sobre ITO obtenidos mediante CA utilizando distintos electrolitos de soporte TBAP, TBAF y TBAB con tiempos de pulso de 4.5, 5 y 4 s, respectivamente. Las imágenes se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.	52
Fig. 36.	a) Cronopotenciograma y b) voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de EDOT sobre ITO utilizando una disolución de EDOT 5 mM/TBAP 0.1 M en AN, con una corriente de 2.5 mA durante 8 s y un E _{+λ} de 1.15 V a una v de 100 mV/s por 4 ciclos, respectivamente. Los gráficos internos muestran los cronoamperogramas del dopaje de las películas a un potencial de 1.31 V durante 30 s en una disolución libre de monómero.	54
Fig. 37.	Imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles para depósitos de ePEDOT sobre ITO, utilizando técnicas CP y CV. Las imágenes se obtuvieron dopando posteriormente a la películas a un potencial de 1.31 V.	55
Fig. 38.	Imágenes de SEM de las películas CA-P (obtenidas como se indica en el texto), de espesor a) 15 nm y b) 50 nm.	56
Fig. 39.	Gráfica de Qa/Qc vs #ciclo para un depósito CA-P de 50 nm de espesor. El gráfico interno corresponde a los CV 1, 2, 25 y 50.	58
Fig. 40.	Gráfica de Qa/Qc vs #ciclo para un depósito CA-P de 15 nm de espesor. El gráfico interno corresponde a los CVs 1, 2, 20 y 30.	58
Fig. 41.	Voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido (v) desde 5 a 1000 mV para un depósitos CA-P de espesor 50 nm, medidos en la respectiva disolución libre de monómero. El gráfico interno muestra la gráfica de i _{pa} e i _{pc} vs velocidad de barrido.	62
Fig. 42.	Voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido (v) desde 5 a 1000 mV para un depósito CA-P de espesor 15 nm, medidos en la respectiva disolución libre de monómero. El gráfico interno muestra la gráfica de i _{pa} e i _{pc} vs velocidad de barrido.	62
Fig. 43.	Gráficas para la determinación del coeficiente de difusión de huecos y contraiones del depósito CA-P a) corriente vs tiempo, E ₀ = -1.00V y E _{ox} = 0.80 V para CA-P e ITO, el gráfico interno muestra la ampliación para la gráfica teniendo como electrodo ITO desnudo, b) relación lineal de la gráfica de Cottrell, corriente vs inverso de la raíz cuadrada del tiempo, y c) relación lineal de la gráfica tipo ESCR.	63

Fig. 44.	a) Diagrama de perturbación, b) cronoamperogramas y c) coeficientes de difusión de huecos (D_{CT}) y de contraiones (D_0), en función del potencial inicial aplicado en un paso de potencial hasta $E_{ox} = 0.80$ V, para un depósito de ePEDOT/ ClO_4^- obtenido por cronoamperometría, calculados con las diversas ecuaciones.	64
Fig. 45.	a) Diagramas de perturbación, b) cronoamperogramas y c) Coeficientes de difusión de huecos (D_{CT}) y de contraiones (D_0), en función del potencial final aplicado en un paso de potencial desde $E_i = -0.90$ V, para un depósito de ePEDOT/ ClO_4^- obtenido por cronopotenciometría, calculados con las diversas ecuaciones.	66
Fig. 46.	<i>Collage</i> de la elaboración y caracterización fotovoltaica de una BHJ-OPVd.	69
Fig. 47.	Curvas J-V para celdas elaboradas con electrodepositos de PEDOT sobre ITO de espesor 50 nm y depósito de PEDOT:PSS por centrifugado.	69
Fig. 48.	Curvas J-V para celdas elaboradas con electrodepositos de PEDOT sobre ITO de espesor 30 nm y depósito de PEDOT:PSS por centrifugado.	71
Fig. 49.	Curvas J-V para celdas elaboradas con electrodepositos de PEDOT sobre ITO de espesor 15 nm y depósito de PEDOT:PSS por centrifugado.	72
Fig. 50.	Electrodepósitos de PEDOT sobre ITO mediante CA aplicando potencial de oxidación de a) 1.31 V con tiempos de pulso de 1 a 20 s, y b) 1.07 V durante 600 s.	74
Fig. 51.	Cronoamperograma de electropolimerización de EDOT sobre ITO utilizando una disolución de EDOT 0.5 mM/ TBAP 0.1 M en AN, con un potencial de oxidación de 1.15 V durante 130 s.	76
Fig. 52.	Imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles para un electrodeposito CA 0.5 mM y un depósito de PEDOT:PSS.	76
Fig. 53.	Espectros UV-vis de electrodepositos de PEDOT sobre ITO mediante CA a un potencial de oxidación de 1.31 V (CA-P 15 nm) y 1.15 V (CA 0.5 mM), y de un depósito de PEDOT:PSS por centrifugado.	77
Fig. 54.	Imágenes de SEM de los depósitos a) CA 0.5 mM, y b) PEDOT:PSS (obtenidos como se indica en el texto)	78
Fig. 55.	a) Gráfica de Q_a/Q_c vs #ciclo y b) voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido desde 5 a 1000 mV, para electrodeposito CA 0.5 mM. Los gráficos internos corresponden a los ciclos 1, 2, 20 y 30 y a la gráfica de i_{pa} y i_{pc} vs velocidad de barrido, respectivamente.	79
Fig. 56.	Curvas J-V para celdas elaboradas con electrodepositos CA 0.5 mM, depósito de PEDOT:PSS por centrifugado y sin capa extractora de huecos (Blanco).	81
Fig. 57.	a) Ventana de electroactividad, y b) cronoamperograma a un potencial de oxidación de 2.50 V, obtenidos en una disolución KNO_3 0.1 M en agua desionizada teniendo como WE al ITO.	84
Fig. 58.	Espectro amplio de XPS de la superficie de un electrodo de ITO.	84
Fig. 59.	Espectros acotados de XPS de átomos de carbono (C 1s), oxígeno (O 1s), indio (In 3d5/2), y estaño (Sn 3d5/2) presentes en la superficie de un electrodo de ITO.	85
Fig. 60.	Espectro O 1s deconvolucionado, de la superficie de un electrodo de ITO limpio (sin sonificado con EDTA)	86
Fig. 61.	Espectro O 1s deconvolucionado, de la superficie de un electrodo de ITO con tratamiento de oxidación electroquímico a) antes y b) después de sonificado con disolución de EDTA 1 mM.	87

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1. POLÍMEROS INTRÍNECAMENTE CONDUCTORES

El descubrimiento de los conductores orgánicos poliméricos en 1977, hecho por Shirakawa, MacDiarmid y Heeger [1], marcó el inicio de una era de crecimiento dramático en un campo que hizo ganar a sus pioneros el Premio Nobel en Química en el 2000. El número de publicaciones y patentes obtenidos en este campo, denominado por Heeger la “cuarta generación de polímeros” ha crecido constantemente en los últimos 30 años. Los polímeros intrínsecamente conductores (ICPs por sus siglas en inglés) han pasado de ser una curiosidad de laboratorio a ser una industria madura de productos con aplicaciones comerciales reales.

Los primeros ejemplos de ICPs, basados en poliacetilenos (PAC) dopados oxidativamente, afrontaron varios obstáculos que evitaron su comercialización industrial. El material se degrada fácilmente en el aire y no se conoce la existencia de buenos métodos para facilitar la procesabilidad de los PAC. Estos inconvenientes llevaron a la investigación de estructuras poliméricas alternas en la búsqueda de estabilidad, procesabilidad y alta conductividad en ICPs. A lo largo de los años, varios tipos de polímeros prometedores han emergido como potenciales útiles alternativas a los PAC (Fig. 1) para aplicaciones comerciales, incluyendo los polipirroles, polianilinas y politiofenos [2].

Los politiofenos constituyen una familia de materiales π -conjugados, cuyas propiedades físicas y químicas están estrechamente relacionadas con la estructura de los compuestos de los que se obtienen. Estos pueden sintetizarse por polimerización química o electroquímica de sus monómeros, que son tiofenos sustituidos convenientemente. La química de los tiofenos está bien establecida y ha sido desarrollada por mucho tiempo, por lo que se han sintetizado y caracterizado varias estructuras moleculares [3], [4], [5]. Además, existen diversas metodologías para modificar a los tiofenos debido a que son bloques de construcción ideales en reacciones de acoplamiento catalizadas por metales. El éxito de estos materiales se debe a sus excelentes propiedades químicas y físicas así como su excelente estabilidad al medio ambiente. Un uso reciente de este tipo de polímeros, es la fabricación de dispositivos fotovoltaicos orgánicos (OPVds por sus siglas

en inglés), ya que este tipo de materiales tienen un sistema deslocalizado de electrones π que pueden transportar portadores de carga [6].

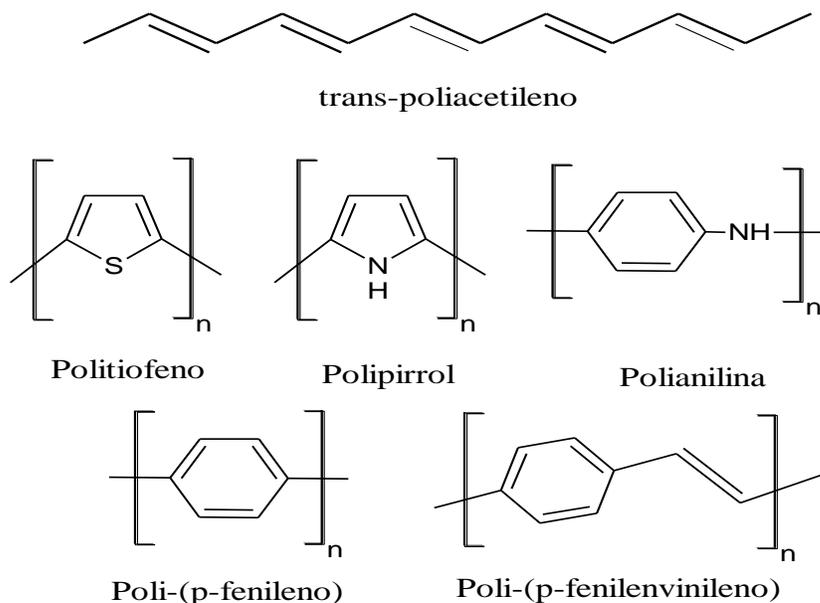


Fig. 1. Esquema de la estructura química de diversos polímeros conductores

1.2. POLI-3,4-ETILENDIOXITIOFENO

Uno de los politiófenos más utilizado en el campo de los dispositivos electrónicos orgánicos, lo constituye el poli-3,4-etilendioxitiofeno, PEDOT (Fig. 2b), que durante las pasadas dos décadas ha sido intensamente estudiado debido a su alta conductividad y excelente estabilidad [7]. Además, en su estado dopado tiene muy buena transparencia en la región UV-vis, por lo que el PEDOT ha encontrado muchas aplicaciones en el campo de sensores, recubrimientos antiestáticos, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), ventanas electrocrómicas, y se le ha adoptado como el material extractor de huecos predilecto en OPVs, en forma de PEDOT:PSS [8].

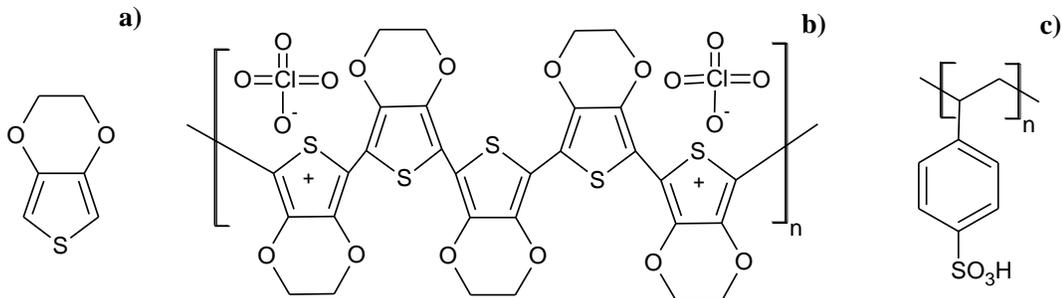


Fig. 2. Esquema de la estructura química a) EDOT, b) PEDOT: ClO_4^- , c) PSS

Una descripción detallada de la síntesis para el ácido 3,4-etilendioxitiofeno-2,5-dicarboxílico fue hecha por Gogte *et al.* en 1967 [9]. La descarboxilación de intermediarios dialquilados en los hidroxilos llevó al EDOT al sustituirse con una cadena etilénica (Fig. 3). Desde su introducción dentro de la química de los ICPs, su producción industrial ha sido basada en la ruta de Gogte con cambios menores utilizando descarboxilación con catalizadores de cobre en el último paso [10].

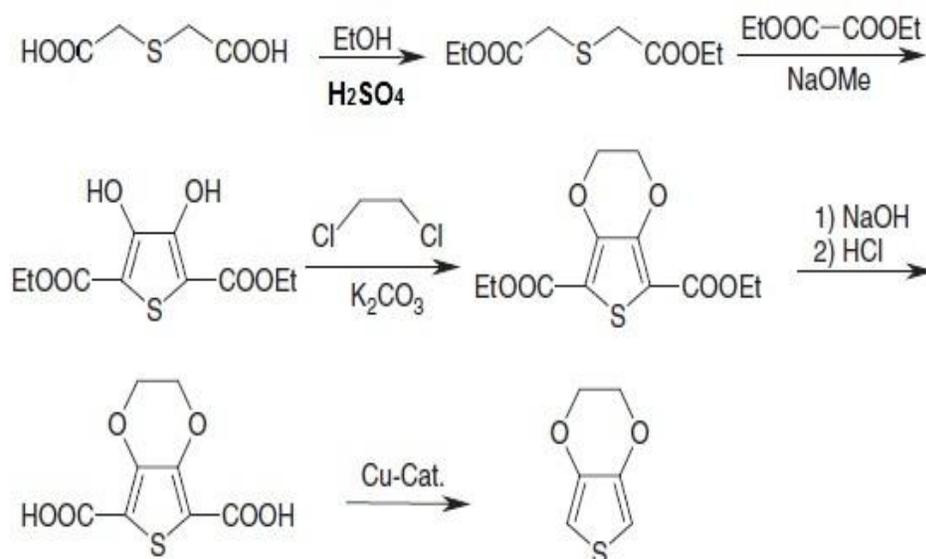


Fig. 3. Síntesis de EDOT partiendo del oxalato de dietilo y del tiodiglicolato de dietilo

El PEDOT fue por primera vez sintetizado por científicos de los Laboratorios de BAYER AG a los finales de los 1980 [11]. La polimerización química del EDOT fue llevada a cabo por Jonas *et al.*, y el nombre comercial Baytron fue dado al PEDOT. Las capas de PEDOT muestran excepcional estabilidad y transparencia en su estado oxidado así como alta conductividad sobre los 300 S/cm². En 1991, el problema de la insolubilidad en agua fue superado mediante la polimerización del EDOT en presencia de ácido poli-4-estirensulfónico, PSS [7] (Fig. 2c). La polimerización fue hecha en una suspensión acuosa dando una dispersión de PEDOT:PSS soluble en agua. Esto estimuló de gran manera la investigación científica, y una amplia variedad de aplicaciones del PEDOT en el campo de los dispositivos electrónicos se abrió paso [12].

Para crear películas de PEDOT de interés para dispositivos prácticos, al menos cuatro diferentes métodos han sido empleados. El primero es usar un oxidante tal como cloruro de hierro para polimerizar el monómero y un polielectrolito tal como el PSS para mantener las moléculas de

PEDOT en suspensión. Estas dispersiones de PEDOT:PSS pueden ser fácilmente depositadas por centrifugación creando películas delgadas con propiedades eléctricas razonables. La conductividad de estas películas es modesta (*e.g.*, 10 S/cm), presumiblemente porque el PSS forma una capa alrededor del PEDOT que previene el buen contacto entre las cadenas después de que las películas son formadas [13]. El segundo método es usar deposición electroquímica provocando que el polímero sea formado sobre el ánodo. La electropolimerización de PEDOT fue llevada a cabo en primer lugar por Dietrich y Heinze en 1994 [14], y en los últimos años ha surgido el interés como un método alternativo a la deposición de películas por recubrimiento (*e.g.* inmersión, centrifugado, *etcétera*). La deposición electroquímica puede ser llevada a cabo fácilmente sobre electrodos y proveer películas con mejores propiedades eléctricas que la polimerización química [15]. Debido a que se requiere transporte de carga para formar las películas, este método asegura que el PEDOT está eléctricamente conectado al sustrato conductor. Los dos últimos métodos involucran la polimerización oxidativa sobre superficies sólidas. La polimerización en fase vapor involucra la polimerización de EDOT sobre una superficie que ha sido previamente cubierta con una capa de oxidante. La última técnica es igualmente oxidativa y requiere de equipos de alto vacío muy especializados y costosos, además de ser difícilmente escalable.

1.3. ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE PEDOT

Empleando la polimerización por vía electroquímica, o electropolimerización, el PEDOT puede ser fácilmente depositado sobre superficies conductoras (*e.g.* Pt, carbón vítreo, ITO, *etcétera*) usando distintas técnicas electroquímicas. Las películas pueden ser generadas bajo corriente constante (cronopotenciometría, método galvanostático), bajo potencial constante (cronoamperometría, método potencioestático) o también mediante barridos cíclicos de potencial (voltametría cíclica, método potenciodinámico). Tanto el agua como el acetonitrilo e inclusive ciertos líquidos iónicos orgánicos han demostrado ser útiles como disolventes para la deposición electroquímica de PEDOT [16]. Al alcanzar un valor de potencial de oxidación donde el monómero genera radicales catión que reaccionan para producir dímeros y estos a su vez tetrameros que polimerizan (Fig. 4) se tendrá la formación de un depósito del polímero conductor [17].

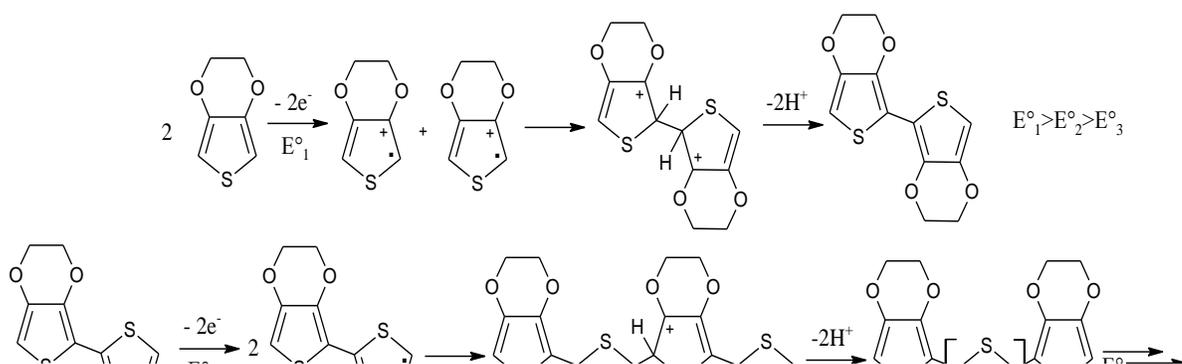


Fig. 4. Mecanismo de electropolimerización del EDOT

Las reacciones de electropolimerización se realizan usualmente en una celda de tres electrodos conectados a un potenciostato/galvanostato (Fig. 5). Este arreglo consiste en un recipiente cerrado que permite la desoxigenación del sistema, el ingreso de los reactantes y suficiente espacio para un electrodo de trabajo (WE por sus siglas en inglés) donde ocurre la reacción de interés, un contraelectrodo (CE por sus siglas en inglés) a través del cual circula la corriente y un electrodo de referencia (RE por sus siglas en inglés) respecto al cual se mide el potencial aplicado al electrodo de trabajo. La disolución introducida en la celda de tres electrodos incluye un disolvente apropiado para el monómero de interés y el electrolito soporte. Este último garantiza la conductividad del medio.

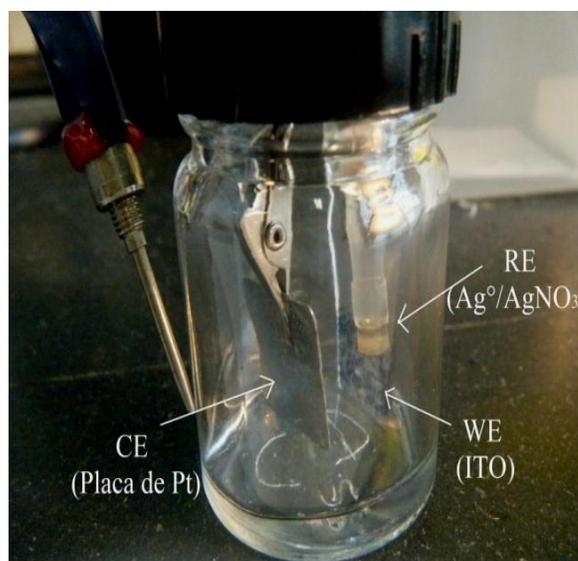
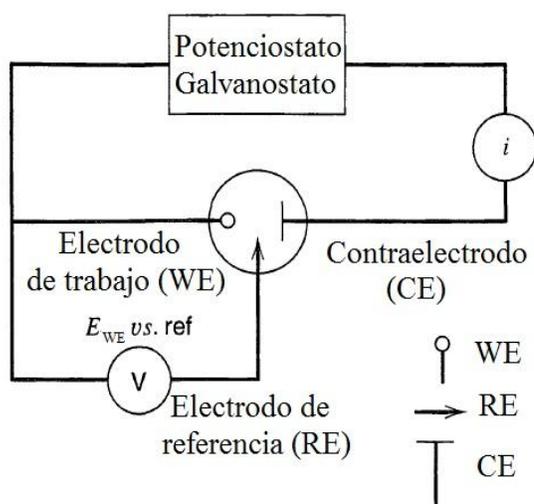


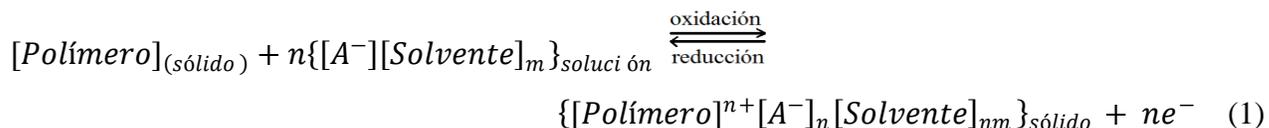
Fig. 5. Esquema de una celda de tres electrodos (izq) e imagen de la celda utilizada en este estudio para la electrodeposición de PEDOT sobre ITO (der)

Los requerimientos experimentales no son extremos, pudiéndose trabajar a temperaturas y presiones ambientales. La condición más restrictiva es la necesidad de una atmósfera inerte, que se logra con burbujeo suave y directo de nitrógeno o argón puros (previamente saturados con el disolvente utilizado para evitar cambios en la concentración) a la disolución, por varios minutos, para desplazar al oxígeno disuelto.

La ventaja de la electropolimerización es el fácil control de las propiedades del depósito como: a) el espesor (factor clave para su uso en OPVds, discutido más adelante) [18], b) la morfología (que tiene un gran impacto en el área de contacto con la capa activa de OPVds) y, c) la conductividad (manipulando el estado de dopaje), controlando las distintas variables inherentes al depósito electroquímico. Entre éstas se puede mencionar el potencial o corriente aplicado, el tiempo de pulso, el número de ciclos, la velocidad de barrido, la concentración del monómero, los electrolitos de soporte y los disolventes utilizados, la temperatura, *etcétera*. Finalmente, otra ventaja de la electropolimerización sobre la polimerización clásica de monómeros, es que la gran preocupación de solubilizar el polímero se elimina, ya que únicamente es necesario disolver el monómero (*e.g.*, EDOT) que al polimerizar se deposita directamente en el electrodo.

1.4. CARGADO Y DESCARGADO DE POLÍMEROS CONDUCTORES.

El proceso de cargado, también llamado dopaje u oxidación, puede ser considerado como una reacción redox reversible en el estado sólido que esta descrita de una forma muy simplificada de la siguiente manera:



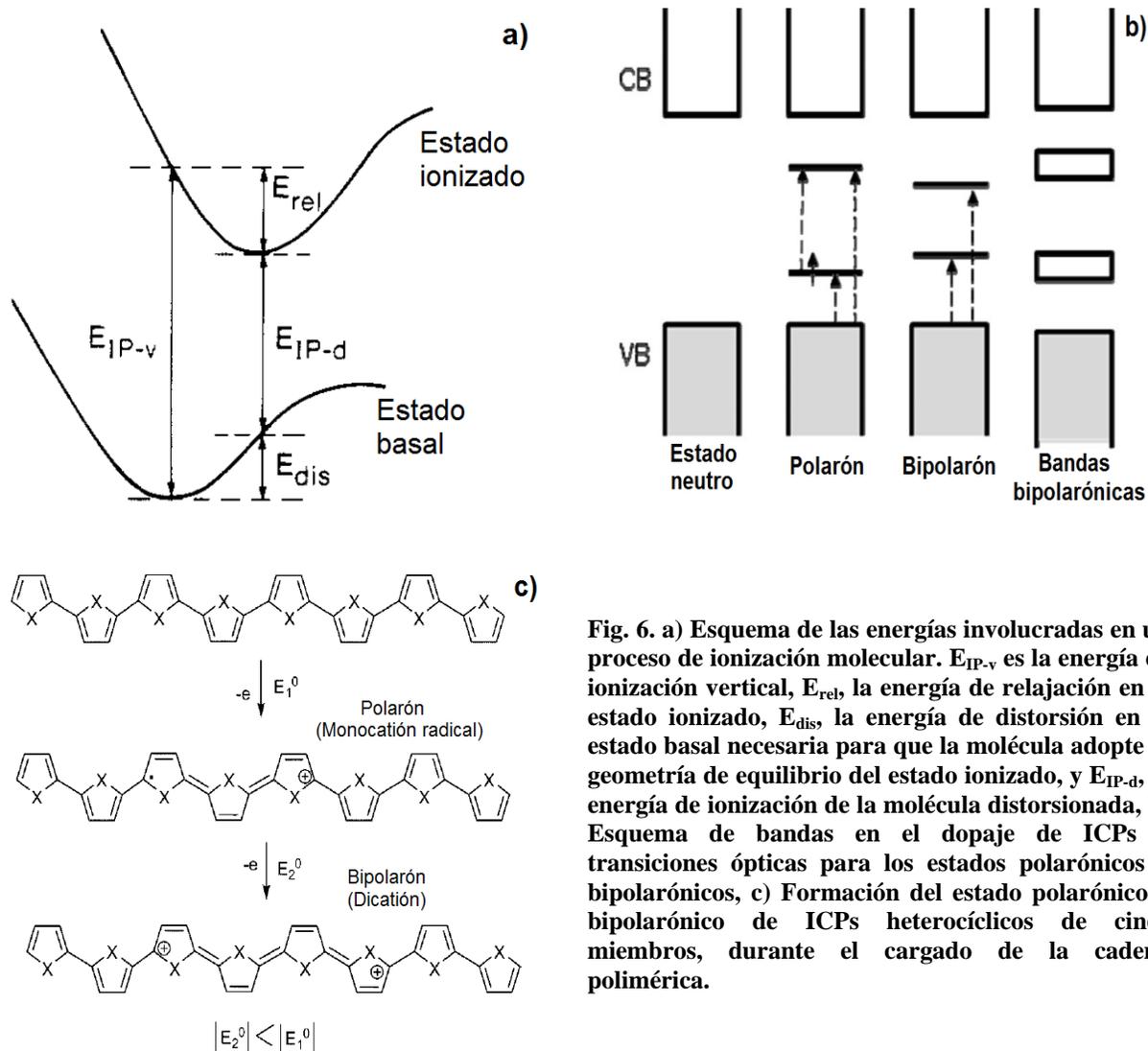
donde $[A^-]$ es el anión dopante proveniente del electrolito de soporte utilizado para mantener la conductividad de la solución. A la izquierda del equilibrio se tiene el polímero en estado neutro y a la derecha el polímero oxidado o cargado.

La descripción del cargado de polímeros conductores puede ser explicado por el modelo de polarones y bipolarones introducido en el campo de ICPs por Brédas en los 1980s [19]. En términos químicos, los bipolarones son equivalentes a estados dicatiónicos de un sistema después

de la oxidación o reducción desde su estado neutro. La transición desde un estado neutro a un estado bipolarónico se lleva a cabo pasando a través de la formación de polarones, monocaciones radicales. Esto corresponde a transiciones redox sucesivas observadas en sistemas redox de dos etapas. Las energías involucradas en el proceso de ionización de una molécula se muestran esquemáticamente en la Fig. 6a. El proceso de ionización requiere de una energía vertical tipo Franck-Condon, E_{IP-v} . Si una relajación geométrica tiene lugar en el estado ionizado, se liberará una cantidad de energía de relajación, E_{rel} . Conceptualmente, ir del estado basal al estado ionizado puede también ser descrito de la siguiente manera. Primero, la geometría de la molécula es distorsionada en el estado basal de tal forma que la molécula adopte una geometría en equilibrio del estado ionizado. Este cambio requiere de un valor de energía de distorsión, E_{dis} . Si se considera los niveles de energía de la molécula de un electrón, esta distorsión conlleva a un desplazamiento hacia arriba del HOMO y un desplazamiento hacia abajo del LUMO como se observa en la Fig. 6b (polarón). Por lo que si se procede a la ionización de la molécula distorsionada, esta requerirá una energía E_{IP-d} menor a E_{IP-v} . La relajación estructural causa una distorsión local de los segmentos de la cadena afectados en la vecindad de la carga por lo que la estructura generalmente tipo benzoide, se transforma a una estructura tipo quinoide en la cual los enlaces simples entre las unidades monoméricas se acortan y asumen un carácter de doble enlace.

Al remover un segundo electrón del segmento polimérico no resulta en la formación de dos polarones sino en la formación de un bipolarón, que es energéticamente más favorecido que el polarón. Un bipolarón es termodinámicamente más estable que dos polarones, a pesar de la repulsión Coulómbica, ya que la E_{dis} para la formación de un bipolarón es casi igual a la E_{dis} necesaria para la formación de dos polarones y, por otro lado, la disminución de la energía de ionización es mucho más importante en el caso bipolarónico que para los dos polarones. En términos de energías redox, esto significa que el potencial redox E_2° necesario para la formación del bipolarón debe ser menor que el potencial redox E_1° necesario para la formación del polarón (Fig. 6c). Además, como la relajación estructural alrededor de dos cargas es más fuerte que alrededor de una sola carga, los estados electrónicos para un bipolarón aparecen más allá que los estados formados para un polarón dentro del band gap (ver Fig. 6b - bipolarón). Debe mencionarse que un estado totalmente bipolarónico creado en un polímero real con aproximadamente 60 unidades, se asume que debe comprender hasta 16 bipolarones energéticamente equivalentes, que corresponde a un nivel de cargado de 0.26 [20]. La evidencia experimental de la validez del modelo bipolarónico está basado principalmente en los hallazgos

ópticos. Durante el cargado, estados polarónicos y bipolarónicos son creados en la región del band gap, lo que conducen a las transiciones ópticas características. Los cálculos teóricos sugieren tres bandas de absorción para los estados polarónicos y dos para los estados bipolarónicos (ver Fig. 6b). Estas transiciones han sido experimentalmente observadas en numerosos espectros de absorción de ICPs [21].



1.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODÓSITOS DE ICPs.

1.5.1. Caracterización de la estabilidad, reversibilidad y adherencia de películas de ICPs.

La caracterización electroquímica de ICPs puede proporcionar información importante sobre las propiedades de nuestros depósitos de películas delgadas, como son: la ventana de

electroactividad del medio (VE) y ventana de trabajo del monómero (VT), reversibilidad y estabilidad del polímero (cargado y descargado), actividad redox de la película, adherencia y contacto eléctrico, coeficiente de difusión de portadores de carga (sean electrones o huecos), conductancia *in situ*, cinética y mecanismo de electropolimerización, entre otros [22].

La ventana de electroactividad indica tanto la barrera anódica como catódica para el medio estudiado, mientras que la ventana de trabajo del monómero muestra, por ejemplo, las regiones de potencial donde el monómero se oxida y polimeriza, el polímero formado se carga positiva o negativamente y el polímero se descarga. Además, es posible observar los límites de potencial que se puede alcanzar sin producir excesiva degradación del electropolímero conseguido (sobreoxidación del polímero).

El estudio del cargado/descargado del depósito da una pauta sobre la reversibilidad del polímero. Como se observa en la Fig. 7, en un voltamperograma clásico dentro de un intervalo de potencial donde no se presente sobreoxidación del polímero, se puede obtener tanto la carga de oxidación o dopaje del polímero (Q_a) como la carga de reducción o desdopaje del polímero (Q_c), cuya relación será cercana a 1 para polímeros reversibles. Además, si se realizan voltamperogramas cíclicos recurrentes (*e.g.* 30, 50, 100 ciclos) y se analizan las pérdidas de carga se conocerá acerca de la estabilidad redox del polímero estudiado [23].

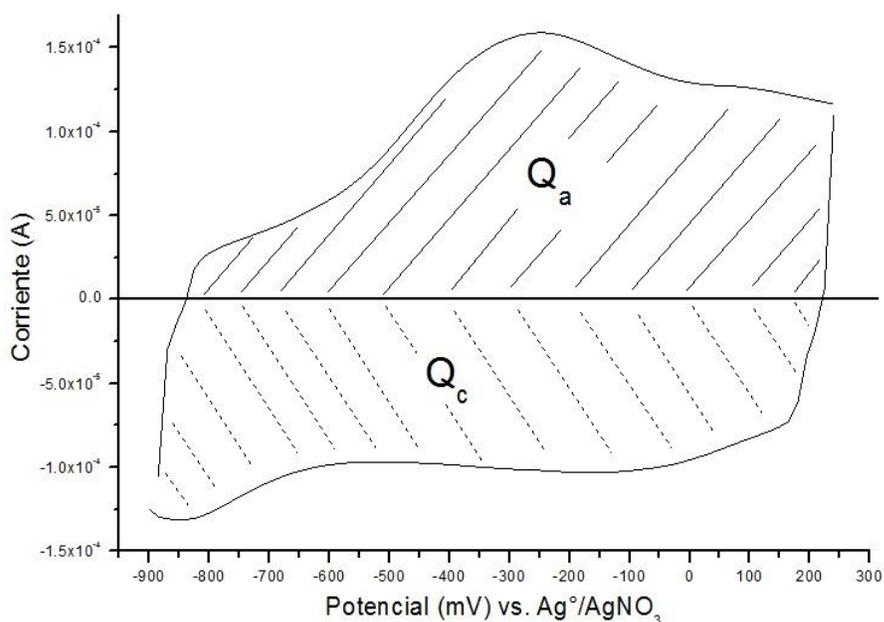


Fig. 7. Voltamperograma de un polímero conductor

Al obtener voltamperogramas del depósito polimérico medidos a diversas velocidades de barrido de potencial, se puede obtener información acerca de la adherencia y contacto eléctrico de la película sobre el electrodo. La altura del pico de corriente anódica (i_{pa}) y de corriente catódica (i_{pc}) será directamente proporcional a la velocidad de barrido (v) dentro de un intervalo de velocidades de barrido. La relación lineal de i_p vs v es característica de una película de polímero electroactiva depositada en la superficie del electrodo, es decir, la interacción es debida al proceso redox que sucede en la interfase electrodo/polímero y no en la interfase polímero/disolución. Por lo tanto, la especie electroactiva está efectivamente adherida sobre la superficie del electrodo por lo que la corriente no está controlada por la difusión desde el seno de la disolución [22].

1.5.2. Transporte de carga dentro de películas de ICPs.

Como ya se mencionó anteriormente, el dopaje de polímeros conductores crea niveles de energía accesibles dentro del band gap entre los niveles HOMO y LUMO, manteniendo las bandas de conducción y valencia completamente vacía y llena, respectivamente. La microestructura de las películas de ICPs sugiere que los portadores de carga no se mueven en un camino continuo de portadores como es el caso de semiconductores inorgánicos cristalinos, más bien un mecanismo muy aceptado es el de conductividad por saltos de electrones y huecos [24] (Fig. 8), que puede ser visualizado como una serie de procesos redox que tienen lugar dentro de la película polimérica.

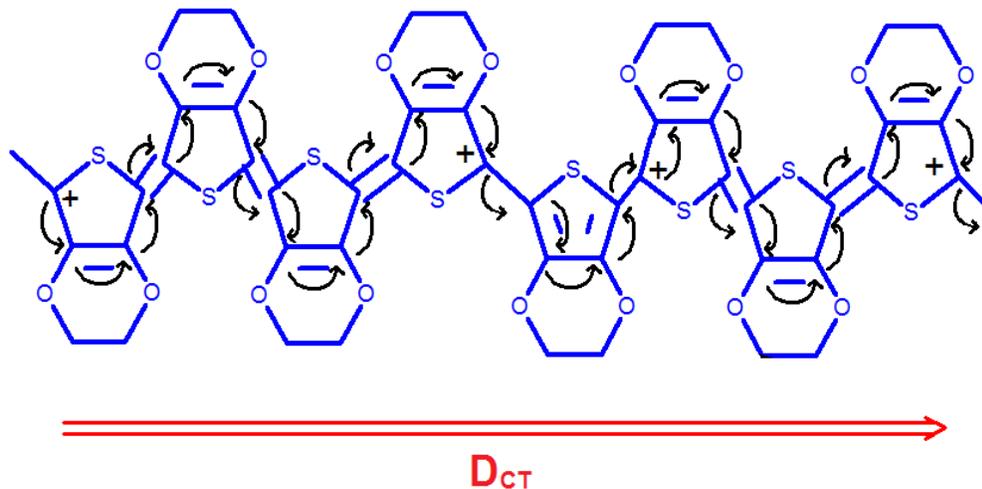


Fig. 8. Esquema del transporte de cargas electrónicas en PEDOT oxidado.

Otra consideración es el hecho de que los iones y electrones son introducidos o expulsados de la película polimérica durante el proceso redox para mantener la electroneutralidad. Debido a esta condición, cada carga positiva inyectada en la película de polímero durante la polimerización oxidativa es contra balanceada por la incorporación de un anión que contribuye a la conductividad del ICP (Fig. 9). Por lo tanto, un más alto nivel de dopado implica el incremento de la concentración de contraiones en la película.

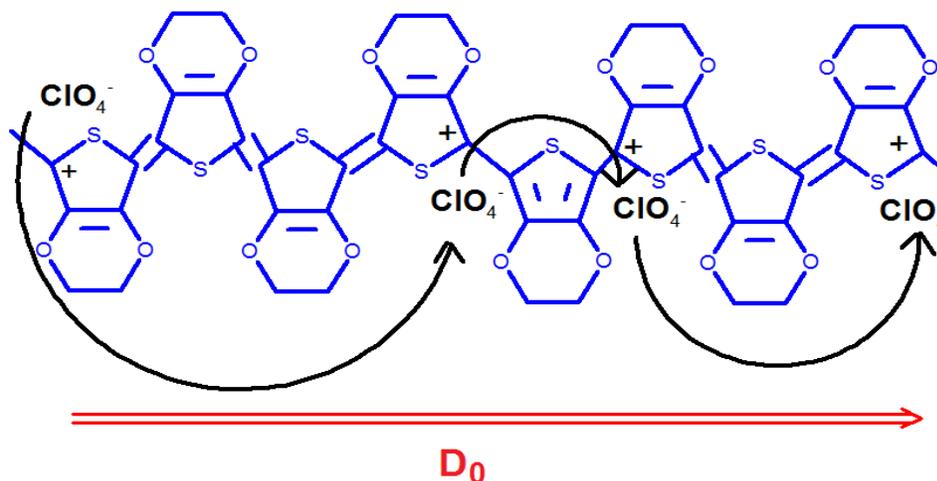


Fig. 9. Esquema del transporte de cargas iónicas en PEDOT oxidado.

Para describir en términos cuantitativos la transferencia de huecos dentro de un ICP se debe determinar el coeficiente de difusión electrónico (*e.g.* huecos, electrones), D_{CT} (cm^2/s). Para obtener su valor se puede utilizar técnicas de pulsos de potencial, es decir, cronoamperometrías o cronocoulombimetrías. Se debe considerar una película de polímero conductor de espesor uniforme (L) depositado sobre una superficie la cual es sometida a un cambio pequeño de potencial (asegurando así únicamente un pequeño cambio en el estado de oxidación del polímero y minimizando los posibles cambios estructurales). Para periodos de tiempo pequeños cuando $t \ll D_{CT}/L^2$ (del orden de los milisegundos) se asegura que la respuesta presentada sea debida únicamente a la película depositada, más no a las especies electroactivas provenientes del seno de la disolución. Teniendo que la corriente resultante responde a la clásica ecuación de Cottrell que se emplea en cronoamperometría [25]:

$$i_t = \frac{D_{CT}^{1/2} Q}{\pi^{1/2} L} \left(\frac{1}{t^{1/2}} \right) \quad (2)$$

donde, Q es el total de carga impuesta al aplicar el cambio de potencial. Además, si se aplica un cambio de potencial de gran amplitud, se tiene la siguiente ecuación:

$$i_t = \frac{nFACD_{CT}^{1/2}}{\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{t^{1/2}} \right) \quad (3)$$

donde, n es el número de electrones involucrados en la reacción al electrodo, siendo generalmente para los polímeros conductores del orden de 0.25 a 0.4 [26], F es la constante de Faraday (96485 C/mol), A es el área geométrica del electrodo (cm²), C es la concentración del polímero depositado (mol/cm³). La concentración del polímero se calcula a partir del monto de carga, determinado en la reducción del polímero mediante cronoamperometría de doble pulso, y el volumen electroactivo del polímero, V_{EA} = L x A_{EA}, donde A_{EA} es el área electroactiva del electrodo. El A y A_{EA} están relacionada a través del factor de rugosidad, ρ = A_{EA}/A, teniendo para el ITO un valor de ρ = 2.5 [27].

La integral de la ecuación de Cottrell desde t = 0 s, describe la respuesta cronocoulombimétrica de la película de ICP, y proporciona la carga acumulada involucrada, teniendo la siguiente ecuación:

$$Q_t = \frac{2nFACD_{CT}^{1/2}}{\pi^{1/2}} (t^{1/2}) \quad (4)$$

La tres ecuaciones muestran que la intersección con la ordenada es cero, aunque en realidad sus respectivas gráficas de i_t vs t^{-1/2} y Q_t vs t^{1/2} generalmente no pasan a través del origen, debido a componentes adicionales provenientes del cargado de la doble capa y de la electrooxidación de alguna molécula electroactiva que pudiera ser adsorbida al potencial impuesto [28]. Por lo tanto, para polímeros conductores se puede modificar la Ec. (4) con la adición de la carga capacitiva, Q_{dl} [29], así:

$$Q_t = \frac{2nFACD_{CT}^{1/2}}{\pi^{1/2}} (t^{1/2}) + Q_{dl} \quad (5)$$

De la Ec. (2) y (5) es posible obtener el valor de D_{CT} (al realizar una gráfica de i_t vs t^{-1/2} o Q_t vs t^{1/2}, respectivamente, y calculando las pendientes de las mismas) que corresponde al coeficiente de difusión de huecos (cargas positivas) en el polímero conductor.

Por otra parte, un método utilizado para la determinación de coeficiente de difusión iónico (*e.g.*, cationes o aniones dopantes) en polímeros conductores, D_0 (cm²/s), es el dado por el modelo de relajación conformacional electroquímicamente estimulada, ESCR, el cual describe y explica la electroquímica de polímeros conductores incluyendo tanto los aspectos electroquímicos como los estructurales de estos materiales [30]. La diferencia fundamental entre los modelos de Cottrell y ESCR es que el último incorpora los cambios estructurales producidos en un polímero en el análisis de los cronoamperogramas. Una vez que las zonas de oxidación en el polímero están creciendo (formación de huecos) un segundo proceso se presenta: el transporte de contraiones a través del polímero sólido. Este proceso puede ser separado en dos partes: el transporte a través de la interfase polímero-disolución y la difusión a través del polímero oxidado hacia los centros de oxidación. Este último componente se considera como el paso limitante de velocidad [31]. De acuerdo al modelo ESCR para experimentos cronocoulombimétricos, la carga total consumida durante la oxidación de una película, Q , y la carga consumida a cada instante después del cambio de potencial, Q_t , están relacionados por la expresión:

$$\ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q}\right) = -bt \quad (6)$$

y donde el coeficiente de difusión de contraiones se calcula de la siguiente manera [32]:

$$D_0 = \frac{bL^2}{2} \quad b = \frac{2D_0}{L^2} \quad (7)$$

La constante b puede ser obtenida de la regresión lineal de la gráfica $\ln(1-Q_t/Q)$ vs t .

Como la movilidad de los portadores de carga es dependiente de la estructura y grado de oxidación de la película polimérica y de los radios iónicos de las especies que difunden, ambos coeficientes de difusión están relacionados mediante el coeficiente de difusión aparente, D , como se describe en la siguiente ecuación:

$$D = \frac{D_{CT} D_0 C_T}{D_{CT} C_{CT} + D_0 C_0} \quad (8)$$

donde C_T es la concentración total de sitios redox, y C_{CT} y C_0 son las concentraciones de cargas electrónicas y iónicas, respectivamente.

Por otra parte, es importante determinar tanto el D_{CT} como el D_0 de cualquier material, debido a que estos coeficientes de difusión están relacionados directamente a la movilidad de las cargas, μ (cm^2/Vs), a través de la ley de Einstein:

$$D_i = \left(\frac{kT}{z_i e} \right) \mu_i \quad (9)$$

donde k es la constante de Boltzman (1.38×10^{-23} J/K), T es la temperatura absoluta (K), y $z_i e$ es la carga del portador. A su vez la movilidad del portador de carga se relaciona directamente con la conductividad del mismo, σ (S/cm), a través de la siguiente ecuación:

$$\sigma_i = n_c z_i e \mu_i \quad (10)$$

donde n_c es el número de portadores de carga. Como la conductividad total, σ_{total} , de un material es la suma de cada una de sus aportaciones (*e.g.*, conductividad iónica, conductividad electrónica) [33], se tiene la siguiente ecuación:

$$\sigma_{total} = \sigma_{CT} + \sigma_0 \quad (11)$$

donde σ_{CT} es la conductividad electrónica y σ_0 la conductividad iónica. Sin embargo, se ha reportado que al aplicar la relación de Einstein en polímeros conductores se tienen desviaciones significativas del valor real debido a la morfología compleja que éstos presentan, pudiendo tener distintos tamaños de cadena, ciertas partes ordenadas y otras amorfas dentro del mismo material [34]. Por lo tanto, la determinación de los coeficientes de difusión únicamente permite tener una visión relativa de la conductividad que presentaría un ICP.

1.6. CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS

La necesidad de desarrollar fuentes de energía renovables a bajo costo ha estimulado la investigación científica en la búsqueda de dispositivos fotovoltaicos eficientes. Los dispositivos fotovoltaicos orgánicos basados en polímeros han introducido la esperanza de obtener métodos sencillos y económicos, para producir energía a partir de la luz solar [6].

Los ICPs presentan ventajas como: a) bajo costo de síntesis, y b) fácil manufactura de películas finas por diversas metodologías. Las películas finas de ICPs pueden presentar altos coeficientes de absorción, excediendo 10^5 cm^{-1} , que hace de ellos buenos cromóforos para aplicaciones optoelectrónicas. Además, el band gap electrónico de los ICPs puede ser rediseñado por síntesis química [35], [36] y finalmente las altas movilidades de portadores de carga que presentan (*e.g.*, $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) hacen de ellos materiales competitivos con el silicio amorfo (*e.g.*, $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

La estructura de las OPVs (Fig. 10) presenta como sustrato electrodos conductores transparentes como colector de huecos o ánodo, por ejemplo, vidrio o plástico cubiertos con óxidos conductores transparentes (TCOs por sus siglas en inglés, cuyas generalidades y su influencia en la eficiencia de las OPVs se discutirán más adelante), sobre el cual se coloca PEDOT:PSS, generalmente mediante técnicas de centrifugado a partir de una dispersión acuosa. Esta capa de PEDOT:PSS mejora tanto la calidad de la superficie del electrodo de ITO (reduciendo la probabilidad de cortos circuitos), así como facilita la extracción de huecos al tener un nivel de energía adecuado (*vida infra*). A la siguiente capa se la conoce como capa activa, que es colocada usando técnicas de deposición en disolución o al vacío. Esta capa requiere de un donador de electrones por ejemplo polímeros π -conjugados en estado no dopado (*e.g.*, poli-[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenilen vinileno] MEH-PPV, poli-3-hexiltiofeno P3HT) y un aceptor de electrones como los derivados de fullerenos (*e.g.*, 1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil-[6,6]-metanofullereno PCBM) [37]. Esta mezcla permite romper excitones en portadores de carga libres que son generados por la fotoexcitación del donador, principalmente. Estudios fotofísicos ultrarrápidos muestran que la transferencia de carga fotoinducida en tales mezclas sucede en una escala de tiempo de 45 fs [38], que es mucho más rápida que otros procesos competentes de relajación (fluorescencia usualmente ocurre alrededor de 1 ns). Finalmente, se coloca un contacto metálico de baja función trabajo como colector de electrones o cátodo (*e.g.*, aluminio evaporado).



Fig. 10. Esquema de una BHJ-OPVd

Para obtener rápidamente dispositivos fotovoltaicos eficientes, las cargas separadas necesitan ser transportadas a los electrodos apropiados dentro de sus tiempos de vida para evitar la recombinación de éstas. Los portadores de carga necesitan una fuerza conductora para alcanzar los electrodos. Un gradiente en los potenciales químicos de los electrones y huecos se crea en la unión donador-aceptor. Este gradiente está determinado por la diferencia entre el nivel HOMO del donador y el nivel LUMO del aceptor, lo que genera un campo eléctrico interno que determina el voltaje del circuito abierto (V_{OC}) y contribuye a un campo inducido por el flujo de portadores de carga (Fig. 11) [39]. Para lograr una mejor coincidencia entre los niveles de energía del ánodo y el HOMO del material conductor de huecos, el ánodo de ITO, generalmente usado, se modifica por recubrimiento con una capa orgánica de un material transportador de huecos con una alta función trabajo (PEDOT). Además, al usar contactos asimétricos (uno de baja función trabajo para la recolección de electrones y uno de alta función trabajo para la recolección de huecos) se forma un campo externo en condiciones de corto circuito metal-aislante-metal. Otra fuerza conductora debida a los gradientes de concentración de las respectivas cargas, dan lugar a la corriente de difusión [40]. El transporte de cargas es afectado por la recombinación durante el viaje a los electrodos colectores, particularmente si el mismo material sirve como medio de transporte para ambos, electrones y huecos. Como último paso, los portadores de carga son extraídos del dispositivo a través de los dos contactos selectivos. Un electrodo transparente de ITO coincide con los niveles HOMO de la mayoría de los polímeros conjugados (contacto de huecos). Un contacto metálico de aluminio evaporado coincide en el otro extremo con el LUMO del material aceptor predilecto PCBM (contacto de electrones) [41]. En algunas ocasiones, una capa ultradelgada de fluoruro de litio se coloca entre la capa activa y el cátodo metálico, actuando como capa extractora de electrones que mejora las propiedades de la celda [42].

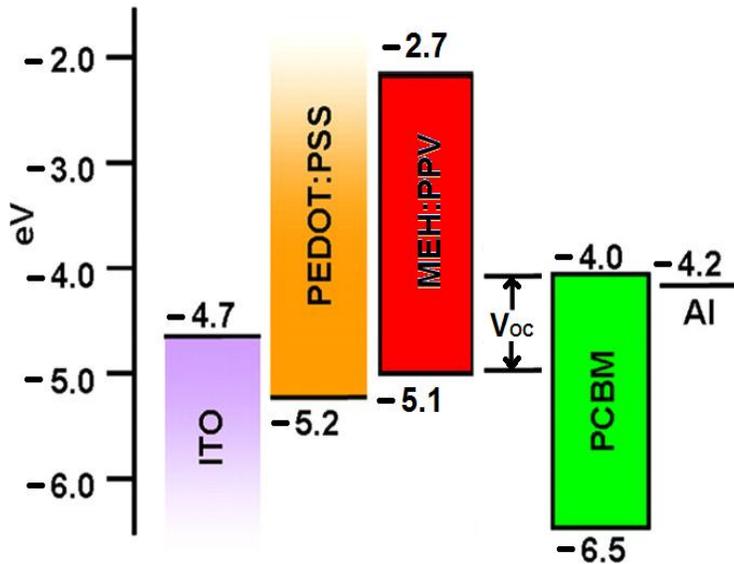


Fig. 11. Diagrama de niveles de energía de los componentes de una típica BHJ-OPVd, con una película de MEH:PPV-PCBM como capa activa y una película de PEDOT:PSS como capa extractora de huecos, referenciados al nivel de vacío.

El proceso de conversión de luz a electricidad en una celda solar orgánica puede ser esquemáticamente descrita por los siguientes pasos (Fig. 12): 1) absorción de un fotón en el material donador, 2) formación de un estado excitado, formado por el par electrón-hueco ligado (excitón); 3) difusión del excitón a la interfase donador-aceptor donde el excitón se disocia, separando las cargas; y 4) transporte de las cargas dentro de los semiconductores orgánicos a los respectivos electrodos.

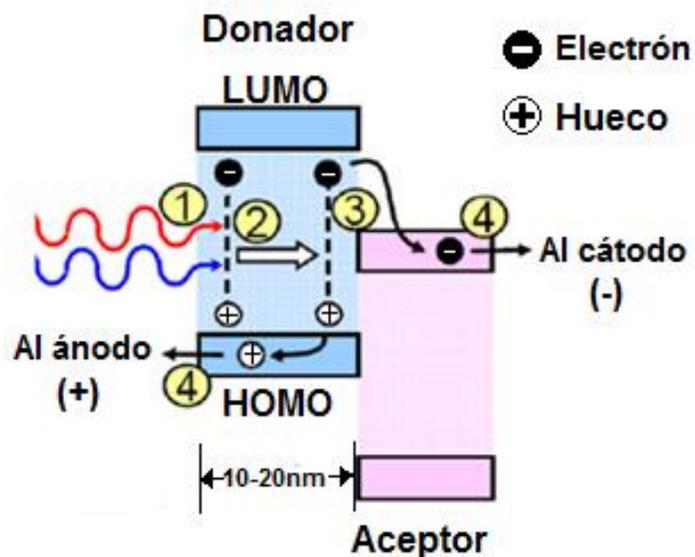


Fig. 12. Esquema de la conversión de energía solar a eléctrica en OPVs.

Una de las celdas fotovoltaicas orgánicas que se desarrollaron inicialmente son los denominados dispositivos de doble capa [43]. En estos, los dos semiconductores orgánicos tipo p y tipo n están apilados uno sobre otro. En esta configuración, únicamente los excitones creados dentro de la distancia de 10 a 20 nm desde la interfase pueden alcanzar la heterounión. Esto conduce a la pérdida de fotones absorbidos a una distancia mayor de la interfase y resulta en una baja eficiencia cuántica. Por tal motivo, se desarrollaron los denominados dispositivos de heterounión en el bulto [44]. La heterounión en el bulto es una mezcla íntima de los componentes donadores y aceptores en todo el volumen de la capa activa. Esto presenta una separación entre la fase aceptor y donador en una escala menor a 20 nm que genera una red a nanoescala interpenetrada, cada interfase está dentro de una distancia menor que la distancia de difusión del excitón desde un posible sitio de absorción (Fig. 13). El concepto de heterounión en el bulto ha incrementado de manera importante el área interfacial entre las fases donadoras yceptoras, resultando en un incremento de la eficiencia de las celdas solares [45]. Pero se presenta el siguiente problema: mientras en la heterounión de doble capa las fases donadoras yceptoras están completamente separadas una de la otra y pueden selectivamente entrar en contacto con el ánodo o el cátodo, en la heterounión en masa ambas fases están íntimamente entremezcladas. *A priori* en esta mezcla no se tiene rompimiento de la simetría en el volumen. No hay dirección preferida para los campos internos de separación de cargas, es decir, los electrones y los huecos creados no tienen una dirección resultante neta donde ellos deban moverse. Por lo tanto, una condición de rompimiento de la simetría (como usar electrodos de diferente función trabajo) es esencial en las celdas de heterounión en el bulto. De otro modo, solamente el gradiente de concentración (difusión) puede actuar como fuerza conductora, por lo que las cargas separadas requieren de vías de filtrado para el transporte de los huecos y los electrones a sus respectivos contactos. En otras palabras, las fases donador y aceptor tienen que formar una red a nanoescala, bicontinua e interpenetrada con un grosor óptimo de 100 nm [6]. Por lo tanto, los dispositivos de heterounión en masa son mucho más sensibles a la nanomorfología de la capa activa y su grosor. Las heterouniones en masa pueden ser conseguidas por codeposición del material donador y aceptor desde una disolución de polímero/polímero, polímero/molécula o molécula/molécula [46], [47], [48].

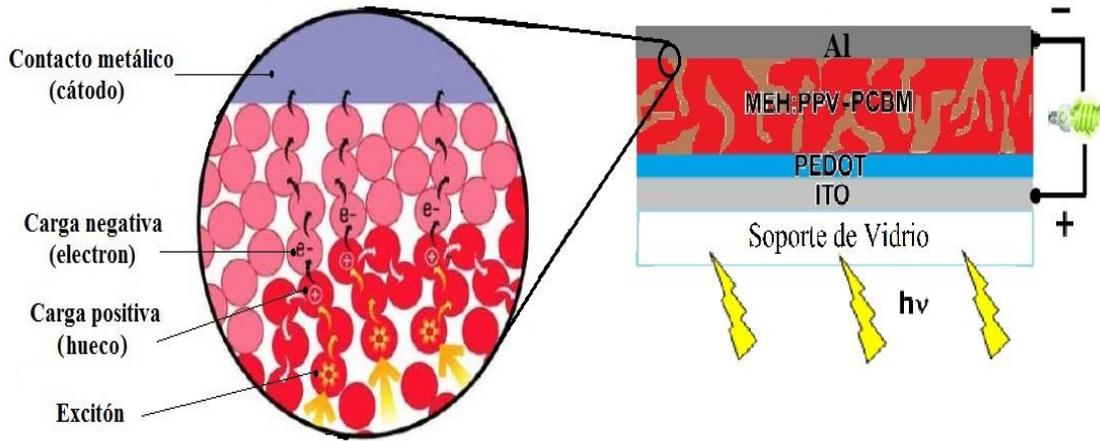


Fig. 13. Ampliación de la interfase n –p en una BHJ-OPVd.

1.7. CARACTERIZACIÓN DE EFICIENCIA DE CONVERSIÓN ENERGÉTICA EN CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS.

Las características de una curva densidad de corriente-voltaje de un dispositivo fotovoltaico bajo iluminación solar se muestran en la Fig. 14. El dispositivo genera energía bajo la incidencia de la luz, teniendo como el punto de potencia máxima (P_{max}), al producto más grande de la densidad de corriente (J_{max}) por el voltaje (V_{max}) [49].

La eficiencia de conversión energética (η) de una celda solar está determinada por las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (12)$$

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}} \quad (13)$$

donde V_{OC} es el voltaje de circuito abierto, J_{SC} es la densidad de corriente en corto circuito, FF es el factor de llenado (que está determinado por el cálculo del área rectangular a la máxima potencia, P_{max} , en relación con el área rectangular de la curva fotovoltaica ideal con una potencia dada por $V_{OC} \times J_{SC}$), y P_{in} es la potencia de luz incidente. Esta luz está estandarizada a 100 mW/cm^2 (1 SUN) con un espectro de distribución de intensidad que coincide con el espectro del sol en la superficie de la tierra con un ángulo incidente de 48.2° obtenido comúnmente con una lámpara de xenón, y es llamado el espectro AM 1.5 [6], [40].

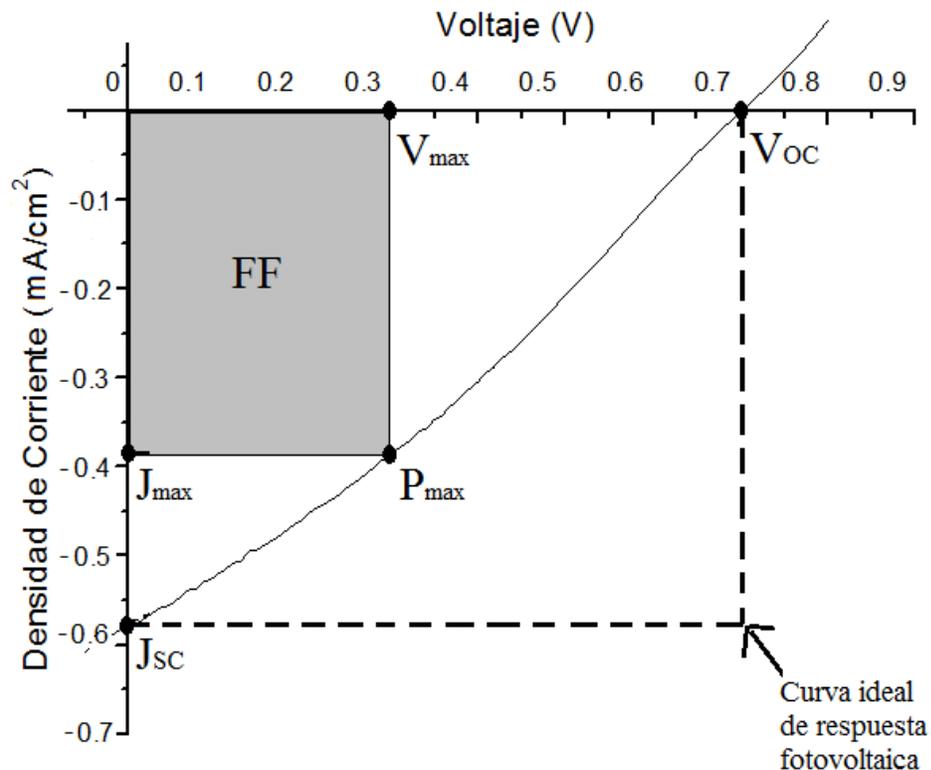


Fig. 14. Gráfica de densidad de corriente vs voltaje con los parámetros característicos

1.8. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Desde su invención en 1985 por Binnig [50], el microscopio de fuerza atómica (AFM) ha sido una herramienta útil para realizar medidas directas de parámetros micro estructurales y esclarecer las fuerzas a niveles nano escalares con una redisolución atómica [51].

El concepto de usar una fuerza para obtener imágenes de una superficie es general y puede ser aplicado a fuerzas magnéticas y electrostáticas, tanto como a la interacción interatómica entre una punta y la muestra (Fig. 15). Cualquiera que sea el origen de la fuerza, todo microscopio de fuerza tiene cinco componentes esenciales [52]:

- Una punta fina montada en un suave muelle cantiléver
- Una forma de detectar la deflexión del cantiléver
- Un sistema de retroalimentación para monitorear y controlar la deflexión (y, por lo tanto, la fuerza de interacción)

- Un sistema de escaneo mecánico (usualmente un piezoeléctrico) que mueve la muestra con respecto a la punta.
- Un sistema visual que convierte la información medida en una imagen.

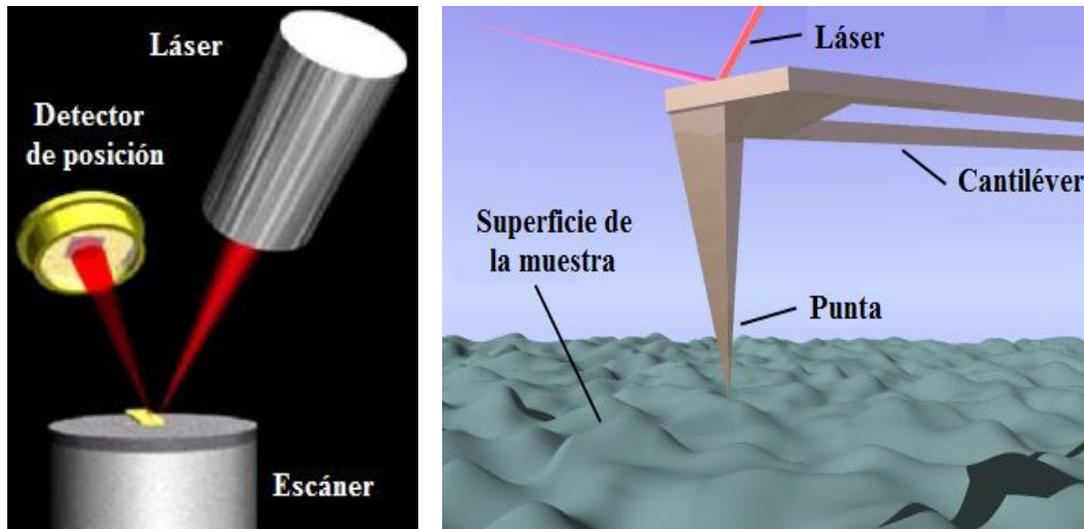


Fig. 15. Esquema de la interacción del micro cantiléver y la muestra, y los componentes principales del AFM.

Clásicamente, estos sistemas micro cantiléver son operados en tres modos: en modo de no contacto, modo contacto y modo oscilante (tapping). Esta última técnica permite obtener imágenes de alta resolución de muestras que se dificultan examinar usando las otras dos técnicas, superando problemas como fricción y adhesión que usualmente están asociados con los sistemas convencionales de AFM. En este modo, el cantiléver está oscilando con una frecuencia dada por el accionador piezoeléctrico (PZT). El PZT aplica una fuerza en la base del cantiléver y causa que la punta del cantiléver vibre con amplitudes que están en el intervalo de 20-100 nm con frecuencias de 50-500 kHz cuando la punta no está en contacto con la superficie. La punta vibrante se mueve cerca de la muestra hasta que empieza a golpear ligeramente la superficie. Durante la operación en modo oscilante, la amplitud de oscilación se mantiene constante a través de retroalimentación. Cuando una punta pasa sobre una rugosidad en la superficie, su amplitud de vibración disminuye debido a la disponibilidad de un menor espacio de vibración. Por otra parte, cuando este pasa sobre una depresión, su amplitud de vibración incrementa. Este cambio en la amplitud de oscilación es detectado por el sistema óptico, lo que se interpreta como una función de la posición lateral de la punta y se usa para graficar la topografía de la muestra.

Con respecto al tratamiento de datos como un resultado de la medición, la elección del método de análisis de datos siempre es una tarea complicada, requiriendo de un análisis estadístico cuantitativo junto con otros factores que influyen en los datos. Esencialmente este análisis es llevado a cabo en un perfil de la región o en un área de la superficie. Es muy importante obtener los parámetros de rugosidad basados en cantidades como la raíz cuadrática media de la rugosidad (rRMS por sus siglas en inglés), la rugosidad promedio (Ra), la altura promedio, el diámetro de grano, la altura máxima de la rugosidad, entre otras [53]. Estos parámetros permiten conocer la morfología que presenta nuestro material en la superficie.

1.9. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La historia de la microscopia electrónica empezó con el desarrollo de la óptica electrónica. En 1926, Busch estudió la trayectoria de partículas cargadas en campos magnéticos y eléctricos axialmente simétricos, y mostró que tales campos pueden actuar como lentes de partículas. Casi al mismo tiempo, el físico francés de Broglie introdujo el concepto de ondas corpusculares. Una frecuencia y una longitud de onda fue asociada a las partículas cargadas. Siguiendo a estos dos descubrimientos fundamentales en óptica electrónica, la idea de un microscopio electrónico empezó a tomar forma, hasta que en 1935 Knoll construyó el primer “microscopio de barrido” cuya resolución límite estaba alrededor de 100 μm . Finalmente en 1963, Pease y Nixon combinaron todas las mejoras desarrolladas al momento en un único instrumento: el SEM V, siendo este el prototipo para el primer SEM comercial en 1965, el Cambridge Scientific Instrument Mark I “Stereoscan”, siendo los equipos actuales muy parecidos a este primer instrumento (Fig. 16) [54].

En un instrumento SEM los electrones incidentes (de una fuente de electrones, siendo la más utilizada el filamento de tungsteno) generalmente tienen energías de 2-40 keV. Dos o tres lentes condensadores electromagnéticos concentran el rayo electrónico en una sonda fina que escanea un área selecta de la superficie de la muestra guiada por las bobinas de escaneo. Los electrones penetran el espécimen en un volumen muy pequeño cuyas dimensiones generales son determinadas por, a) la energía del haz de electrones, b) las masas atómicas de los elementos en el espécimen y c) el ángulo al cual el haz de electrones golpea la muestra. La “profundidad de penetración” incrementa al aumentar la energía del haz, el ángulo de incidencia, y al disminuir la

masa atómica (*e.g.*, 1 μm en GaAs para electrones de 20 keV e incidencia normal). La interacción del haz de electrones con el espécimen produce electrones secundarios, retrodispersados (backscattered) y Auger, rayos X y luz, que son recogidos por varios detectores en la cámara de la muestra. La señal de cada detector puede ser alimentada en un monitor que se muestra en forma sincronizada con el haz de electrones. La magnificación de la imagen es determinada por el radio de la longitud lateral del monitor y la longitud lateral del tramo de escaneo en la muestra [55].

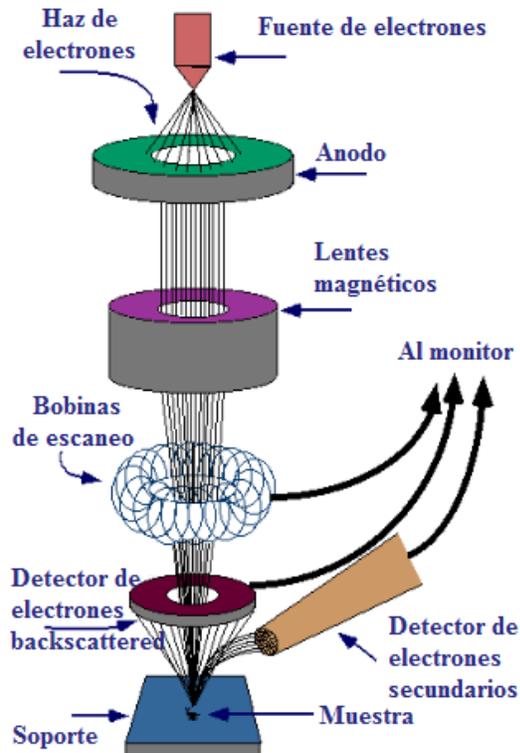


Fig. 16. Esquema del funcionamiento y componentes del SEM.

1.10. ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO COMO ÁNODO EN OPVds.

En los últimos 6 años el campo de los óxidos conductores transparentes (TCOs por sus siglas en inglés) ha tenido un incremento dramático en el interés de la comunidad científica. Existen diversos motivos, uno de los más importantes es el incremento en la producción de los electrónicos portables, pantallas, electrónicos flexibles, ventanas multifuncionales, celdas solares y transistores; que utilizan para su funcionamiento TCOs [56].

Los TCOs no son ni 100 % ópticamente transparentes ni presentan conductividad metálica. La transparencia óptica requiere band gaps mayores a 3.3 eV por lo que en el contexto de la teoría

de bandas sería un material aislante. En este sentido, los TCOs son materiales excepcionales, ya que estos hallan su utilidad en un compromiso entre una suficiente transmisión dentro del intervalo del espectro UV-vis/NIR y una moderada conductividad eléctrica (semiconductores). Esta combinación se logra en varios óxidos de uso común – In_2O_3 , SnO_2 , ZnO y CdO . En el estado estequiométrico no dopado, estos materiales se comportan como aislantes con un band gap óptico de alrededor de 3 eV. Para convertirse en un TCO, éstos deben ser dopados para desplazar al nivel Fermi hacia arriba dentro de la banda de conducción (Fig. 17).

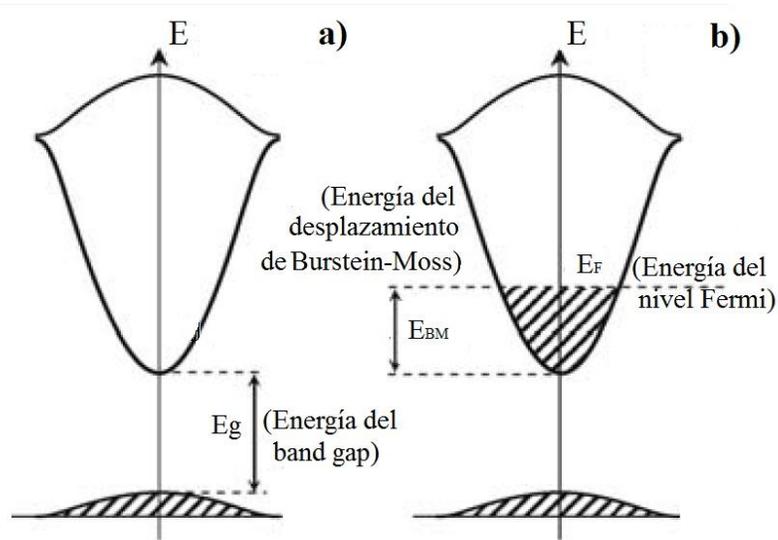


Fig. 17. Esquema de bandas de conducción y valencia (a) TCO sin dopar (aislante), (b) TCO dopado (semiconductor)

El dopado por sustitución con iones de distinta valencia es el enfoque más utilizado para generar portadores de carga en TCO. Esto permite un mejor control sobre las propiedades ópticas y de transporte tanto como una mejor estabilidad ambiental de las películas de TCO. Tradicionalmente, elementos del mismo periodo y del siguiente grupo, *e.g.* Sn^{4+} para In^{3+} , e In^{3+} para Cd^{2+} , se piensa proporcionan una mejor compatibilidad y, por lo tanto, menor perturbación en el cristal huésped y la estructura electrónica. Además, remover un átomo de oxígeno de un óxido metálico deja dos electrones extra en el cristal; si uno o ambos de estos electrones se convierten en portadores libres, aumentará la conductividad [57].

Dentro de los TCOs, el óxido de indio (III) dopado con óxido de estaño (IV) (ITO por sus siglas en inglés) es muy utilizado debido a que ofrece la más alta transmisividad disponible para luz visible combinada con la menor resistencia eléctrica. El ITO es un conductor tipo n, altamente

degenerado, semiconductor de amplio band gap que debe su relativamente baja resistividad eléctrica a su alta densidad de portadores libres. La densidad de portadores de carga del ITO puede ser de hasta 2×10^{21} unidades/cm³ por dopaje con SnO₂ 10 %. Las películas delgadas de mejor calidad de ITO normalmente se producen vía “magnetron sputtering” o evaporación de haz de electrones activada, y tienen una resistividad cercana a $2.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [56].

Una importante aplicación del ITO es como electrodo en dispositivos semiconductores, tales como celdas solares como en OLEDs [58], [59]. Para lo cual es útil tomar en cuenta los valores de función trabajo de cada uno de los materiales, Φ . Es interesante observar en la Fig. 18 que la banda de conducción mínima del In₂O₃ está por debajo del nivel Fermi del metal puro. Este comportamiento distingue a los mejores TCOs tipo n de los óxidos normales.

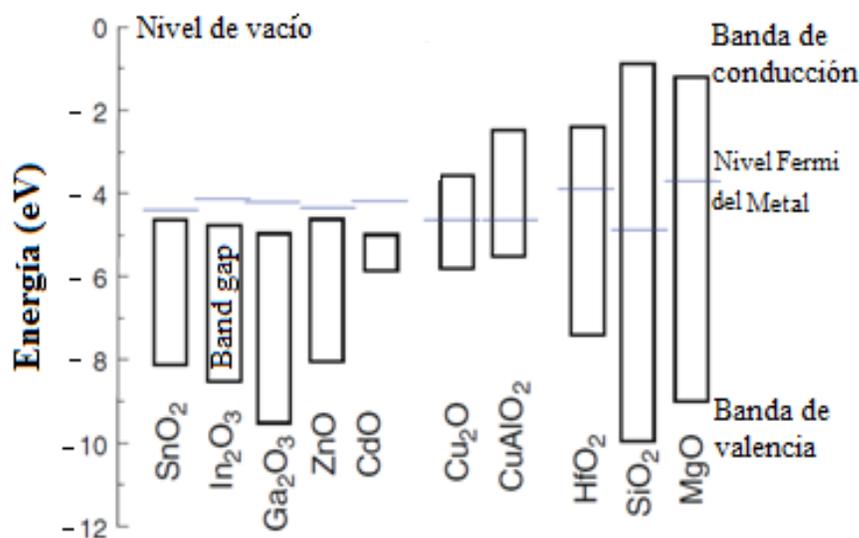


Fig. 18. Band gap de varios óxidos y nivel fermi de sus respectivos metales puros.

En el pasar de los últimos diez años se han utilizado diversos tratamientos superficiales (*e.g.*, disolución piraña, agua regia, ultrasonido, tratamiento RCA, pulverización ión Ar, plasma de aire u oxígeno) para generar grupos hidroxilo superficiales anclados a la estructura del TCO [18], [60], [61]. Estos grupos se emplean como sitios para unir covalentemente monocapas de pequeñas moléculas tiofénicas o ferrocénicas a electrodos de ITO con el fin de mejorar el contacto entre el TCO con la capa extractora de huecos (Fig. 19) y así incrementar las eficiencias de conversión obtenidas en OPVs [62].

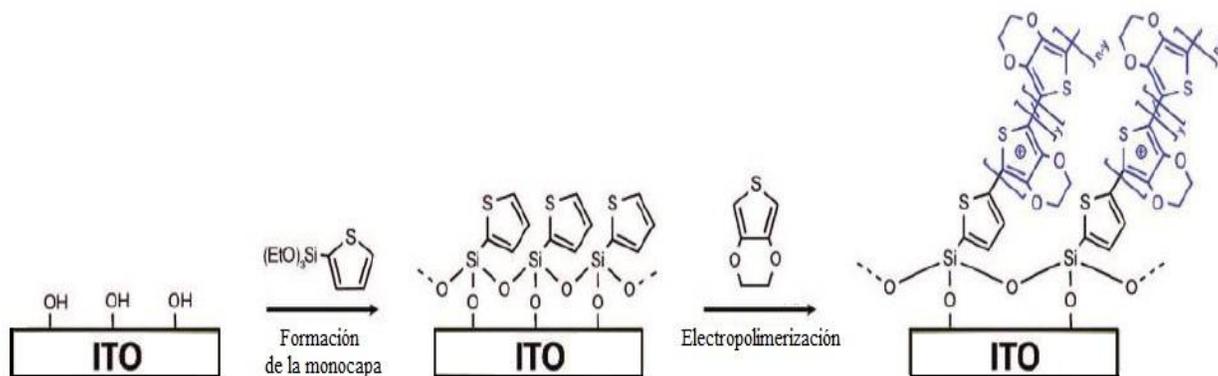


Fig. 19. Esquema de la modificación superficial de ITO con una monocapa de trietoxi-2-tienilsilano y posterior electrodeposición de PEDOT.

Los estudios realizados con XPS ayudaron a dilucidar la estructura superficial de los electrodos de ITO, su composición y cambios con los tratamientos descritos (Fig. 20) [63]. Se observó que las mejores propiedades (*e.g.*, energía superficial, polaridad, rugosidad, resistencia laminar, función trabajo, eficiencia de conversión energética en OPVds) se presentan con el tratamiento dado al ITO con plasma de oxígeno o aire, debido a que este tratamiento genera gran cantidad de hidroxilos superficiales enlazados al bulto del depósito de ITO (“InOOH”), mas no de hidróxidos superficiales libres ($\text{In}(\text{OH})_3$) que disminuyen la conductividad superficial del electrodo.

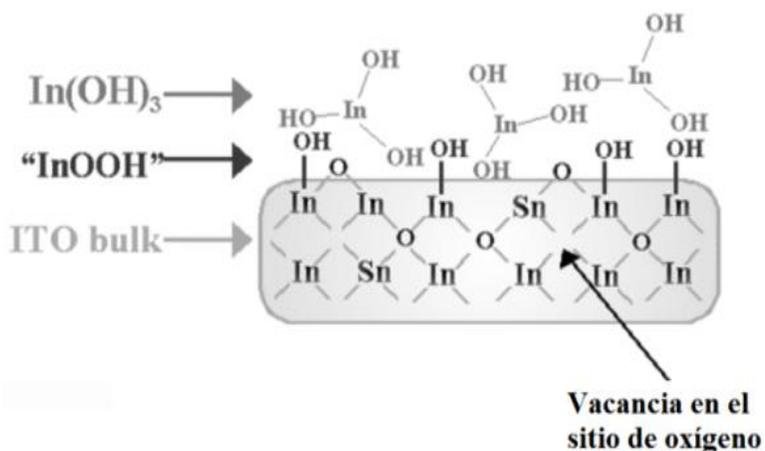


Fig. 20. Vista esquemática de la superficie de ITO con generación de grupos hidroxilos superficiales.

1.11. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

El fenómeno de emisión electrónica fotoinducida, tiene una historia que data desde la observación de Hertz en 1887 de la formación de chispas a través de un gap por exposición a luz ultravioleta. La explicación del efecto fotoeléctrico por Einstein en 1905 y los estudios experimentales iniciales de Robinson y Rutherford en 1913 de medidas del espectro de rayos β sentaron las bases para el gran desarrollo de la espectroscopía producido después de la segunda Guerra Mundial. Durante los 1950s y 1960s, Siegbahn *et al.*, desarrollaron la espectroscopia electrónica como una herramienta viable en la determinación estructural electrónica. Con el desarrollo de fuentes de rayos X de mayor energía, y el uso de un espectrofotómetro de rayos β de alta resolución para medir la energía cinética de los fotoelectrones, estos científicos fueron capaces de proyectar muchas de las implicaciones importantes de esta técnica, dándole el nombre de espectroscopía electrónica para el análisis químico (ESCA por sus siglas en inglés), siendo este nombre usado indistintamente en lugar del nombre de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) [64].

En un experimento de XPS (Fig. 21) la muestra de la cual se desea analizar su superficie es colocada en una precámara en ambiente de alto vacío, antes de ingresar a la cámara principal donde se impondrá ultra alto vacío (de valores alrededor de 10^{-7} a 10^{-8} Pa) previo a la irradiación con fotones provenientes una fuente que produce energía en el intervalo de los rayos X. Los átomos irradiados emiten electrones (fotoelectrones) después de una transferencia directa de energía desde el fotón hasta los electrones de “core”. Los fotoelectrones emitidos de los átomos cerca de la superficie pueden escapar a la cámara de vacío y pueden ser separados de acuerdo a su energía y contados. La energía de los fotoelectrones se relaciona al ambiente atómico y molecular del que se originan. El número de electrones emitidos se relaciona con la concentración de los átomos emisores en la muestra [65].

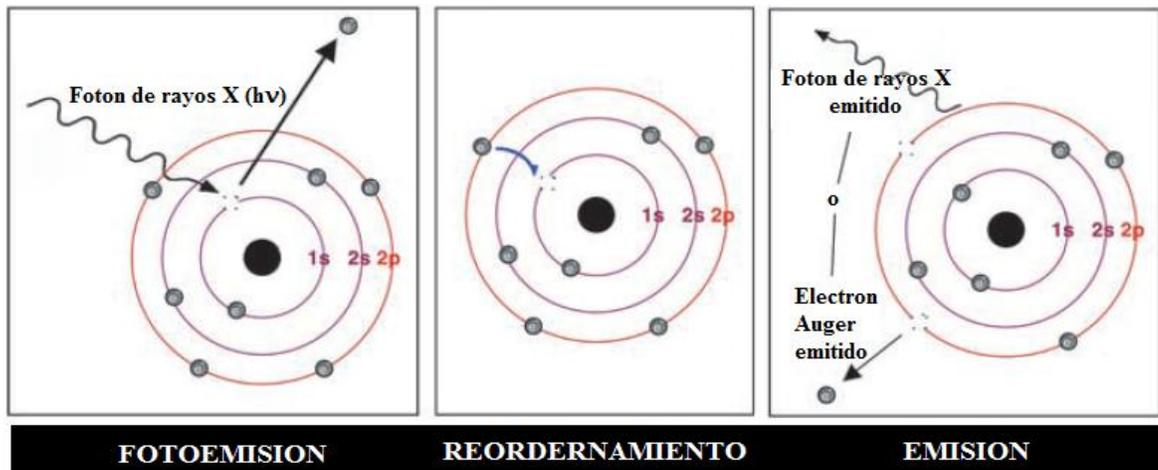
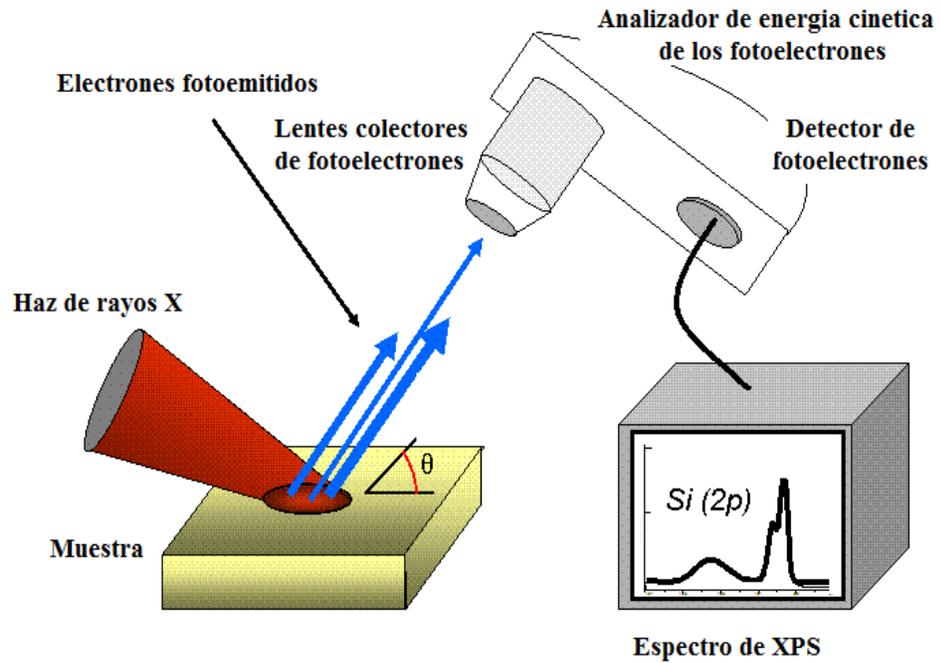


Fig. 21. Esquema de los componentes y funcionamiento del XPS

El análisis más simple de la superficie de una muestra en XPS proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la muestra (excepto H y He). Aplicaciones más sofisticadas del método proporcionan información tan detallada sobre el ambiente químico, la estructura electrónica, organización y morfología de una superficie. El principio básico del proceso involucrado en la espectrometría de fotoemisión de rayos X puede ser descrito por la ecuación de Einstein, establecida de la siguiente manera:

$$BE = hv - KE \quad (14)$$

donde BE es la energía de unión del electrón en el átomo (función del tipo de átomo y su ambiente químico), $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X (un valor conocido), y KE es la energía cinética del fotoelectrón emitido que es medida en el espectrómetro. Por lo tanto, la BE, proporciona información importante acerca del átomo fotoemisor y es fácilmente obtenido de $h\nu$ (conocido) y KE (medido). Las energías de enlace generalmente son expresadas en electrones volt (eV, $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) y los espectros de XPS lucen como los mostrados en la Fig. 22. El estudio puede centrarse al elemento de nuestro interés al reducir el intervalo de energía cinética, teniendo como resultado curvas acotadas que puede dar información acerca de un elemento en particular. Finalmente, mediante la deconvolución de la curva utilizando funciones lorentzianas y gaussianas, se puede obtener información más específica sobre los distintos ambientes químicos en que se pueden encontrar las especies del elemento químico en estudio [66].

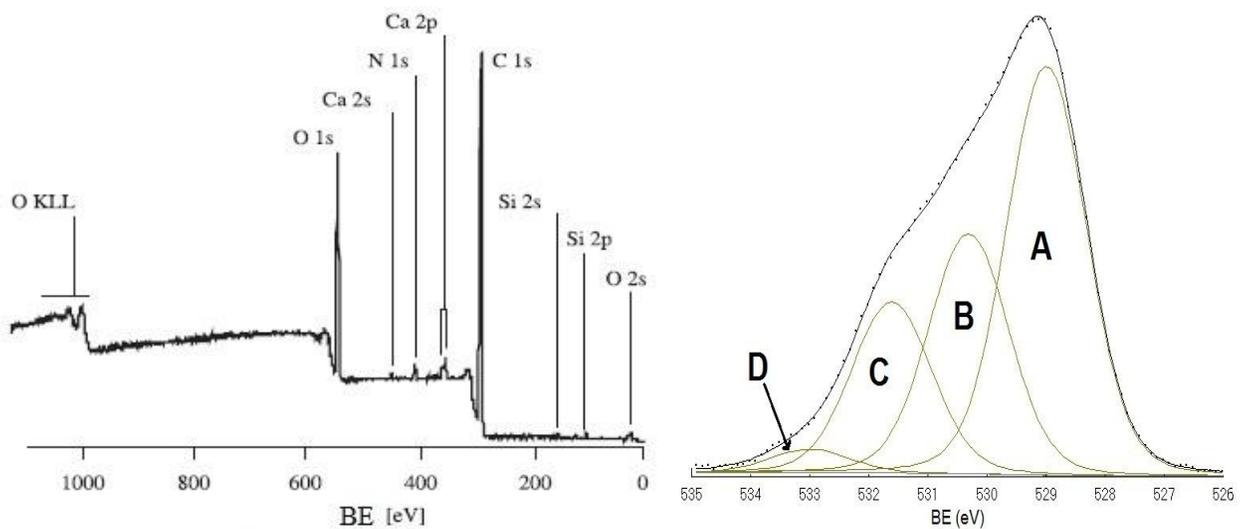


Fig. 22. Esquema de un espectro XPS amplio (izq) y de O 1s deconvolucionado en cuatro señales A-D que cuantifican la concentración del átomo de oxígeno en diversos ambientes químicos (der).

CAPÍTULO II

PROBLEMA, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Una gran cantidad de estudios de dispositivos fotovoltaicos de heterounión en el bulto (BHJ-OPVs) se han realizado teniendo como capa extractora de huecos películas de PEDOT:PSS depositadas por diferentes métodos [12], [67], [68], [69], sin embargo varios inconvenientes se presentan en este tipo de dispositivos como son: a) la introducción del material aislante PSS en la matriz del PEDOT que provoca el decremento de la conductividad eléctrica del polímero [15], b) la fácil degradación de los dispositivos debido a la alta hidrofiliidad que tienen los depósitos de PEDOT:PSS [70] y c) la pérdida de estabilidad de las celdas fotovoltaicas debido al fuerte carácter ácido (pH 1.3 - 2.1) de las películas de PEDOT:PSS teniendo en cuenta que el PSS puede presentarse como ácido poli-4-estirensulfónico causando la disociación de la superficie del ITO en átomos de indio y estaño [71]. Por estos y otros motivos, varios enfoques han sido tomados para remplazar al PEDOT:PSS como capa extractora de huecos en BHJ-OPVs como por ejemplo el uso de óxidos semiconductores [72], tratamientos adicionales al depósito de PEDOT:PSS [73], [74] y electrodeósitos de PEDOT a partir de soluciones orgánicas [75]. Dentro del último enfoque, muy poco explorado, Nasybulin *et al.* [76], comparan los resultados de las eficiencias de conversión energética (η) para BHJ-OPVs con una arquitectura ITO/PEDOT/P3HT-PCBM/Al elaboradas con ánodos de PEDOT electroquímico (ePEDOT) y PEDOT:PSS. El ePEDOT fue obtenido mediante voltametría cíclica teniendo una solución de EDOT 5 mM/TBAP 0.1 M en tolueno/acetonitrilo (4:1 en volumen), mientras que el PEDOT:PSS fue depositado por recubrimiento por centrifugado. Se llegó a establecer un incremento en la η de las BHJ-OPVs con ePEDOT comparadas a las obtenidas con PEDOT:PSS debido principalmente al aumento en el valor del factor de llenado.

Dicho esto sería interesante estudiar varias propiedades y características de depósitos de PEDOT sobre ITO, obtenidos mediante diversas técnicas electroquímicas a partir de soluciones orgánicas que contengan distintos electrolitos de soporte, los cuales puedan ser introducidos como ánodos en BHJ-OPVs con una arquitectura ITO/PEDOT/MEH:PPV-PCBM/Metal de Wood y así optimizar y comparar los resultados de η de las celdas con los obtenidos para dispositivos

fotovoltaicos equivalentes teniendo como capa extractora de huecos películas de PEDOT:PSS depositadas por centrifugado.

2.2. HIPÓTESIS

Electrodepósitos de poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT) sobre un electrodo de óxido de indio y estaño (ITO) obtenidos mediante tres técnicas de electropolimerización anódica: cronoamperometría, cronopotenciometría y voltametría cíclica, y teniendo como electrolitos de soporte tres sales de amonio cuaternario: perclorato, hexafluorofosfato y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, pueden ser utilizados como ánodos en dispositivos fotovoltaicos orgánicos de heterounión en el bulto (BHJ-OPVd) con una arquitectura ITO/PEDOT/MEH:PPV-PCBM/Metal de Wood y la eficiencia de conversión energética de estos dispositivos será comparable a la obtenida en BHJ-OPVds equivalentes, elaboradas teniendo como ánodos películas de PEDOT:PSS depositadas por recubrimiento por centrifugado.

2.3. OBJETIVOS

2.3.1. Objetivo general

Optimizar la eficiencia de conversión energética (η) en celdas orgánicas fotovoltaicas de heterounión en el bulto, empleando para ello distintas técnicas de electropolimerización anódica del 3,4-etilendioxitiofeno con diversos electrolitos de soporte usando como electrodo ITO.

2.3.2. Objetivos específicos

- Obtener mediante electropolimerización películas de poli-3,4-etilendioxitiofeno (ePEDOT), sobre electrodos de ITO con el espesor y la morfología bien definidos, mediante microscopías de fuerza atómica y de barrido electrónico y acordes con las requeridas para su uso en celdas fotovoltaicas orgánicas de heterounión en el bulto.
- Caracterizar los electropolímeros mediante el uso de técnicas electroquímicas y espectrofotométricas, obteniendo así propiedades electroquímicas, coeficiente de difusión de huecos y contraiones y los espectros UV-vis de los depósitos.

- Construir celdas fotovoltaicas orgánicas de heterounión en el bulto, teniendo como ánodo los distintos depósitos de ePEDOT sobre ITO, determinando su eficiencia de conversión energética a través de los parámetros de conversión energética V_{OC} , J_{SC} y FF.
- Comparar la eficiencia de conversión energética de BHJ-OPVds con capa extractora de huecos tanto de PEDOT electrodepositado como de PEDOT:PSS depositado mediante recubrimiento por centrifugado.
- Cuantificar la concentración relativa de hidróxidos superficiales mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X, de electrodos de ITO tratados con oxidación electroquímica.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL¹

3.1. OBTENCIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA ABSORBANCIA ($A_{\lambda = 700 \text{ nm}}$) Y EL ESPESOR DE PELÍCULAS DE PEDOT SOBRE ITO.

3.1.1. Limpieza de los electrodos de ITO

Todos los electrodos de ITO nuevos (KINTEC, 10 ohm/m², Polished grade, 25x10x1.1 mm) se limpiaron inicialmente con algodón empapado con una disolución acuosa de Tritón X-100 (1:100), y subsecuentemente limpieza ultrasónica en disoluciones sucesivas de Tritón X-100, agua destilada, etanol y EDTA 1 mM (pH = 13) por 10 min cada una, enjuagando con abundante cantidad de agua desionizada después de cada paso. Los electrodos se secaron a temperatura ambiente. En diversos ensayos se reutilizaron los electrodos de ITO, previamente depositados con PEDOT, recuperándolos con la ayuda de un pedazo de algodón empapado con clorobenceno, frotando firmemente el electrodo hasta la remoción total del mismo, se enjuagaron con acetona y se secaron, para finalmente aplicar el procedimiento de limpieza ya indicado. Tanto las propiedades ópticas como las electroquímicas fueron monitoreadas con la ayuda de la espectrofotometría UV-vis y la CV, respectivamente, siendo las propiedades de los electrodos de ITO recuperados parecidas a las propiedades que presentan los electrodos de ITO nuevos y limpios (ver Anexo 1).

3.1.2. Electrodepositos de PEDOT/CIO₄⁻, PEDOT/PF₆⁻ y PEDOT/BF₄⁻ sobre ITO mediante cronoamperometría (CA).

Se preparó una disolución de EDOT 5 mM (Aldrich, PM = 142.15 g/mol, d = 1.334 g/cm³) sin purificación previa, ya que un espectro de RMN ¹H del monómero no muestra señales adicionales debidas a contaminantes (ver Anexo 2) y perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) (FLUKA, ≥ 99 % pureza, PM = 341.92 g/mol), hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAF) (FLUKA, ≥ 99 % pureza, PM = 387.43 g/mol) o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBAB) (FLUKA, puriss, PM = 329.28 g/mol) 0.1 M en acetonitrilo anhidro (AN) (Sigma-Aldrich, 99.8 % pureza) bajo atmósfera de N₂ (INFRA, Ultra alta pureza 99.999 %, burbujeo por 10 min) a 25 °C (con la ayuda de un baño térmico). La disolución se preparó dentro de una celda de 3 electrodos

¹ Todos los datos experimentales fueron analizados y procesados con los programas Origin 8.0 o Microsoft Office Excel 2007.

(como la mostrada en Fig. 5) en atmósfera de N_2 , teniendo como WE: ITO (área de depósito $\approx 1.5 \times 1.0$ cm), CE: placa de Pt (área $\approx 1.8 \times 1.0$ cm), paralelamente dispuestos a una distancia de 1.5 cm (± 0.2 cm) y RE: $Ag^0/AgNO_3$ ($AgNO_3$ 0.01 M/ TBAP 0.1 M en AN, 0.47 V vs ENH). Con la ayuda de un potenciostato BAS100W se aplicó la técnica electroquímica de cronoamperometría (CA) con el programa BAS100W 2.31, teniendo como parámetros: potencial inicial, $E_i = -1.40$ V (aplicado por 6 s antes de la medición), potencial de electropolimerización, $E_{ox} = 1.31$ V, y diversos tiempos de pulso. Finalmente, el electrodo depositado con polímero se enjuagó con AN, se secó con una corriente de N_2 y se guardó en viales herméticos con atmósfera inerte hasta posterior uso.

Para optimizar la morfología de los electrodepósitos de PEDOT, se prepararon disoluciones de EDOT 0.5 mM/ TBAP 0.1 M en AN tomando una alícuota de 0.5 mL de una disolución madre de EDOT 15 mM/ TBAP 0.1M en AN y llevando hasta 15 mL con una disolución de TBAP 0.1 M en AN dentro de una celda de 3 electrodos en atmósfera de N_2 . Se aplicó la técnica electroquímica de CA, teniendo como parámetros: potencial de electropolimerización, $E_{ox} = 1.15$ V, y tiempo de pulso de 130 s. Por último, el electrodo depositado con polímero se enjuagó con AN, se secó con una corriente de N_2 y se guardó en viales herméticos con atmósfera inerte hasta su posterior uso.

3.1.3. Electrodepósitos de PEDOT/ ClO_4^- sobre ITO mediante cronopotenciometría (CP).

Para los depósitos mediante cronopotenciometría (CP), se utilizó la celda y disoluciones idénticas a las usadas en 3.1.2. Se empleó un potenciostato/galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR) 273A. Los parámetros establecidos con el programa PowerSuite 2.56 fueron: corriente de electropolimerización, $i_{ox} = 2.5$ mA y diversos tiempos de pulso. Finalmente, el electrodo depositado con polímero se enjuagó con AN, se secó con una corriente de N_2 y se guardó en viales herméticos con atmósfera inerte hasta su posterior uso.

3.1.4. Electrodepósitos de PEDOT/ ClO_4^- sobre ITO mediante voltametría cíclica (CV).

En estos ensayos se utilizaron condiciones idénticas a 3.1.2., se aplicó la técnica de voltametría cíclica (CV) para obtener el depósito de electropolímero. Los parámetros utilizados fueron; potencial inicial, $E_i = -1.40$ V, potencial de inversión, $E_{+λ} = 1.15$ V y potencial final, $E_f = -1.40$ V, velocidad de barrido, $v = 100$ mV/s y número de ciclos variable. Después de la

deposición se enjuagó el electrodo con AN, se secó con una corriente de N_2 y se guardó en viales herméticos con atmósfera inerte hasta su posterior uso.

3.1.5. Medición del espectro UV-vis para películas de PEDOT sobre ITO

Los electrodos de ITO/ePEDOT de diversas características (e.g., distinto nivel de oxidación por aplicación de un pulso de potencial constante) se introducen en una celda adaptada (Fig. 23) para un espectrofotómetro UV-vis (THERMO SCIENTIFIC GENESYS 10S UV-vis), obteniéndose el espectro de 300 a 1100 nm mediante el software VISIONLite 4.0 teniendo siempre como blanco un electrodo de ITO nuevo y limpio.

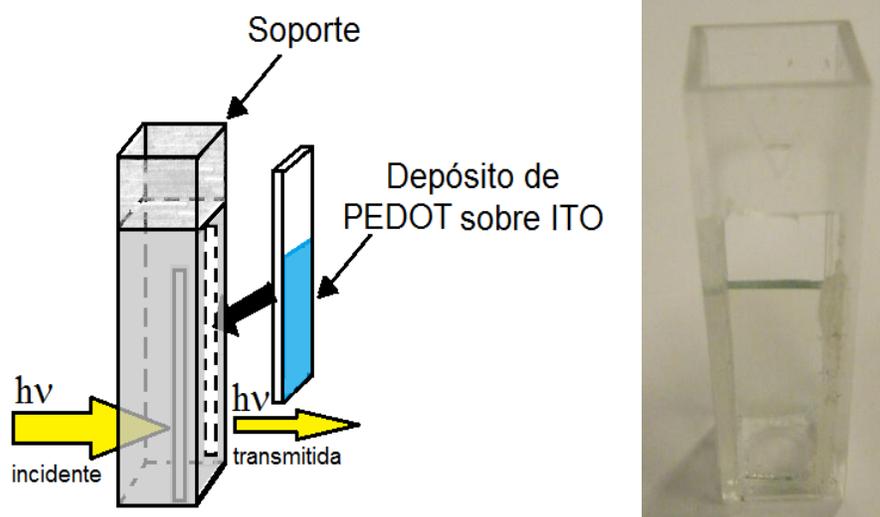


Fig. 23. Esquema e imagen de la celda utilizada para medir el espectro UV-vis de electrodos de ITO.

3.1.6. Medición del espesor de las películas de PEDOT sobre ITO mediante AFM en modo oscilante.

Con la ayuda de un equipo de AFM (JEOL JSPM 4210 Scanning Probe Microscope) en modo oscilante con un escáner de $80 \times 80 \mu\text{m}$ se realizaron las mediciones de los espesores de los depósitos de PEDOT sobre ITO. Para tal efecto, se hicieron cortes (ranuras) transversales en las películas de PEDOT depositadas sobre los electrodos de ITO con la ayuda de una navaja de acero inoxidable (cuya dureza es menor a la del ITO [77], [78]) para retirar el polímero y formar un peldaño e inmediatamente se llevó el electrodo al equipo de AFM con el propósito de medir la altura del escalón formado. Con la ayuda del programa WinSPM 407(.12), se inició la observación del depósito con un campo de $50 \mu\text{m}^2$ hasta encontrar el escalón, luego de esto se

realizó un zoom a $20 \mu\text{m}^2$ a la zona de interés. Las imágenes se procesaron con el programa WinSPM Data Processing 2.12, para obtener varios perfiles y con esto alturas del depósito estudiado. Las imágenes 3D y la morfología del electropolímero se obtuvieron con el programa WSxM Data Processing 5.2 [79].

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LOS DISTINTOS ELECTRODEPÓSITOS DE PEDOT SOBRE ITO MEDIANTE SEM.

Los diversos depósitos de PEDOT sobre ITO se introdujeron en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, JEOL JSM-6510LV) estableciendo un valor de alto vacío de 1×10^{-4} Pa, campo eléctrico de 30 kV, distancia de trabajo (WD) de 8 a 10 mm, y 20000 aumentos con el programa SEM Control User Interface 2.04, con el fin de obtener imágenes de las películas de PEDOT para establecer la morfología que presentan estos depósitos.

3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS DISTINTOS ELECTRODEPÓSITOS DE PEDOT SOBRE ITO.

3.3.1. Determinación de la reversibilidad y estabilidad de las películas

Para este fin se prepararon disoluciones libres de monómero que contengan únicamente el electrolito de soporte respectivo para cada película sea TBAP, TBAF o TBAB 0.1 M en AN anhidro bajo atmósfera de N_2 (burbujeo por 10 min) a 25°C . La disolución se preparó dentro de otra celda de 3 electrodos (celda de análisis) en atmósfera de N_2 , teniendo como WE: ITO/ePEDOT: ClO_4^- , PF_6^- o BF_4^- (área de depósito $\approx 1.0 \times 1.0$ cm, limitada con la ayuda cinta adhesiva la cual no se disuelve fácilmente al contacto con la disolución de AN), CE: malla de Pt (área $\approx 1.9 \times 1.5$ cm), paralelamente dispuestos a una distancia de ≈ 1.1 cm, y RE: $\text{Ag}^\circ/\text{AgNO}_3$. Se realizaron CVs a las distintas películas de PEDOT sobre ITO, estableciendo como parámetros: $E_i = -1.00$ V, $E_{+\lambda} = 0.25$ V, $v = 100$ mV/s durante 30 o 50 ciclos.

3.3.2. Estudio de la adherencia y contacto eléctrico entre el polímero y el electrodo

Se realizaron CVs a las distintas películas de PEDOT sobre ITO, después del procedimiento aplicado en 3.3.1, durante 2 ciclos, a $v = 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750$ y 1000 mV/s, con el fin de establecer una gráfica corriente de pico de oxidación y reducción vs velocidad de barrido.

3.3.3. Determinación del coeficiente de difusión de huecos (D_{CT}) y contraiones (D_0) mediante el modelo de Cottrell y el modelo ESCR, respectivamente.

Para este estudio se repitió el procedimiento descrito en 3.3.1 y posteriormente, se realizaron CA con la ayuda del potencióstato BAS100W, se aplicaron diversos potenciales iniciales, E_i , por 30 s, y diversos potenciales finales, E_f , por 1 s, con el propósito de obtener las curvas corriente-tiempo que permitan determinar tanto el D_{CT} como el D_0 para las diversas películas de PEDOT sobre ITO.

3.4. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS DE HETEROUNIÓN EN EL BULTO.

3.4.1. Preparación del depósito PEDOT:PSS mediante recubrimiento por centrifugado sobre electrodos de ITO.

Se colocaron los electrodos de ITO en el equipo de recubrimiento por centrifugado (Spin coater, Chemat Scientific KW-4A) sobre un soporte sostenido por vacío (Bomba de vacío, Chemat Scientific KW-4AVP-140X). Se pusieron unas gotas de PEDOT:PSS (Aldrich, conductive grade, dispersión en H_2O 1.3 % m/m) sobre el electrodo de ITO y se estableció el primer regulador de velocidad a 300 rpm durante 4 s y el segundo regulador de velocidad a 2230 rpm por 60 s. Los electrodos obtenidos se colocaron en la estufa a 80 °C por una noche, previa deposición de la capa activa. Estos depósitos PEDOT:PSS sobre ITO fueron utilizados en celdas de referencia que contengan PEDOT:PSS en lugar de PEDOT electroquímico como capa extractora de huecos

3.4.2. Preparación de la disolución de la capa activa de MEH-PPV:PCBM.

Se pesaron 5 mg de poli-[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilen vinileno] (MEH-PPV, Aldrich, $M_n = 70000 - 100000$ g/mol, $^{\circ}t_f > 300$ °C) y 10 mg de 1-(3-metoxycarbonil)propil-1-fenil-[6,6]-metanofullereno (PCBM, SES Research, ≥ 99.5 % pureza, $PM = 910.9$ g/mol). Ambos se disuelven en 1 mL de cloroformo (ANASOL, reactivo analítico, 99.8 % pureza, $PM = 119.38$ g/mol, $\rho = 1.484$ g/mL a 20 °C). Se dejó con agitación magnética toda una noche en un vial hermético y cubierto con aluminio (para evitar la interacción con la luz). Previo a su uso se introduce en baño ultrasónico durante 20 min.

3.4.3. Depósitos de capa activa de MEH-PPV:PCBM sobre ánodos de ITO/ePEDOT mediante recubrimiento por centrifugado.

Se colocaron unas gotas de la disolución de capa activa en el centro del electrodo de ITO/PEDOT y se estableció el primer regulador de velocidad a 300 rpm durante 4 s y el segundo regulador de velocidad a 1200 rpm por 30 s (Fig. 24). Se almacenaron los electrodos depositados con capa activa en viales herméticos con N₂ hasta su posterior uso.

3.4.4. Depósitos de metal de Wood, como cátodos, sobre electrodos de ITO/PEDOT/MEH-PPV:PCBM.

Se cubrió el electrodo con cinta adhesiva (Scotch 3M, Magic Tape) dejando libre el área más homogénea de aproximadamente 2 mm². Se fundieron pellets del metal de Wood (Aleación eutéctica de 50 % Bi, 26.7 % Pb, 13.3 % Sn y 10 % Cd, Aldrich, gránulos, mp ~ 75 °C) a una temperatura aproximada de 80 °C utilizando una placa de vidrio sobre una plancha de calentamiento. Se colocó el metal fundido sobre el área descubierta del electrodo, y se desecha el exceso, formando una capa de metal que será usada como el cátodo de la BHJ-OPVd (Fig. 24). Las celdas BHJ-OPVds elaboradas fueron guardadas en recipientes herméticos con N₂ y recubiertas con aluminio, hasta su posterior caracterización.

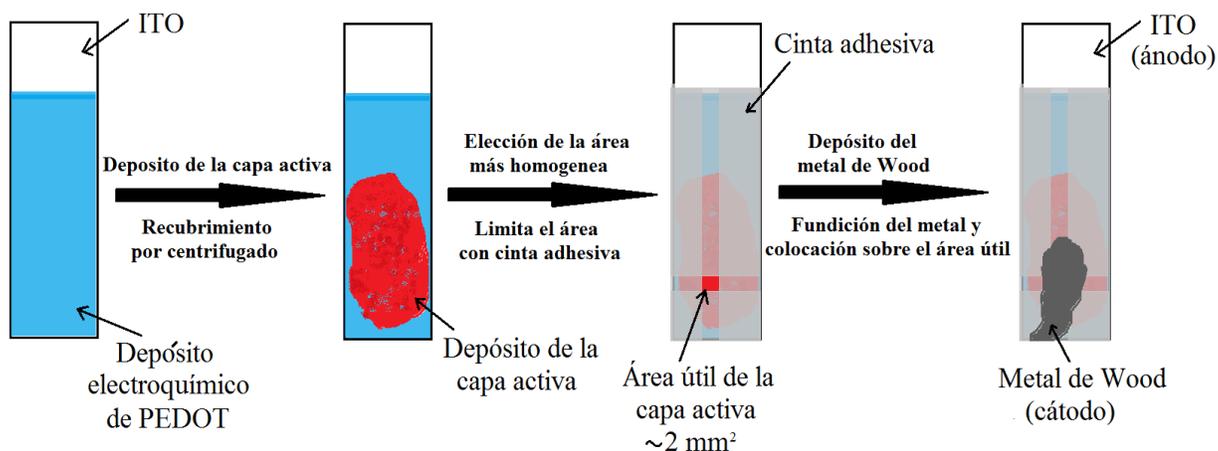


Fig. 24. Esquema de la elaboración de la BHJ-OPVd. Depósito de la capa activa y del metal de Woods.

3.4.5. Caracterización de la eficiencia de conversión energética de las BHJ-OPVds construidas

Primeramente, se calibró la distancia de separación entre la lámpara de xenón (Oriel Research Arc Lamp Source 50-200 W, 1.5 inch Series UVFused Silica Aspher) o lámpara de

halógeno (ELH 300W-120V) y las celdas a caracterizar, para tener una potencia de incidencia de 100 mW/cm^2 o 1 SUN, con la ayuda de una celda inorgánica estándar (Newport-Oriel, Reference Solar Cell and Meter 91150V). Se colocó una BHJ-OPVd paralelamente al haz de luz sobre un soporte fijo. Se conectó el contacto ánodo al ITO y el contacto cátodo al metal de Wood a la fuente de poder (Keithley Instruments, Source Meter 2400) la cual está conectada a una computadora y mediante el programa IVdospuntas, software desarrollado el CIO en una plataforma LabView, se obtuvieron las curvas corriente-voltaje.

3.5. TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ELECTRODOS DE ITO MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.5.1. Tratamiento de oxidación electroquímico a electrodos de ITO, en una disolución acuosa de KNO_3 0.1 M.

Empleando una celda de tres electrodos con WE: ITO (1.0 x 0.5 cm), RE: electrodo de calomel saturado (ECS, 0.244 V vs ENH), y CE: alambre de Pt, conectada a un potenciostato BAS100W se determinaron las barreras de oxidación y reducción de una disolución de KNO_3 0.1 M (Merck, 99 % pureza) en agua desionizada (Millipore, 18.2 M Ω). Se aplicó un pulso de potencial de 2.50 V (más allá de la barrera de oxidación) durante 3 minutos. El electrodo de ITO tratado se enjuagó con agua desionizada y se cortó en pedazos iguales de 25 mm^2 , uno de los cuales se almacenó para su posterior análisis en XPS. El otro se introdujo en una disolución de EDTA 1 mM (pH = 13) y fue sonicado por 10 min, después de enjuagarlo con agua desionizada se almacenó en un vial hasta su posterior análisis en XPS.

3.5.2. Caracterización superficial mediante XPS de los electrodos de ITO tratados electroquímicamente.

Los electrodos de ITO de 25 mm^2 se introdujeron a la precámara del equipo de XPS (JEOL, JPS-9200) donde se aplica un alto vacío (1×10^{-4} Pa), luego de lo cual pasan a la cámara de análisis donde se aplica un ultra alto vacío (1×10^{-7} Pa) previo al análisis de las muestras. Se escogió una área de 2 mm^2 para el estudio y se realizó la caracterización de la muestra utilizando una fuente de Al K α con energía de fotón de rayos X de 1486.6 eV, obteniendo con la ayuda del programa Spect Surf 1.8.2.8, los espectros de XPS amplio y acotados, de la superficie de los electrodos de ITO. La deconvolución de las señales obtenidas se realizó con el programa AAnalyzer 1.17 [80].

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. OBTENCIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE ABSORBANCIA Y ESPESOR DE PELÍCULAS DE PEDOT SOBRE ITO.

El primer estudio realizado consistió en encontrar tanto la ventana de electroactividad del medio (VE) como la señal de electropolimerización del EDOT en concentración 5 mM teniendo con sales de perclorato (P), hexafluorofosfato (F) o tetrafluoroborato (B) de tetrabutilamonio (TBA) 0.1 M en acetonitrilo anhidro (AN) utilizando diferentes electrodos de ITO limpios en cada estudio. La Fig. 25 muestra tanto la VE como los dos primeros voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de EDOT 5mM teniendo como electrolito de soporte TBAP 0.1M en AN a una velocidad de barrido (v) de 100 mV/s.

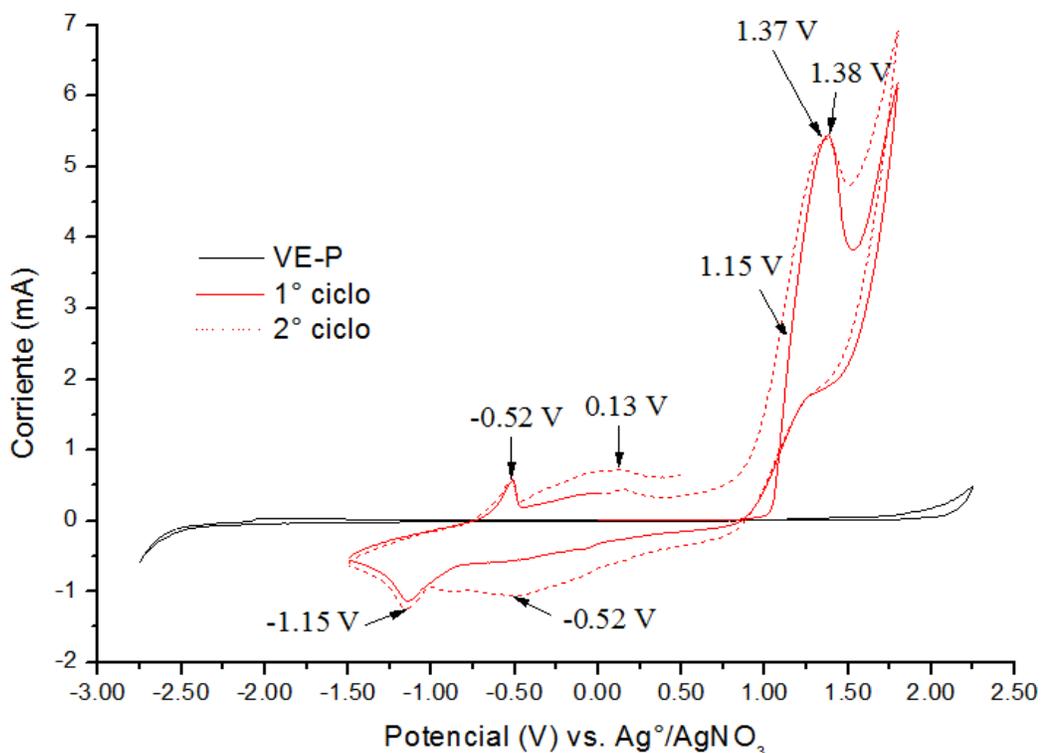


Fig. 25. Ventana de electroactividad del medio (VE) y electropolimerización del EDOT 5 mM teniendo como electrolito de soporte TBAP 0.1 M (P) en AN a una $v = 100$ mV/s.

Indistintamente del electrolito de soporte utilizado (ver Anexo 3 para el caso de TBAF y TBAB) la VE es de alrededor 5 V limitada en reducción en -2.75 V vs $Ag^+/AgNO_3$ ($AgNO_3$ 0.01 M/ TBAP 0.1 M en AN, 0.47 V vs ENH) y en oxidación en 2.25 V. La forma del primer CV en el

depósito de ePEDOT es casi idéntica en los tres casos mostrando el típico comportamiento con un muy rápido incremento de la corriente anódica en el primer pico de oxidación del monómero [81] y observándose claramente el cruce de la curva en el barrido inverso debido al llamado “nucleation loop” que se origina por la nucleación del monómero sobre el electrodo desnudo [82]. Además se tiene para los tres electrolitos potenciales de pico de oxidación de EDOT de alrededor 1.35 V en el primer ciclo, viéndose disminuido para el subsecuente ciclo debido al proceso catalítico que induce los núcleos de PEDOT depositados previamente sobre el electrodo de ITO. El valor del potencial de medio pico para el caso del depósito de ePEDOT/ ClO_4^- fue de 1.15 V. Una clara evidencia de que la polimerización se llevó a cabo es el crecimiento de las señales de reducción que se muestran a potenciales menores al necesario para oxidar el monómero [83].

Una vez conocido el comportamiento electroquímico de los sistemas se procedió a realizar depósitos de ePEDOT/ ClO_4^- sobre diferentes electrodos de ITO utilizando una disolución de EDOT 5 mM/TBAP 0.1 M en AN mediante cronoamperometría (CA) a un potencial de oxidación de 1.31 V durante 1, 2, 5, 10, 20 y 30 s, cuyos cronoamperogramas se presentan en la Fig. 26.

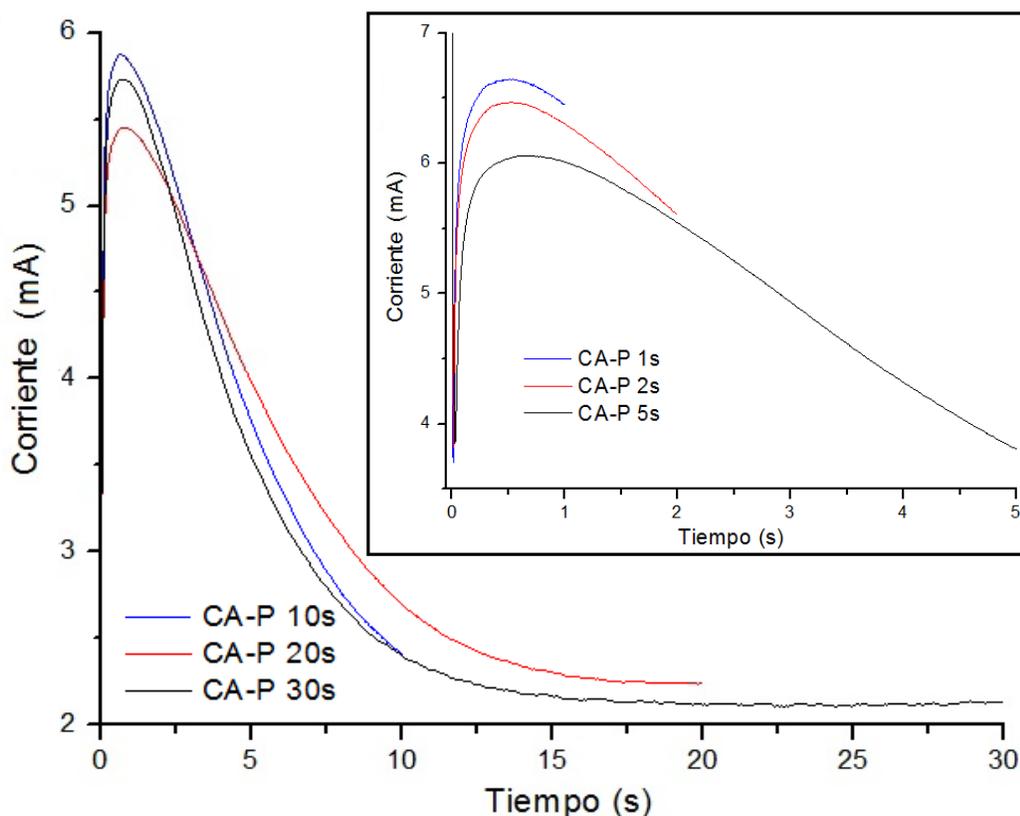
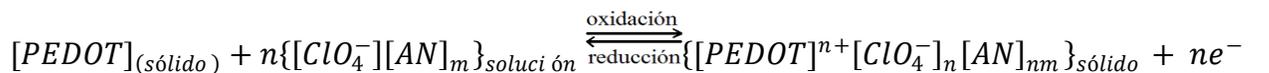


Fig. 26. Cronoamperogramas de electropolimerización de EDOT sobre ITO utilizando una disolución de EDOT 5 mM/ TBAP 0.1 M en AN, con un potencial de oxidación de 1.31 V durante 10, 20 y 30 s. El gráfico interno muestra los cronoamperogramas para tiempos de 1, 2 y 5 s.

El gráfico interno de la Fig. 26 muestra a tiempos cercanos a cero el aumento y la caída inmediata de la corriente debido al cargado de la doble capa en electrodo de ITO desnudo. Nuevamente se tiene un incremento de la corriente alcanzando el máximo a un tiempo de 0.5 s con posterior descenso de la corriente. Este comportamiento se puede atribuir a la etapa de nucleación y crecimiento temprano del PEDOT [84], la consiguiente autocatálisis de la electropolimerización provocada por los núcleos de ePEDOT formados en la superficie del ITO y la coalescencia de los mismos, estando toda esta etapa bajo control de la difusión. El cronoamperograma de un depósito CA-P 30 s muestra que a partir de tiempos de pulso mayores a 20 s la corriente se estabiliza y se presenta una meseta a 2.2 mA. Esta corriente eléctrica es debida principalmente a la oxidación y consecuente polimerización del EDOT sobre una capa densa de PEDOT ya formado, estando este proceso dominado por el crecimiento de la película [85].

Los distintos depósitos de ePEDOT así obtenidos (ver Fig. 27), presentan una coloración azul cielo siendo transparentes para tiempo de pulso cortos (1-5 s) pero aumentando la opacidad a tiempo mayores (10 a 30 s). Los espectros UV-vis de depósitos de CA-P con tiempos de pulso de 1, 2, 5, 10, 20 y 30 s se muestran en la Fig. 27. Los espectros de los distintos electrodepositos se obtuvieron a partir de las películas dopadas al potencial de polimerización, es decir, sin la necesidad de aplicar un pulso de potencial de dopaje posterior a su formación y estos mantienen una forma parecida independientemente del tiempo de pulso aplicado.

Debido a que la transparencia y la energía del band gap de los depósitos de ePEDOT son de vital importancia en su aplicación como capa extractora de huecos en BHJ-OPVs, se realizó el siguiente estudio espectrofotométrico para un electrodeposito de 4.5 s. Por un lado, se puede establecer que la ecuación redox reversible del proceso de cargado (dopaje u oxidación) y descargado (desdopaje o reducción) del PEDOT puede ser considerada como:



donde [PEDOT] es el polímero en su estado neutro (descargado) y $\{[PEDOT]^{n+}[ClO_4^-]_n[AN]_{nm}\}$ es el polímero en su estado oxidado (cargado). El valor de n da una pauta sobre el nivel de cargado que tiene el depósito (a mayor valor de n mayor nivel de dopaje). Por otro lado, la Fig. 28 muestra los espectros de absorción UV-vis, en un intervalo de 300 a 1100 nm, a distintos niveles de dopaje y desdopaje, de un depósito potencioestático de ePEDOT/ ClO_4^- sobre ITO. Se puede observar (Fig. 28) que la película obtenida por cronoamperometría y dopada con aniones

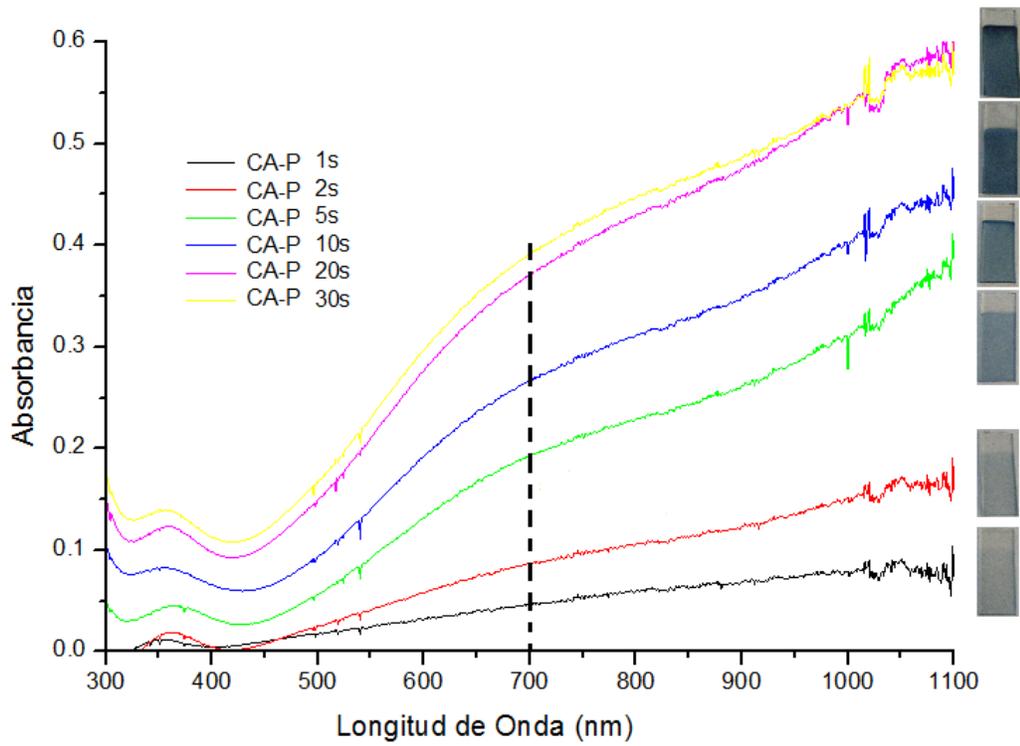


Fig. 27. Espectros UV-vis de depósitos potenciostáticos de PEDOT/CIO₄⁻ obtenidos a un potencial de 1.31 V vs Ag°/AgNO₃ a distintos tiempos de pulso. Los espectros se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.

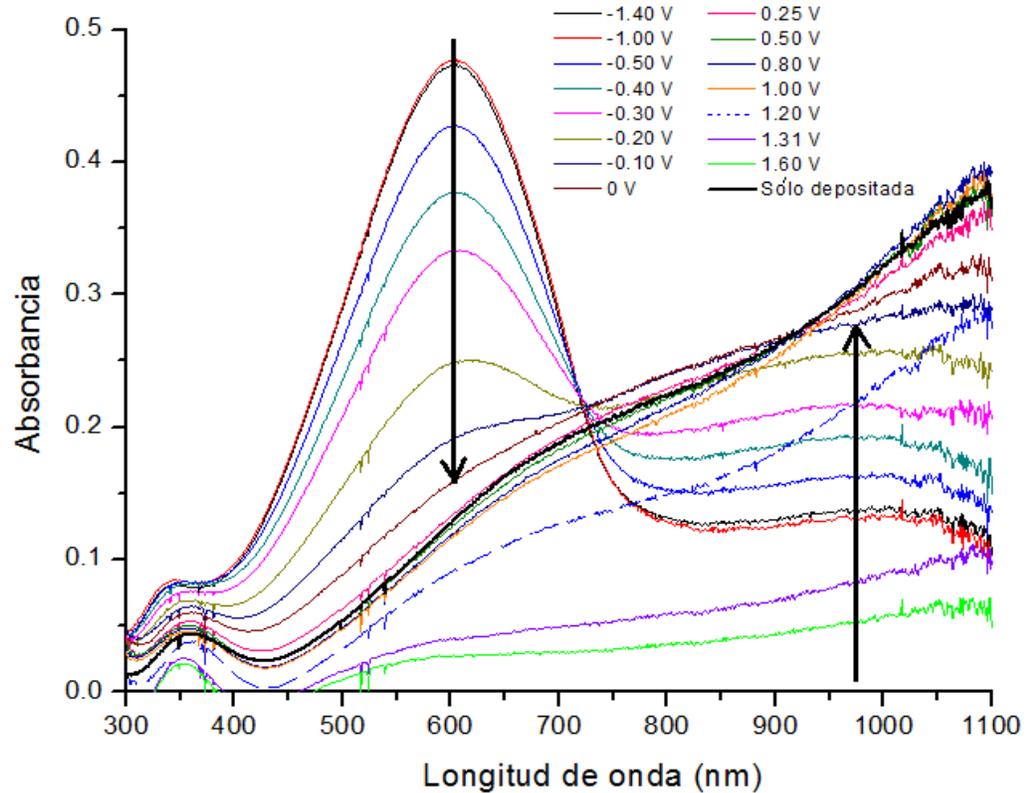


Fig. 28. Espectros UV-vis de un depósito CA-P 4.5 s a distintos niveles de dopaje y desdopaje.

perclorato depositada a un potencial de 1.31 V por 4.5 s sin posterior dopaje (sólo depositada), presenta un máximo de absorbancia en la región UV a 360 nm y un hombro en la región visible cerca a 700 nm. Además, en la región del infrarrojo cercano la absorbancia va en aumento. Al someter a la película a diversos pulsos de potencial desde -1.40 V hasta -0.20 V durante 30 s en una solución libre de monómero se tiene como resultado de la consiguiente caracterización espectrofotométrica una serie de espectros UV-vis que muestran una disminución de la absorbancia del pico en 600 nm, correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$ del PEDOT neutro, y el incremento de la señal en 970 nm, correspondiente a la excitación de la estructura polarónica [86]. Los espectros del depósito sometidos a potenciales de -0.10 V hasta 1.00 V muestran tanto la desaparición total del pico en 600 nm como la superposición total del pico en 970 nm debido al aumento de absorción de una banda ancha en la región NIR correspondiente a la formación de bandas bipolarónicas en el band gap por lo que el PEDOT se encontrará en un alto nivel de cargado. Por lo tanto, se puede indicar que el depósito inicialmente obtenido ya se encuentra en un estado altamente dopado sin necesidad de someterlo a un posterior potencial de oxidación. Finalmente, cuando se aplican potenciales de oxidación de 1.20 a 1.60 V los espectros correspondientes mantienen la forma pero disminuyen en absorbancia, esto posiblemente a la sobreoxidación de la película de PEDOT y su consecuente degradación a dichos potenciales.

Un método utilizado para la determinación del band gap óptico de ICPs es con la relación de Tauc [58], [87]:

$$Ah\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

donde, n es $\frac{1}{2}$ para transiciones del tipo $\pi-\pi^*$, A es la absorbancia, h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J s), ν es la frecuencia relacionada a la longitud de onda (λ) y la velocidad de la luz ($c = 3 \times 10^8$ m/s, $\nu = c/\lambda$) y E_g es el band gap óptico del polímero en electronvolts (eV, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J). De aquí que la gráfica de $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ para el espectro de absorbancia de CA-P sometido a un potencial de reducción de -1.40 V (Fig. 29a), permitirá determinar E_g cuando $A=0$. En la Fig. 29b se tiene la gráfica extrapolada a $A = 0$ obteniendo un valor de $E_g = 1.68$ eV para el depósito de ePEDOT/ ClO_4^- sobre ITO, dentro del intervalo reportado en la literatura de 1.6 a 1.7 eV para películas de PEDOT en estado neutro [88].

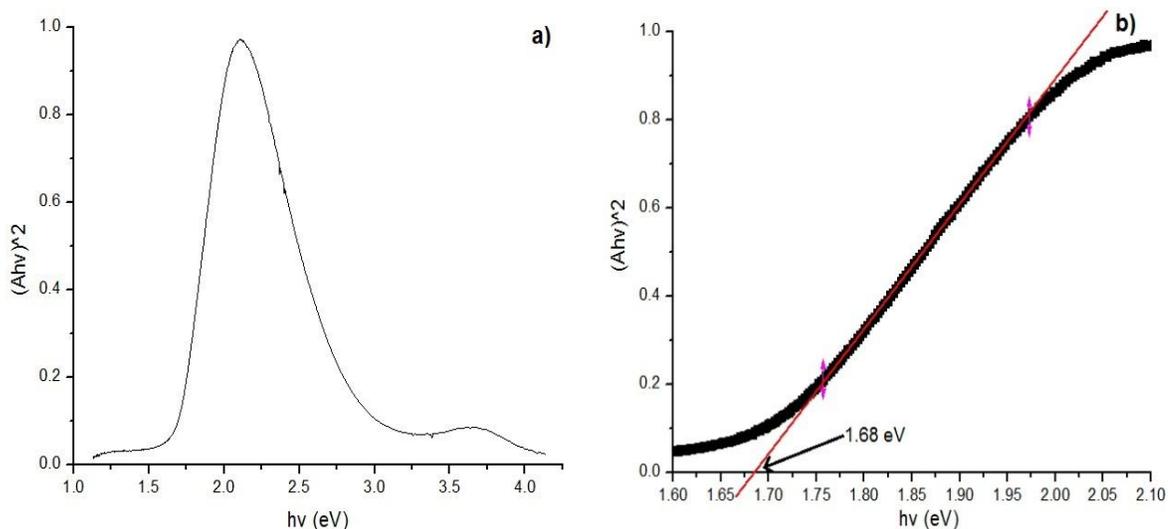


Fig. 29. a) Gráfica de $(Ah\nu)^2$ vs $h\nu$ y b) extrapolación a $A = 0$ del depósito CA-P sometido a un potencial de reducción de -1.40 V para la determinación del band gap óptico.

Retomando el estudio de los depósitos potenciostáticos de ePEDOT/ ClO_4^- sobre ITO a distintos tiempos de pulso se obtuvo imágenes y perfiles con la técnica de AFM en modo oscilante de cada uno de los electrodepósitos generados para determinar el espesor de las películas (altura del escalón formado por el rayado del depósito con una navaja de acero inoxidable) y establecer una relación con la $A^{700\text{nm}}$ del polímero. Además, se aprovechó los datos obtenidos para analizar la morfología de los distintos depósitos de ePEDOT. Como se puede observar en la Fig. 30, la topografía para todos los depósitos se muestra rugosa, típica de los electrodepósitos de PEDOT teniendo como disolvente acetonitrilo [15], [18]. Se sabe que para tener una mayor eficiencia de conversión energética (η), el depósito de capa extractora de huecos debe ser densa sobre el ITO, es decir, sin dejar espacios vacíos, pero a su vez presentar la mayor área de superficie posible en contacto con la capa activa [76], por lo que la topografía que presentan estas películas de ePEDOT contribuye al buen contacto entre las capas. Sin embargo, cuando el tamaño de los cúmulos es demasiado grande, existe la posibilidad de formar micro cortos circuitos en la celda, lo que disminuye la η a través del decremento del V_{OC} . Se puede establecer (ver Tabla I) que a tiempos altos de depósito, 30, 20 y 10 s se tiene formación de películas de espesores mayores a 60 nm y cúmulos con $r_{\text{RMS}} > 40$ nm, además de tener zonas con alturas máximas > 370 nm. Por otra parte, se nota una disminución de los parámetros de rugosidad de una película de 30 s comparada con la de 20 s, esto podría indicar que a partir de los 20 s la velocidad de polimerización de la película en las cavidades supera a la de las partes altas, disminuyendo así la diferencia de altura entre los valles y los picos del electrodepósito. A tiempos intermedios, 5 y 2 s

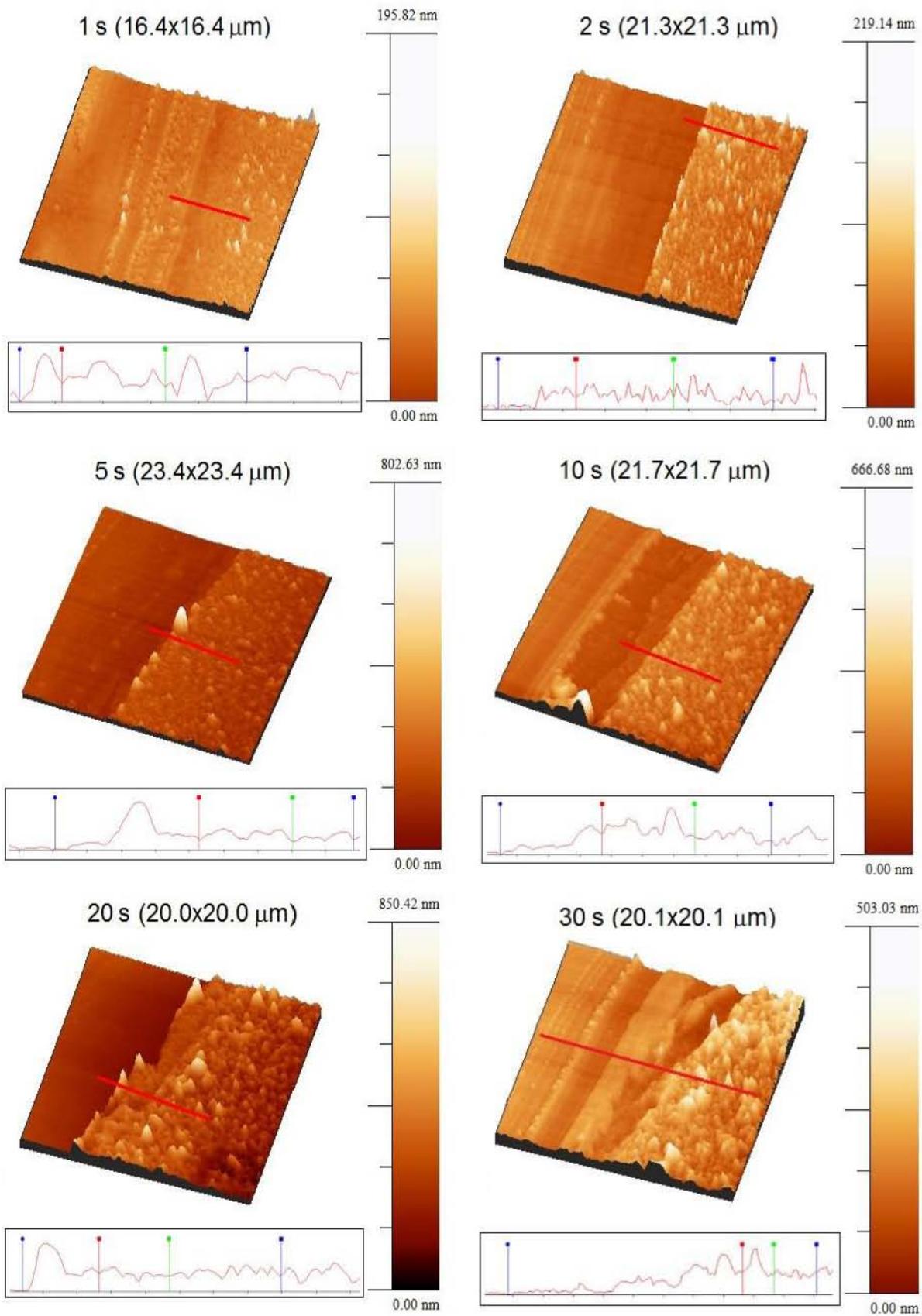


Fig. 30. Imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles de los depósitos de ePEDOT/CIO₄⁻ sobre ITO mediante CA a un potencial de 1.31 V vs Ag^o/AgNO₃, a diversos tiempos de pulso. Las imágenes se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.

se puede observar (Fig. 30) una capa densa de PEDOT de espesores entre 60 y 30 nm, pero a su vez una superficie muy rugosa la misma que tiene rRMS entre 41 y 23 nm con zonas de altura máxima entre 366 y 219 nm (Tabla I). Únicamente, a un tiempo corto de depósito de 1 s no se tiene un depósito completamente denso. El electrodepósito tiene un espesor y un rRMS de 15 nm para ambos, presentando zonas de rugosidad de altura máxima de 187 nm.

A partir de estos resultados iniciales se pudo establecer que el tiempo requerido para obtener depósitos de espesor < 60 nm y con rugosidad aceptable está por debajo de 5 s, por lo que se realizaron nuevos depósitos potencioestáticos a tiempos intermedios de 2.5, 3.5 y 4.5 s. Un ejemplo del análisis de la altura del escalón y la morfología para los últimos depósitos se muestran en la Fig. 31 y los resultados se detallan en la Tabla I. Estos depósitos presentan una capa densa de espesor entre 55 y 38 nm y de rugosidad promedio entre 44 y 34 nm, con zonas de altura máxima entre 330 y 248 nm. Este tipo de películas de ePEDOT presentan el espesor dentro del intervalo más utilizado en la literatura de celdas OPVds que corresponde al intervalo de 30 a 60 nm [15], [18], [62], [76], [89].

Tabla I. Valores de rugosidad y espesor de los distintos electrodepósitos de PEDOT/CIO₄⁻ por CA sobre ITO hallados mediante AFM en modo oscilante.

Tiempo de pulso (s)	rRMS (nm)	Altura máxima (nm)	Espesor (nm)	Int. Conf. ($\alpha=0.05$) (nm)
30	65	405	182	14
20	78	613	137	6
10	49	379	83	6
5	41	366	60	6
4.5	44	330	55	5
3.5	43	388	46	4
2.5	34	248	38	3
2	23	219	27	3
1	15	187	15	2

Con estos datos se construyó la gráfica de A^{700nm} versus espesor (en nm) (Fig. 32) donde se observa claramente que a valores de espesor > 83 nm se muestra una desviación de la linealidad entre ambos. Por debajo de este valor de espesor existe una relación lineal y mediante el análisis estadístico de los resultados de absorbancia y de los espesores obtenidos a partir de tres

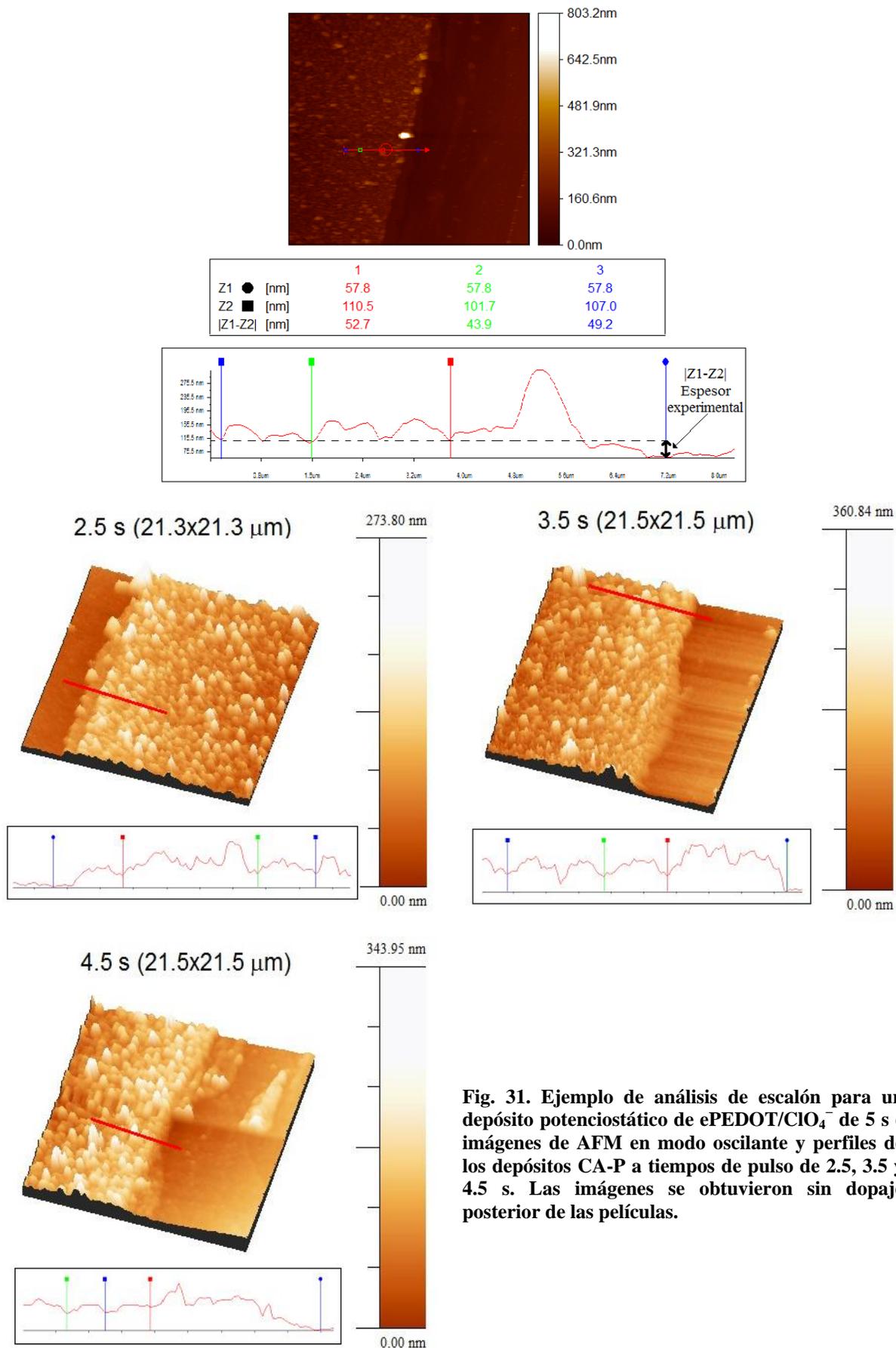


Fig. 31. Ejemplo de análisis de escalón para un depósito potencioestático de ePEDOT/CIO₄⁻ de 5 s e imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles de los depósitos CA-P a tiempos de pulso de 2.5, 3.5 y 4.5 s. Las imágenes se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.

repeticiones independientes de películas de ePEDOT electrodepositadas por CA, se pudo obtener la siguiente relación con intervalo de confianza del 95 % ($\alpha = 0.05$), válida para espesores menores a 85 nm.

$$A^{700nm} = -0.0011 + 0.0031 L \quad (16)$$

Se puede establecer que para películas de ePEDOT/ ClO_4^- sobre ITO depositadas por CA, a $A^{700nm} < 0.2$ se tienen espesores requeridos < 60 nm, útiles como capa extractora de huecos en OPVds. La mayor importancia de esta relación radica en la facilidad con que se puede establecer el espesor de una película de PEDOT/ ClO_4^- obtenida por CA a 1.31 V vs $\text{Ag}^\circ/\text{AgNO}_3$, con buena exactitud conociendo únicamente la A^{700nm} de la película, evitando de esta manera el uso de técnicas más complejas, poco disponibles y demandantes de tiempo como son AFM o SEM.

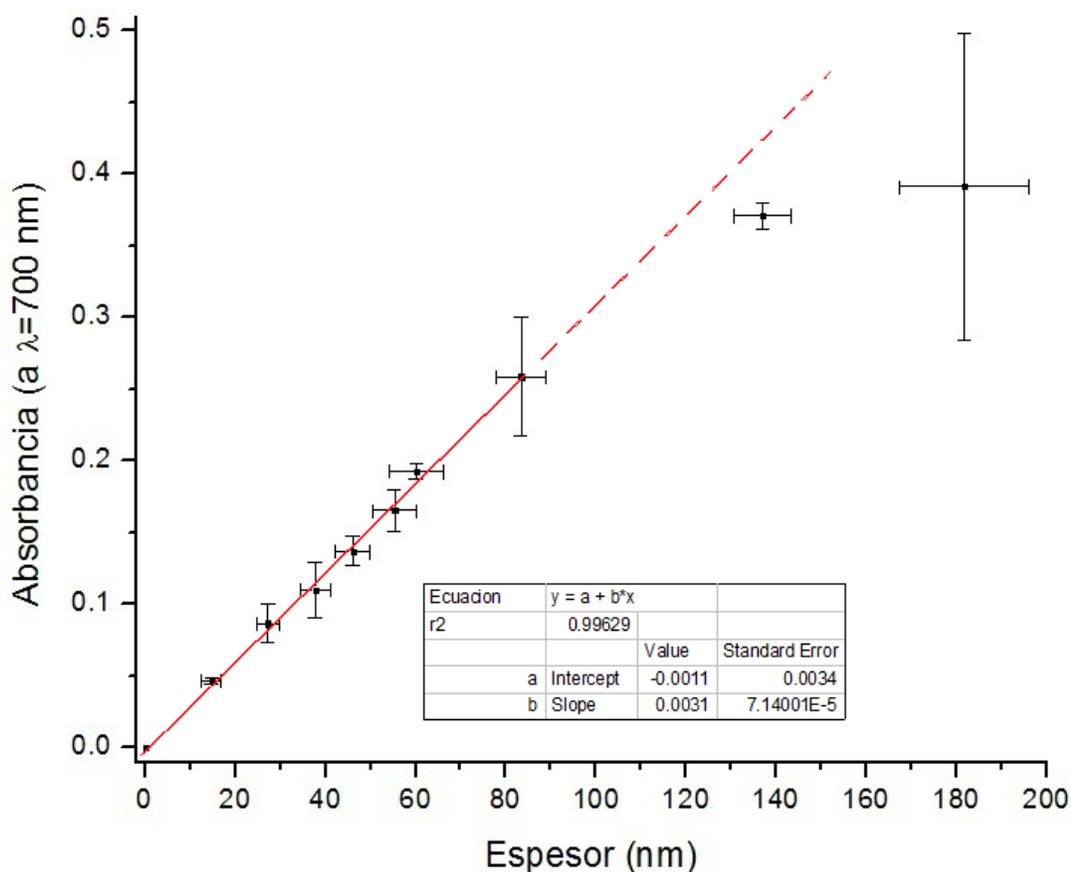


Fig. 32. Absorbancia (a $\lambda = 700$ nm) en función del espesor de películas de ePEDOT/ ClO_4^- sobre ITO depositadas mediante CA a tiempos de pulso de 1 a 30 s con $\alpha = 0.05$ y regresión lineal para tiempos de pulso de 1 a 10 s.

Con el objeto de generalizar la Ec. (16) a películas de PEDOT obtenidas con electrolitos de soporte TBAF y TBAB y utilizando otras técnicas electroquímicas de deposición CP y CV se realizaron los estudios correspondientes. Para esto, se prepararon depósitos de ePEDOT/PF₆⁻ y ePEDOT/BF₄⁻ sobre ITO mediante CA y depósitos de PEDOT/ClO₄⁻ sobre ITO mediante CP y CV. Primeramente, se analizaron los espectros UV-vis de los depósitos de PEDOT sobre ITO, para los distintos tipos de electrolitos de soporte utilizados, hallándose que el contraanión dopante no provoca cambios considerables en la forma de las curvas en un intervalo de 300 a 1100 nm, como se muestra en la Fig. 33.

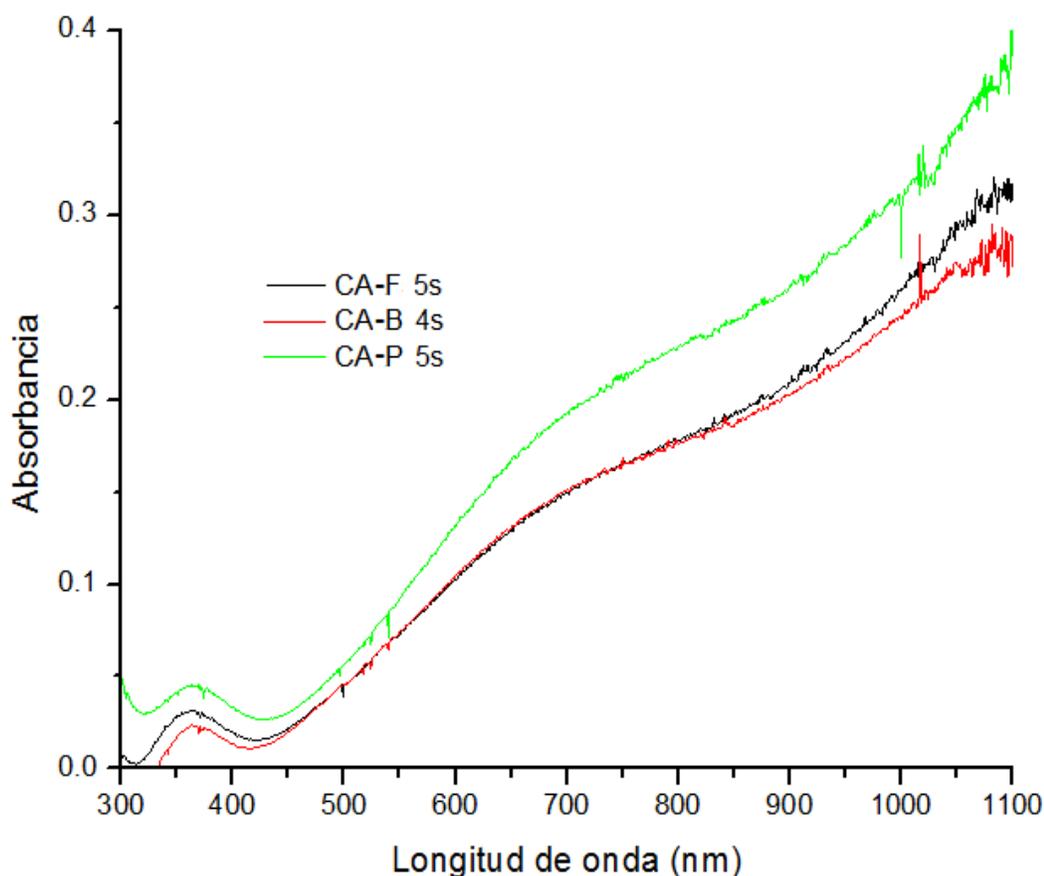


Fig. 33. Espectros UV-vis para depósitos de PEDOT sobre ITO mediante CA, con tres distintos electrolitos de soporte: TBAP (CA-P 5s), TBAF (CA-F 5s) y TBAB (CA-B 4s). Los espectros se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.

Se realizaron tres depósitos potencioestáticos independientes de ePEDOT empleando como dopante el PF₆⁻ (CA-F) y el BF₄⁻ (CA-B) con un potencial de 1.31 V a distintos tiempos de pulso con el fin de determinar aquellos con $A^{700\text{nm}} \approx 0.15$. Se halló que a tiempos de pulso de 5 y 4 s, respectivamente para cada electrolito de soporte, se tienen depósitos de dicha absorbancia. Además se obtuvieron nuevas películas ePEDOT/ClO₄⁻ con tiempo de pulso de 4.5 s para su

comparación, teniendo los cronoamperogramas mostrados en la Fig. 34. Se puede observar que las curvas mantienen una forma similar independientemente del electrolito de soporte utilizado en la electropolimerización viéndose únicamente desplazada la corriente de pico para el depósito CA-F 5s a un tiempo mayor (0.42 s) comparada con los otros dos depósitos (0.40 s).

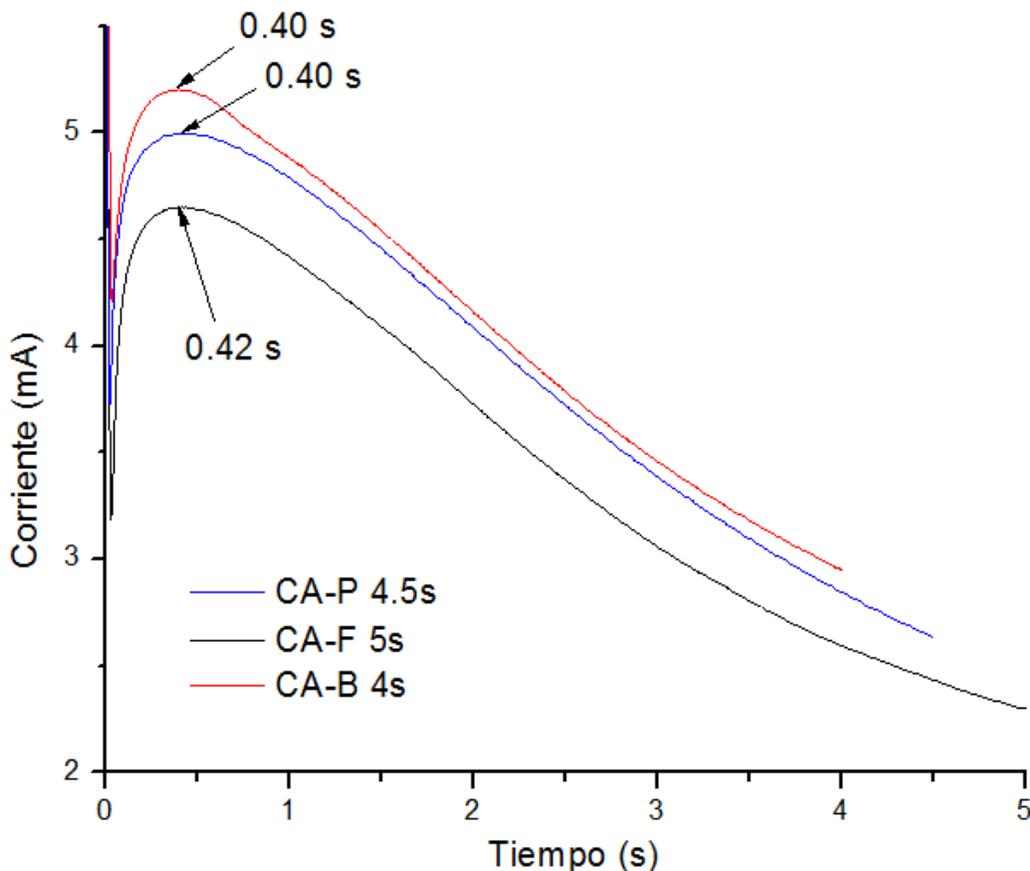


Fig. 34. Cronoamperogramas de electropolimerización de PEDOT sobre ITO utilizando una disolución de EDOT 5 mM/ TBAP (CA-P), TBAB (CA-B) o TBAF (CA-F) 0.1 M en AN, con un potencial de oxidación de 1.31 V durante 4.5, 4 y 5 s, respectivamente.

Se determinó la altura del escalón y la morfología de estos depósitos mediante AFM en modo oscilante (Fig. 35). La topografía para los tres distintos tipos de depósitos es muy rugosa, la diferencia radica en los valores de rRMS, $CA-F > CA-B > CA-P$, como se indica en la Tabla II. Cabe resaltar la altura máxima de rugosidad del depósito CA-F la cual supera los 450 nm. Además a partir de la altura del escalón para los distintos depósitos determinado por AFM se pudo establecer que la Ec. (16) es generalizable para cualquiera de los tres electrolitos de soporte utilizados, ya que al comparar los espesores esperados con los experimentales estos son estadísticamente equivalentes como se indica en la Tabla III.

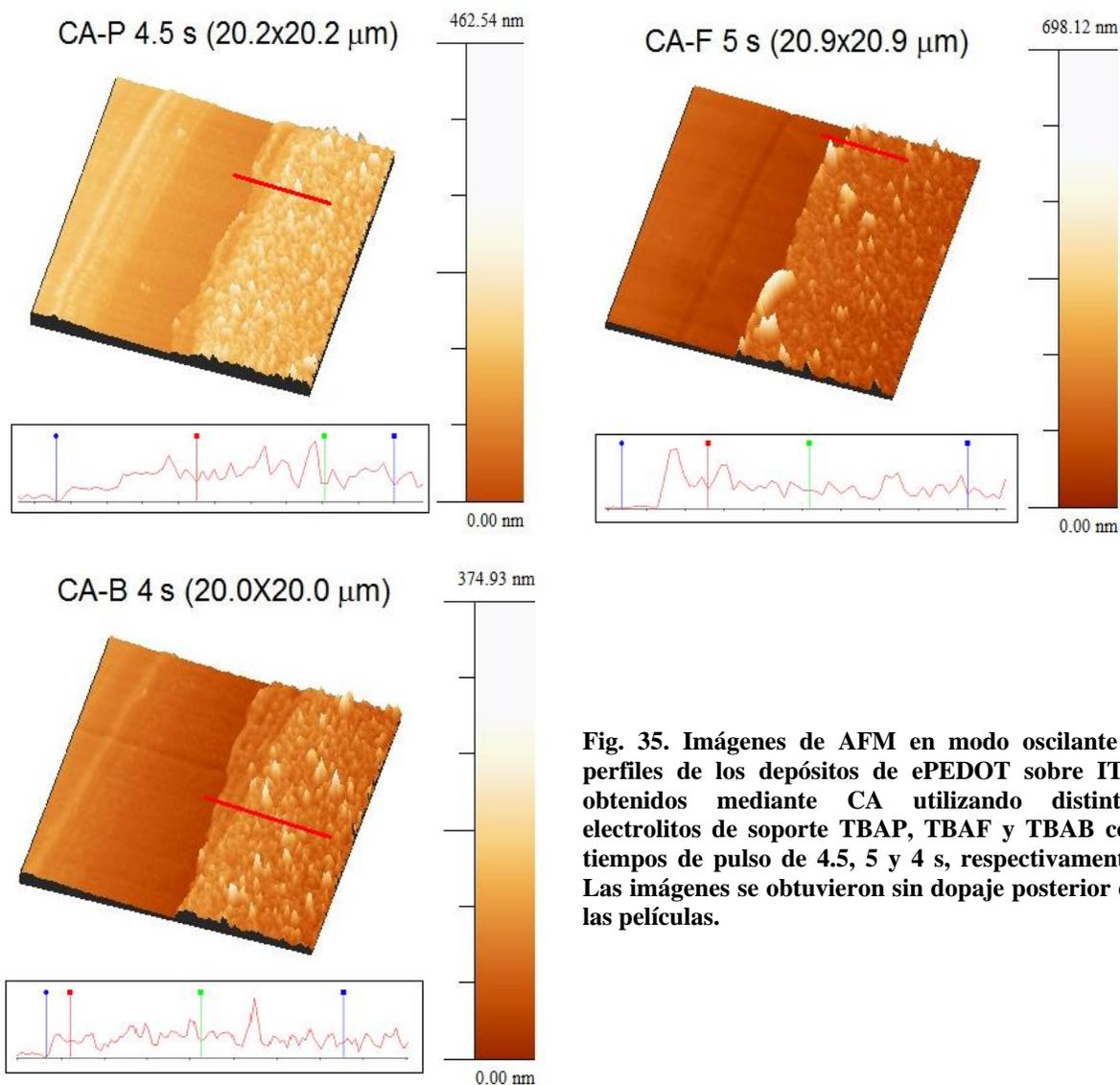


Fig. 35. Imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles de los depósitos de ePEDOT sobre ITO obtenidos mediante CA utilizando distintos electrolitos de soporte TBAP, TBAF y TBAB con tiempos de pulso de 4.5, 5 y 4 s, respectivamente. Las imágenes se obtuvieron sin dopaje posterior de las películas.

Tabla II. Valores de rugosidad para los depósitos de ePEDOT sobre ITO, obtenidos mediante CA utilizando distintos electrolitos de soporte TBAP, TBAF y TBAB con tiempos de pulso de 4.5, 5 y 4 s, respectivamente, y técnicas electroquímicas de CP con pulso de corriente de 8s y CV a $v = 100$ mV/s por 4 ciclos.

Entrada	rRMS (nm)	Altura máxima (nm)
CA-P 4.5 s	36	345
CA-B 4 s	37	375
CA-F 5 s	48	451
CP-P 8 s	42	361
CV-P 4 c	49	437

Tabla III. Comparación entre el espesor calculado y espesor experimental para los depósitos de ePEDOT, utilizando distintos electrolitos de soporte y técnicas electroquímicas (intervalo de confianza del 95 %, $\alpha = 0.05$).

Entrada	A^{700nm}	Espesor calculado (nm)	Espesor experimental (nm)
CA-P 4.5 s	0.1716	56 ± 4	50 ± 4
CA-F 5 s	0.1499	49 ± 4	54 ± 4
CA-B 4 s	0.1508	49 ± 4	51 ± 3
CP-P 8 s	0.1613	52 ± 4	53 ± 2
CV-P 4 c	0.1671	54 ± 4	51 ± 4

Para ver el efecto en las películas por la técnica de electrodeposición utilizada se realizaron tres electropolimerizaciones independientes de ePEDOT/ ClO_4^- sobre ITO mediante otras técnicas electroquímicas como son CP y CV. Se escogió al TBAP como electrolito de soporte para realizar estos nuevos depósitos debido a dos factores, a) las películas de PEDOT presentan la mayor conductividad teniendo como anión dopante al ClO_4^- [90] y b) la disponibilidad de la sal en el laboratorio. Con la finalidad de generar depósitos con $A^{700nm} \approx 0.15$ se realizaron depósitos a distintos tiempos de pulso con un valor de corriente constante de 2.5 mA (corriente cercana a la de la meseta en la polimerización de EDOT 5 mM/TBAP 0.1 M mediante CA con un pulso de potencial de 1.31 V durante 30 s, pág. 40), en el caso de CP, y distinto número de ciclos con un potencial de inversión anódico de 1.15 V (potencial de medio pico de polimerización de EDOT 5 mM/TBAP 0.1 M mediante CV con una $v = 100$ mV/s, pág. 39) y velocidad de barrido de 0.10 V para los depósitos potenciodinámicos. Se determinó que para 8 s (CP-P 8s) y 4 ciclos (CV-P 4c), respectivamente para la técnica electroquímica galvanostática y potenciodinámica, se tienen películas de ePEDOT con dicha absorbancia después de doparlas a un potencial de 1.31 V durante 30 s en una disolución libre de monómero (gráficos internos Fig. 36). El cronopotenciograma del depósito CP-P 8s (Fig. 36a) muestra un valor de potencial cerca de 1.14 V durante el pulso de corriente. Por otra parte, los CVs del depósito CV-P 4c (Fig. 36b) muestran en el primer ciclo el cruce de la curva del barrido hacia oxidación con el barrido hacia reducción debido al llamado “nucleation loop” como ya se mencionó anteriormente. El crecimiento de la película de ePEDOT es constante, ya que la curva de descarga del polímero aumenta con cada ciclo, mostrándose el potencial de pico de oxidación del polímero en -0.20 V, el potencial de pico de reducción del polímero en -0.80 V y un potencial redox formal del polímero de -0.50 V. Los gráficos internos muestran el cronoamperograma del dopaje de ambas películas desde un potencial de -1.40 V por 6

s a un potencial de 1.31 V por 30 s, mostrándose un incremento de la corriente a tiempos cercanos a cero debido a dos causas el cargado de la doble capa y principalmente la oxidación de la película de ePEDOT. A partir de los 10 s se presenta una meseta a una corriente de 0.35 mA posiblemente debido a la sobreoxidación de la película de ePEDOT al aplicarse el potencial de oxidación de 1.31 V vs $\text{Ag}^\circ/\text{AgNO}_3$.

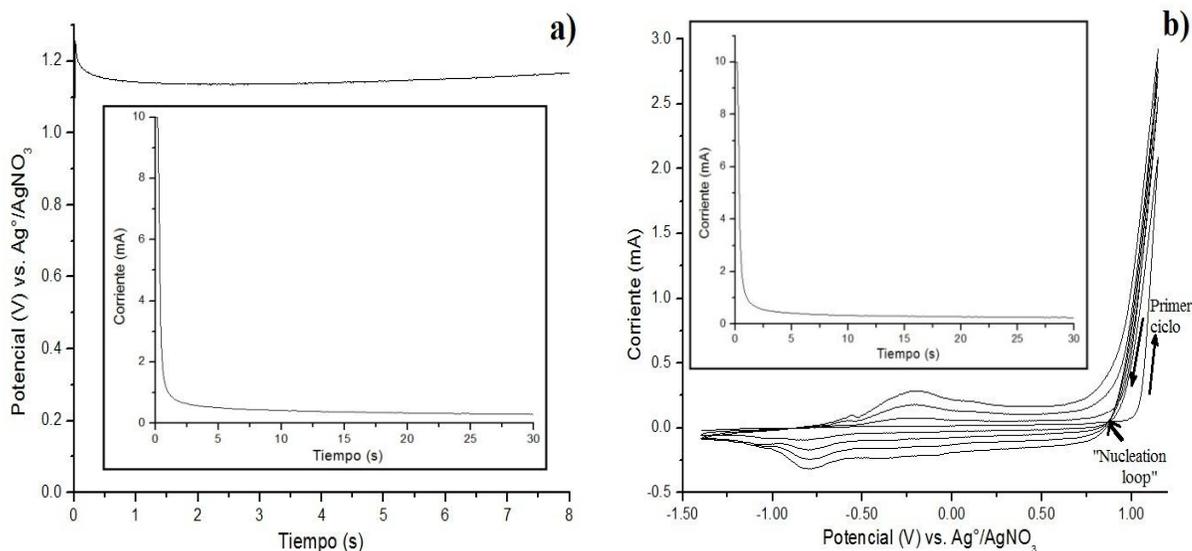


Fig. 36. a) Cronopotenciograma y b) voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de EDOT sobre ITO utilizando una disolución de EDOT 5 mM/TBAP 0.1 M en AN, con una corriente de 2.5 mA durante 8 s y un $E_{+,\lambda}$ de 1.15 V a una v de 100 mV/s por 4 ciclos, respectivamente. Los gráficos internos muestran los cronoamperogramas del dopaje de las películas a un potencial de 1.31 V durante 30 s en una disolución libre de monómero.

Además, se determinó el espesor y la morfología de estas películas mediante AFM en modo oscilante, como se muestra en la Fig. 37. Se puede observar en los perfiles nuevamente la presencia de una morfología densa pero rugosa en la superficie de las películas para cada una de las técnicas. Es necesario mencionar que en momento de realizar la electropolimerización, se observó a simple vista que el depósito obtenido mediante CV, comparada a las técnicas CA y CP, no es homogéneo presentando zonas desnudas del electrodo. Los valores de rRMS que presentan las películas para las tres técnicas electroquímicas tienen el siguiente orden: CV-P > CP-P > CV-P, con una altura máxima de rugosidad para el depósito CV-P de 450 nm. El análisis de la altura del escalón medido para los depósitos de $\text{PEDOT}/\text{ClO}_4^-$ obtenidos mediante CP y CV, indica que la Ec. (16) puede ser generalizada con buena exactitud para películas de PEDOT sobre ITO obtenidas mediante las diversas técnicas electroquímicas, como se muestra en la Tabla III.

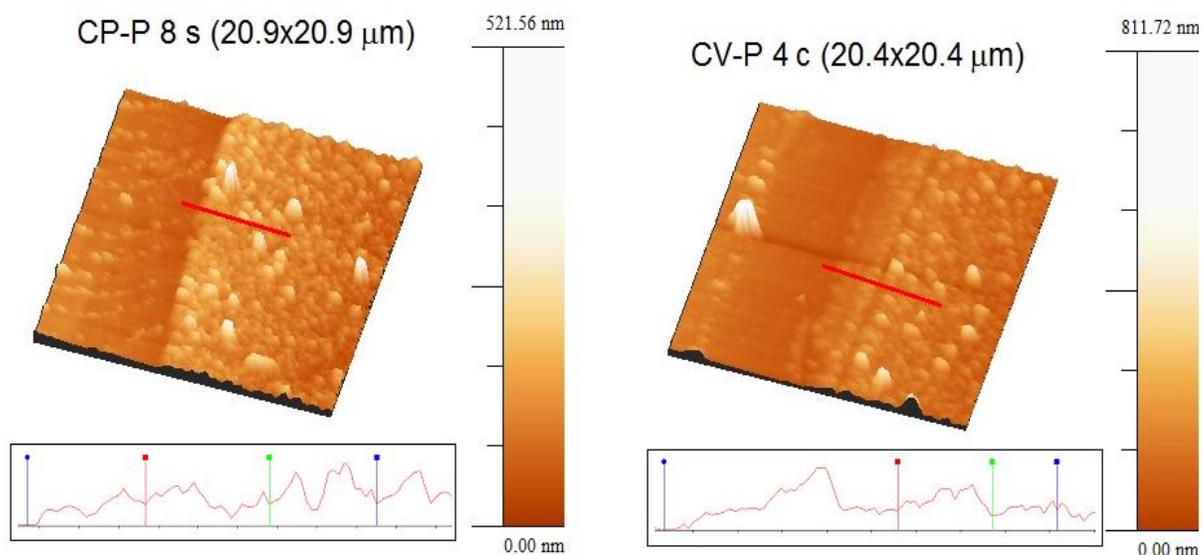


Fig. 37. Imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles para depósitos de ePEDOT sobre ITO, utilizando técnicas CP y CV. Las imágenes se obtuvieron dopando posteriormente a la películas a un potencial de 1.31 V.

Los resultados de la Tabla III, demuestran que la Ec. (16) obtenida para electrodepósitos de PEDOT/ ClO_4^- totalmente oxidados sobre ITO mediante CA, se la puede aplicar, con buena exactitud, en el cálculo de espesores de películas obtenidas inclusive con otros electrolitos de soporte como TBAF o TBAB y otras técnicas electroquímicas CP y CV, únicamente midiendo la absorbancia de las películas a longitud de onda de 700 nm, siendo este grosor de película un factor de control extremadamente importante en las aplicaciones como capa extractora de huecos en BHJ-OPVds, además de ser un parámetro necesario para el cálculo de los coeficientes de difusión de huecos y contracciones de las películas de PEDOT y como se verá más adelante, esta ecuación es una herramienta práctica en la construcción de los dispositivos fotovoltaicos, ya que evita que la capa de ePEDOT depositada sea continuamente monitoreada por AFM u otra técnica más demandante de tiempo y recursos.

4.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS DISTINTOS ELECTRODEPÓSITOS DE PEDOT SOBRE ITO MEDIANTE SEM.

En la Fig. 38 se presentan las imágenes obtenidas por SEM de los depósitos de ePEDOT sobre ITO de espesores 15 y 50 nm, obtenidos mediante CA con un potencial de 1.31 V de una disolución de EDOT 5 mM/TBAP 0.1 M en AN con tiempos de pulso de 1 y 4.5 s, respectivamente. De los estudios con AFM, se pudo determinar que este tipo de electrodepósitos de espesores < 60 nm, presentan una capa densa en contacto con el ITO y una superficie rugosa

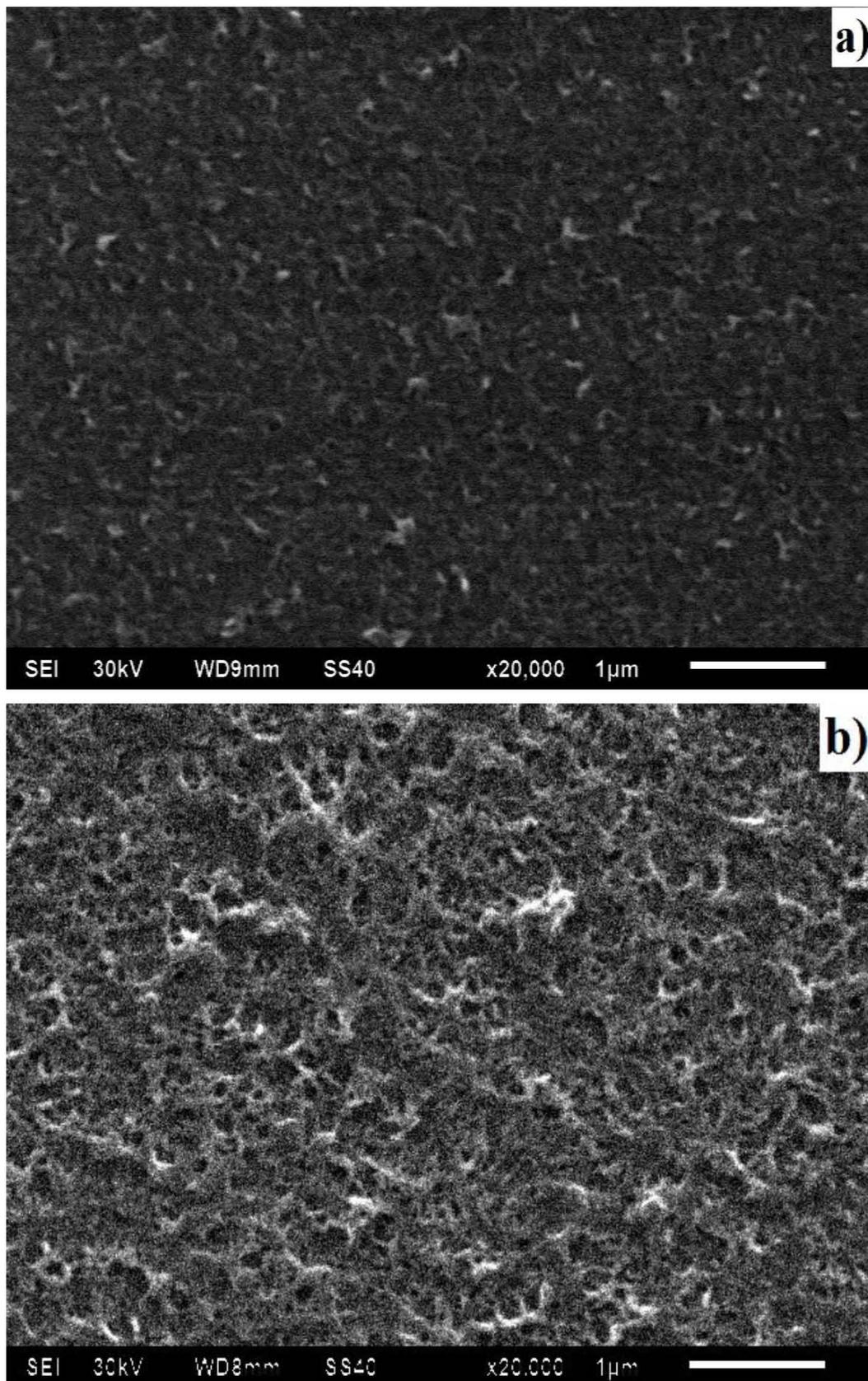


Fig. 38. Imágenes de SEM de las películas CA-P (obtenidas como se indica en el texto), de espesor a) 15 nm y b) 50 nm.

pero de $r_{RMS} < 41$ nm. Los depósitos de ePEDOT obtenidos mediante las distintas técnicas electroquímicas y electrolitos de soporte de espesor cercano a 15 nm fueron depositados con una solución de EDOT 5 mM y la respectiva sal de tetrabutilamonio 0.1 M en AN bajo las siguientes condiciones específicas: CP-P $i_{ox} = 2.5$ mA y tiempo de pulso de 2 s, CV-P $E_i = -1.40$ V, $E_{+\lambda} = 1.15$ V, $v = 100$ mV/s durante 1 ciclo, CA-F $E_{ox} = 1.31$ V y tiempo de pulso de 1 s y CA-B $E_{ox} = 1.31$ V y tiempo de pulso de 1 s. Las imágenes de SEM de los distintos depósitos de ePEDOT de espesor 15 nm muestran (ver Anexo 4a-d) pequeñas formaciones alargadas, con la excepción del depósito CV-P que muestra una superficie casi plana. Este comportamiento se presenta debido a que en tiempos muy cortos de depósito (o pocos ciclos a su vez) se presenta la conocida etapa de nucleación y crecimiento temprano [84]. Por otro lado, para todos los depósitos de ePEDOT sobre ITO de 50 nm (ver Anexo 4e-h), obtenidos como se mencionó en la sección anterior, se observa una superficie muy porosa con formación de estructuras fibrilares y ciertos cúmulos de más elevada altura. Este tipo de morfología tipo “fibrillas” es de gran interés ya que presentaría una mayor área superficial y por ende una mayor área de contacto con la capa activa de las celdas fotovoltaicas en comparación a la topología tipo gránulos que presentan las películas de PEDOT:PSS depositadas por recubrimiento por centrifugado [18], [62].

4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS DISTINTOS ELECTRODEPÓSITOS DE PEDOT SOBRE ITO.

4.3.1. Estudios de estabilidad, reversibilidad y adherencia de películas de ePEDOT de 50 y 15 nm.

Para el análisis de estabilidad y reversibilidad de las películas, se realizaron voltamperogramas cíclicos (desde un potencial inicial donde el PEDOT se encuentra en estado neutro, -0.90 o -1.00 V, hasta un potencial de inversión anódico donde el PEDOT se presenta con alto nivel de cargado, 0.10 o 0.25 V) a los distintos depósitos de ePEDOT sobre ITO de dos espesores distintos, 50 y 15 nm. En el caso del depósito CA-P de 50 nm de espesor, se graficó los ciclos 1, 2, 25 y 50 (gráfico interno Fig. 39), y del depósito CA-P de 15 nm de espesor, los ciclos 1, 2, 20 y 30 (gráfico interno Fig. 40). Se observó una típica variación entre el pico de oxidación del polímero entre el primer y subsecuentes ciclos, esto se presenta debido al llamado “efecto de memoria o del primer ciclo” ya que la respuesta electroquímica durante el cargado de las películas poliméricas depende de la historia de los eventos electroquímicos precedentes. Mientras que la

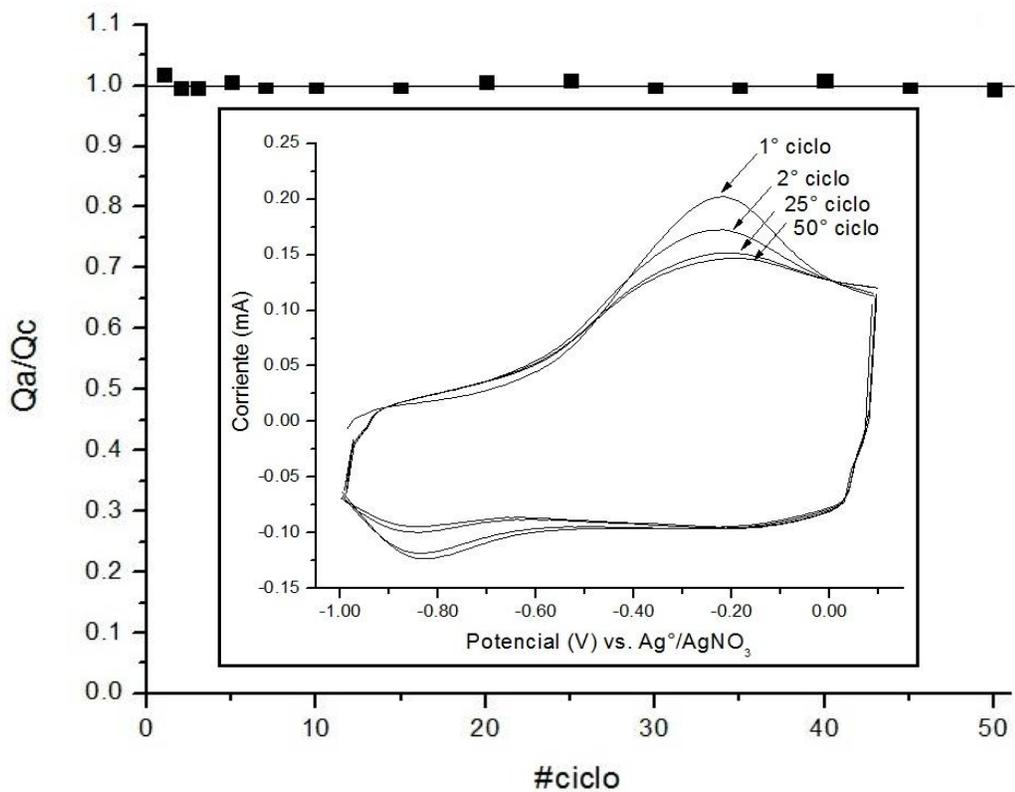


Fig. 39. Gráfica de Q_a/Q_c vs #ciclo para un depósito CA-P de 50 nm de espesor. El gráfico interno corresponde a los CV 1, 2, 25 y 50.

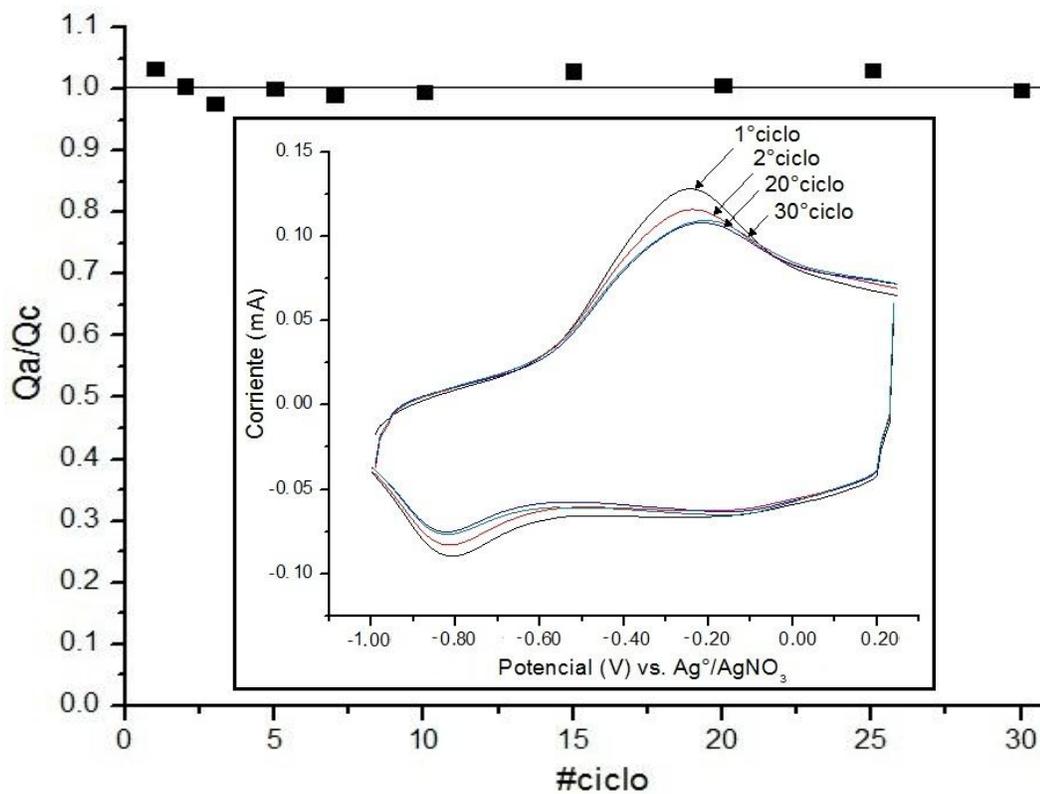


Fig. 40. Gráfica de Q_a/Q_c vs #ciclo para un depósito CA-P de 15 nm de espesor. El gráfico interno corresponde a los CVs 1, 2, 20 y 30.

onda anódica del primer ciclo se presenta más pronunciada en altura y fina, el resto de barridos anódicos muestran ondas más amplias [20].

Las Fig. 39 y 40 presentan las gráficas de Q_a/Q_c vs #ciclos para los depósitos CA-P de 50 y 15 nm, respectivamente, donde se puede observar que la relación de cargas se mantiene alrededor de 1 durante todos ciclos barridos, indicando que las películas electropolimerizadas son reversibles dentro de los límites de potencial aplicados. De los CVs de los depósitos de ePEDOT sobre ITO en sus respectivas disoluciones libres de monómero, se puede observar que los procesos electroquímicos son similares independientemente del contraión o método utilizado (ver Anexo 5 y 6), sin embargo, los depósitos CP-P y CV-P de 50 nm muestran CVs con ondas de oxidación y reducción del PEDOT más amplias y aparecen a potenciales más alejados. Esto se lo asigna posiblemente a la sobreoxidación provocada a estas dos películas al momento de doparlas, previo su caracterización electroquímica, con un potencial de 1.31 V durante 30 s. Este fenómeno no ocurre en el resto de películas de 50 nm, ya que éstas fueron obtenidas por CA en su estado totalmente dopado y no requerían de un posterior pulso de potencial que asegura su oxidación, mientras que todas las películas de espesores de 15 nm fueron dopadas a un potencial de oxidación de 0.50 V, asegurando así tanto el mismo nivel de dopado como la no sobreoxidación de las películas (ver pág. 42). Cuando se tienen señales de oxidación y reducción más extendidas para los polímeros, puede significar la formación del polímero con diferentes longitudes de cadena (*e.g.*, $n = 6, 8, 10, \text{etcétera}$) pero cuando se tienen señales finas entonces se tendría oligómeros de una sola longitud de cadena [20]. Esto podría indicar que los depósitos CP-P y CV-P de 50 nm presentan una mayor polidispersidad en comparación a los demás depósitos de PEDOT, provocado por el pulso de potencial de 1.31 V aplicado.

Se determinó para todos los depósitos de ePEDOT, con excepción de CP-P y CV-P de espesor 50 nm, el potencial de pico de oxidación, E_p^{ox} alrededor de - 0.2 V y el potencial de pico de reducción, E_p^{red} cercano a - 0.8 V. El potencial redox formal, $E^{\circ'}$ alrededor de - 0.5 V para todos los electrodepuestos de PEDOT (Tabla IV), se calculó como el valor medio de ambos potenciales de pico, $E^{\circ'} = (E_p^{\text{red}} + E_p^{\text{ox}})/2$. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura para electrodepuestos de PEDOT sobre electrodo de platino [90].

Tabla IV. Potenciales de pico de oxidación y reducción y potencial redox formal de los distintos depósitos de ePEDOT sobre ITO con espesores de 50 y 15 nm.

Entrada	50 nm			15 nm		
	E_p^{ox} (V)	E_p^{red} (V)	$E^{o'}$ (V)	E_p^{ox} (V)	E_p^{red} (V)	$E^{o'}$ (V)
CA-P	-0.20	-0.84	-0.52	-0.21	-0.82	-0.52
CP-P	-0.10	-0.98	-0.54	-0.22	-0.82	-0.52
CV-P	-0.09	-0.98	-0.53	-0.22	-0.83	-0.52
CA-F	-0.24	-0.81	-0.52	-0.20	-0.80	-0.50
CA-B	-0.24	-0.81	-0.52	-0.22	-0.79	-0.50

Además se comparó la carga catódica, del segundo y 30° ciclo calculándose el porcentaje de pérdida de carga para cada uno de los distintos depósitos de PEDOT sobre ITO, mismos que se muestran en la Tabla V. La pérdida de carga, tanto catódica como anódica, puede atribuirse a la expulsión de oligómeros de bajo peso molecular no enlazados fuertemente a la matriz polimérica. Las pérdidas de carga más altas se dan para los depósitos CV-P, tanto de espesor 50 nm como 15 nm, siendo por lo tanto éstas las menos estables. Además, tanto para el depósito CV-P como para el depósito CP-P de 50 nm las pérdidas de carga son más grandes en comparación con el resto de depósitos, posiblemente a la degradación sufrida por el material polimérico al aplicarse el pulso de potencial de sobreoxidación de 1.31 V previamente. Por otra parte, las pérdidas de carga más bajas se dan con depósitos de ePEDOT obtenidos mediante CA, siendo el electropolímero más estable la película de PEDOT/ ClO_4^- de 15 nm de espesor que presentó la menor pérdida de carga de todos los depósitos estudiados.

Tabla V. Porcentaje de pérdida de carga para los distintos depósitos de ePEDOT sobre ITO, de espesor 50 y 15 nm.

Entrada	50 nm			15 nm		
	2° ciclo	30° ciclo	%Q perdida	2° ciclo	30° ciclo	%Q perdida
	Qc (C)	Qc (C)		Qc (C)	Qc (C)	
CA-P	-1.01E-03	-9.45E-04	6.43	-7.49E-04	-7.39E-04	1.29
CP-P	-8.00E-04	-7.28E-04	8.65	-6.92E-04	-6.70E-04	3.21
CV-P	-1.24E-03	-1.13E-03	9.04	-7.24E-04	-6.65E-04	8.16
CA-F	-1.26E-03	-1.23E-03	2.57	-6.78E-04	-6.44E-04	5.00
CA-B	-1.13E-03	-1.09E-03	3.27	-6.98E-04	-6.69E-04	4.12

Los CVs (2° ciclo) a diversas velocidades de barrido desde 5 a 1000 mV/s para un depósito CA-P, de espesor 50 nm y 15 nm, se muestran en las Fig. 41 y 42, respectivamente. Los gráficos internos presentan las gráficas de i_{pa} e i_{pc} *versus* la velocidad de barrido. Indistintamente del depósito de PEDOT estudiado (ver Anexo 7 y 8) se obtuvo una relación lineal entre las corrientes de pico anódico o catódico y la velocidad de barrido, indicando que las películas de PEDOT están bien adheridas sobre la superficie del electrodo de ITO, es decir, existe un buen contacto eléctrico entre las dos fases. La corriente observada es debida al proceso redox que sucede en la interfase ITO/ePEDOT, más no en la interfase ePEDOT/disolución, por lo que la corriente no está controlada por la difusión de especies provenientes del seno de la disolución, siendo esta la causa de una dependencia lineal con la velocidad de barrido.

4.3.2. Determinación de los coeficientes de difusión de huecos y contraiones.

Para una discusión cuantitativa de las propiedades de transporte de carga y un conocimiento más cercano del posible comportamiento de las películas de PEDOT sobre ITO como capa extractora de huecos en BHJ-OPVds, se realizó el estudio de los coeficientes de difusión de huecos y contraiones mediante el modelo de Cottrell y el modelo de relajación conformacional electroquímicamente estimulado (ESCR por sus siglas en inglés), respectivamente, a un depósito de ePEDOT/ ClO_4^- sobre ITO, de espesor 50 nm, después del ensayo de estabilidad del polímero aplicando diversos pasos de potencial de diferente amplitud. La Fig. 43a muestra las curvas corriente-tiempo obtenidas por cambio de potencial desde -1.00 V a 0.80 V tanto para el depósito CA-P como para el electrodo de ITO desnudo (gráfico interno de la Fig. 43a). La corriente que presenta el ITO se debe a la carga de la doble capa la cual se presenta en pocos milisegundos. La corriente que presenta el depósito de PEDOT se debe al dopado (oxidación) de la película, principalmente. Al graficar corriente *versus* el inverso de la raíz cuadrada del tiempo, se obtiene una relación lineal a tiempos de pulso muy cortos entre 0.07 y 0.14 s (Fig. 43b) asegurando que la corriente implicada se trata de la producida en la interfase ITO/PEDOT, descartando así la aportación de corriente debida a la interfase PEDOT/disolución. A tiempos más cortos, se observa una desviación positiva de la corriente esto es debido al cargado de la doble capa. A tiempos mayores, la corriente decae debido a que el grosor de la capa de difusión excede el grosor de la película de PEDOT. La pendiente de la relación lineal, permite determinar el valor del coeficiente de difusión de huecos (D_{CT}) para el cambio de potencial de -1.00 V a 0.80 V, mientras que la Fig. 43c muestra la relación lineal de la gráfica tipo ESCR, que permite determinar el coeficiente de difusión de contraiones (D_0) para dicho cambio de potencial.

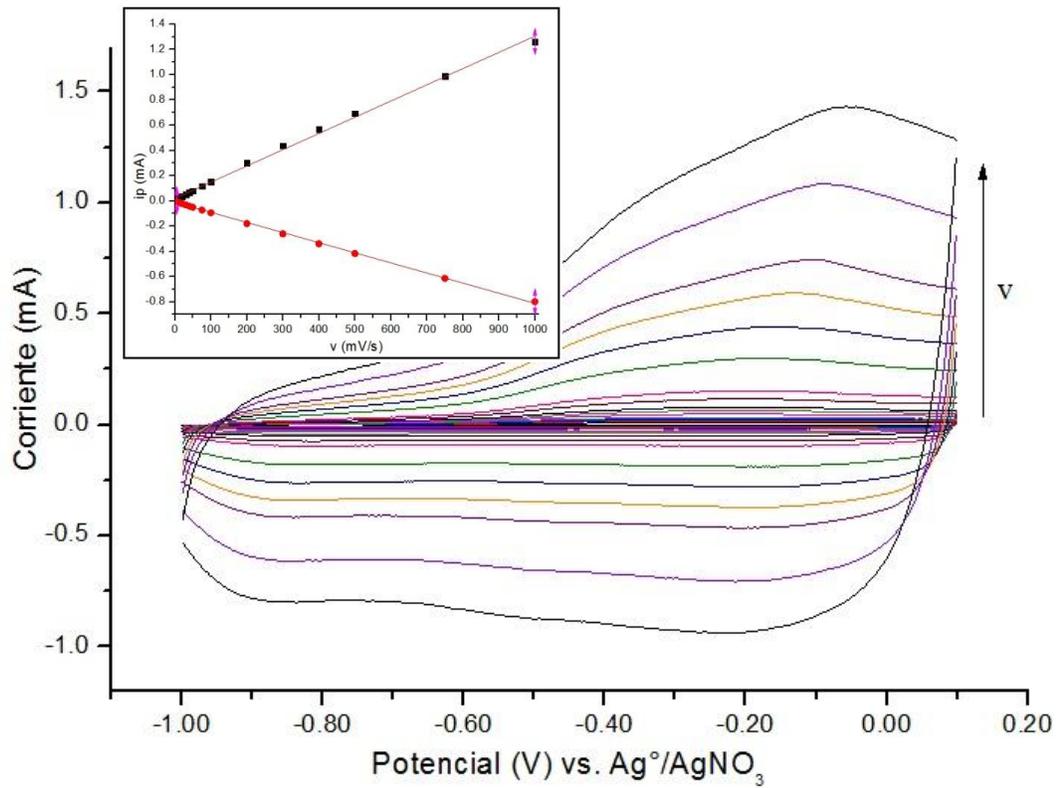


Fig. 41. Voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido (v) desde 5 a 1000 mV para un depósitos CA-P de espesor 50 nm, medidos en la respectiva disolución libre de monómero. El gráfico interno muestra la gráfica de i_{pa} e i_{pc} vs velocidad de barrido.

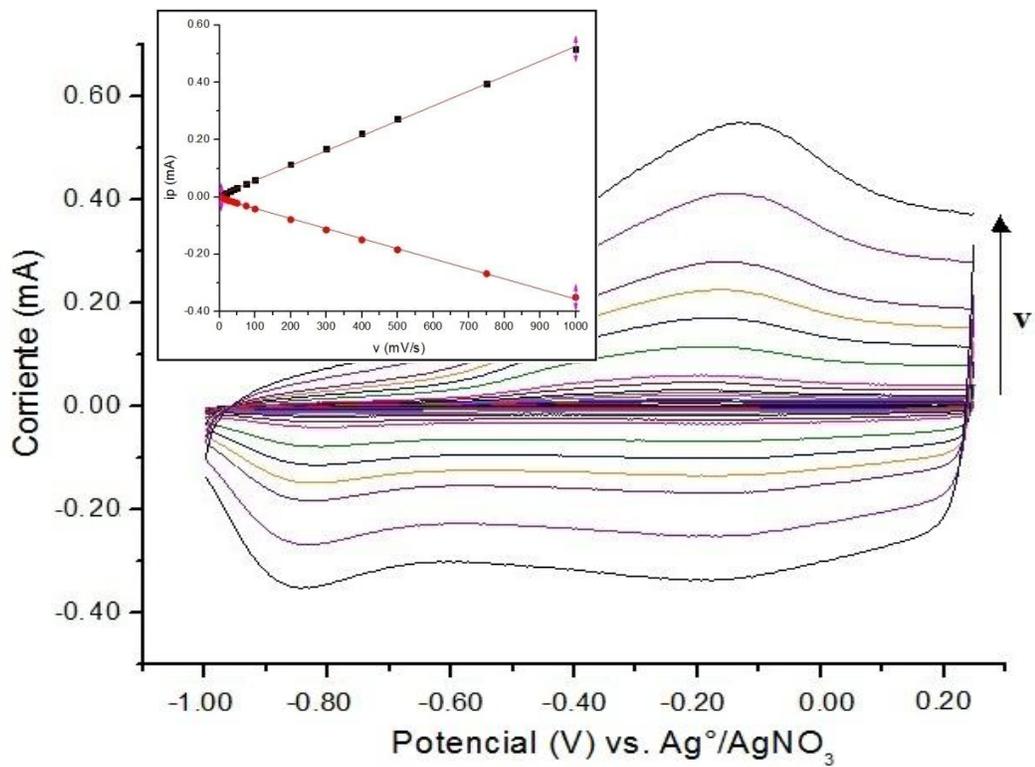


Fig. 42. Voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido (v) desde 5 a 1000 mV para un depósito CA-P de espesor 15 nm, medidos en la respectiva disolución libre de monómero. El gráfico interno muestra la gráfica de i_{pa} e i_{pc} vs velocidad de barrido.

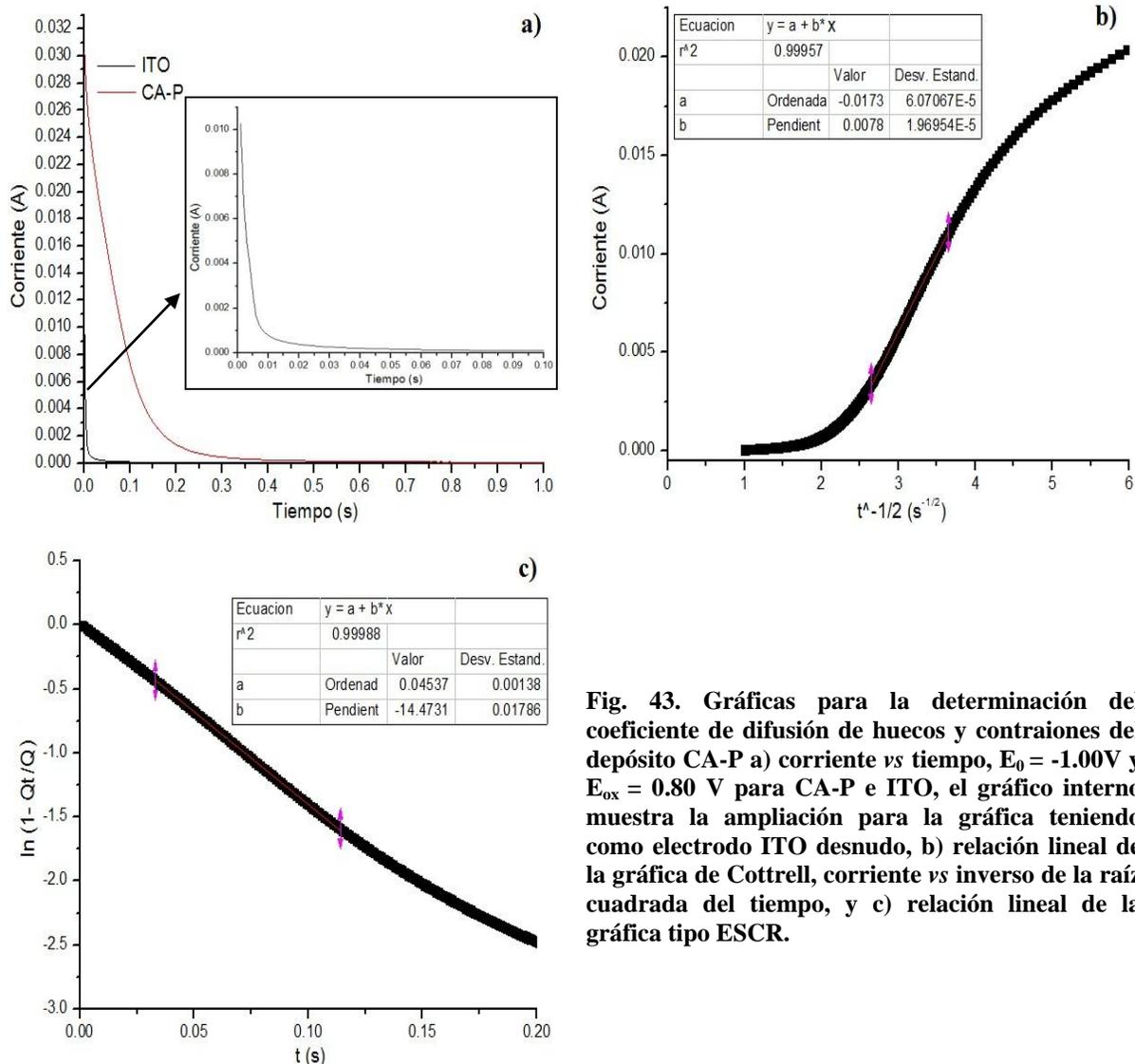


Fig. 43. Gráficas para la determinación del coeficiente de difusión de huecos y contracciones del depósito CA-P a) corriente vs tiempo, $E_0 = -1.00\text{V}$ y $E_{ox} = 0.80\text{V}$ para CA-P e ITO, el gráfico interno muestra la ampliación para la gráfica teniendo como electrodo ITO desnudo, b) relación lineal de la gráfica de Cottrell, corriente vs inverso de la raíz cuadrada del tiempo, y c) relación lineal de la gráfica tipo ESCR.

De esta manera, se realizaron diversos pulsos de potencial, primero se varió el potencial inicial desde -1.60V hasta 0.75V y subsecuentemente se aplicó otro de 0.80V (Fig. 44a), es decir, se aplicaron potenciales de diversa amplitud que van desde un valor de potencial en donde se asegura que se forma un depósito de PEDOT totalmente desdopado (*e.g.*, -1.60V) o dopado (*e.g.*, 0.75V), hasta un valor de potencial donde se sabe que se forma una estructura polimérica totalmente dopada (0.80V). Así, se obtuvieron los cronoamperogramas respectivos (Fig. 44b), los cuales guardan la misma forma entre ellos, y cuya corriente es debida principalmente a la oxidación de la película de ePEDOT depositada sobre el electrodo de ITO. Los coeficientes de difusión de huecos del polímero se calcularon utilizando el modelo de Cottrell (con la Ec. general (2) y la integrada (5), esta última válida cuando se aplica grandes amplitudes de potencial, pág. 11

y 12), mientras que los coeficientes de difusión de contraiones del polímero se calcularon utilizando el modelo ESCR (mediante las Ec. (6) y (7), pág. 13) como se observa en la Fig. 44c.

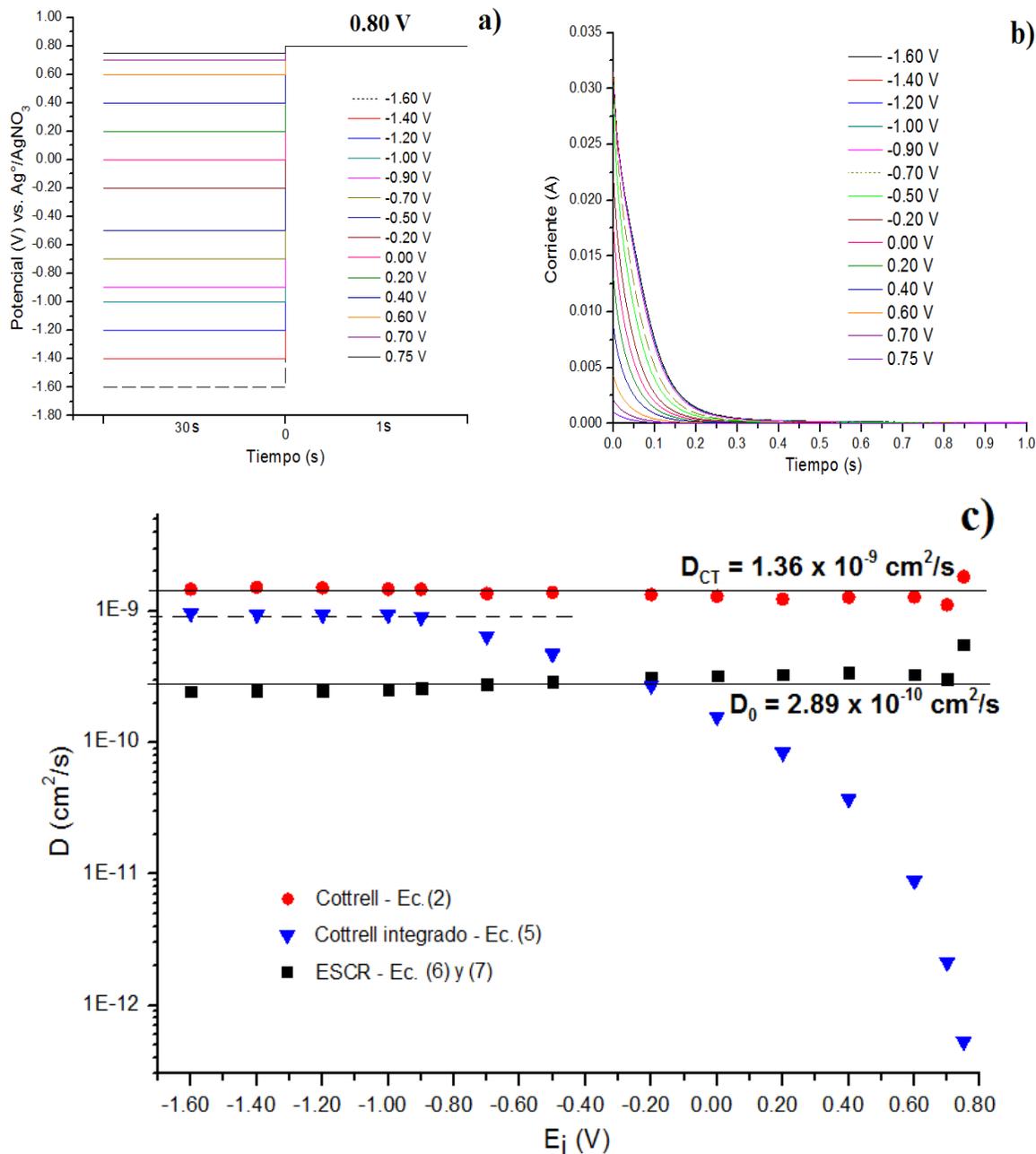


Fig. 44. a) Diagrama de perturbación, b) cronoamperogramas y c) coeficientes de difusión de huecos (D_{CT}) y de contraiones (D_0), en función del potencial inicial aplicado en un paso de potencial hasta $E_{ox} = 0.80$ V, para un depósito de ePEDOT/ ClO_4^- obtenido por cronoamperometría, calculados con las diversas ecuaciones.

Durante todo el intervalo de amplitudes de potencial aplicados el coeficiente de difusión tanto de huecos (calculado con la ecuación de Cottrell general) como de contraiones permanece casi invariable, pudiendo estimar un promedio para D_{CT} de $1.36 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ y para D_0 de $2.89 \times$

10^{-10} cm²/s. El coeficiente de difusión de huecos es mayor que los reportados para PEDOT:PSS depositado con la técnica layer-by-layer de 5×10^{-10} cm²/s [91], o por la técnica de spin-coating de 6×10^{-10} cm²/s [92]. Mientras que el coeficiente de difusión de contraiones es comparable con el reportado para PEDOT depositado por deposición química oxidativa en vapor [93], u otros tipos de ICPs como el polipirrol [32], [94], del mismo orden de magnitud 10^{-10} cm²/s. Además, se puede establecer que utilizando la ecuación de Cottrell para grandes cambios de potencial, a partir de amplitudes de potencial de 1.70 V es posible obtener valores de D_{CT} estables y cercanos a los obtenidos con la ecuación general. La variación entre los valores de D_{CT} obtenidos con la ecuación general y la ecuación para grandes variaciones de potencial puede deberse a varias suposiciones que se realizan para el cálculo de D_{CT} con la segunda ecuación, *e.g.*, el número de electrones intercambiados, la concentración del polímero, el área geométrica (ya que se limita únicamente con la ayuda de cinta adhesiva), y el factor de rugosidad del electrodo de ITO utilizado.

Posteriormente, se aplicó un potencial inicial constante de -0.90 V, asegurando así que el PEDOT esté totalmente desdopado, hasta un potencial final de diversa magnitud desde -0.80 V hasta 1.60 V (Fig. 45a). Se aplicaron distintas amplitudes de potencial que mantienen al depósito de PEDOT en un estado reducido (*e.g.*, desde -0.90 V hasta -0.80 V) así como otras que cargan o dopan al polímero (*e.g.*, desde -0.90 V hasta 0.50 V), e inclusive llegan a sobreoxidarlo (*e.g.*, desde -0.90 V hasta 1.60 V). Esto último se ve confirmado al observar los cronoamperogramas (Fig. 45b) a potenciales finales ≥ 1.20 V, los cuales no muestran la caída de la corriente hasta valores cercanos a cero como es el caso de los otros cronoamperogramas para potenciales finales ≤ 1.00 V. Esta cantidad de corriente posiblemente es debida a la generada por la sobreoxidación de la película de ePEDOT a potenciales muy altos, lo cual ya fue corroborado anteriormente con el estudio espectrofotométrico de las películas. De esta forma, se determinaron los coeficientes de difusión de huecos y contraiones del depósito CA-P utilizando las dos ecuaciones ya indicadas.

La Fig. 45c muestra los coeficientes de difusión de huecos y contraiones determinados con los dos modelos. Con la ecuación general de Cottrell y del modelo ESCR, se puede establecer que a potenciales finales de -0.30 V o menores, el PEDOT se encuentra en un estado reducido por lo que la ecuación no puede ser aplicada y los valores de D_{CT} y D_0 obtenidos no siguen la tendencia. Esto concuerda con el estudio espectrofotométrico anteriormente realizado (ver pág. 39), donde a

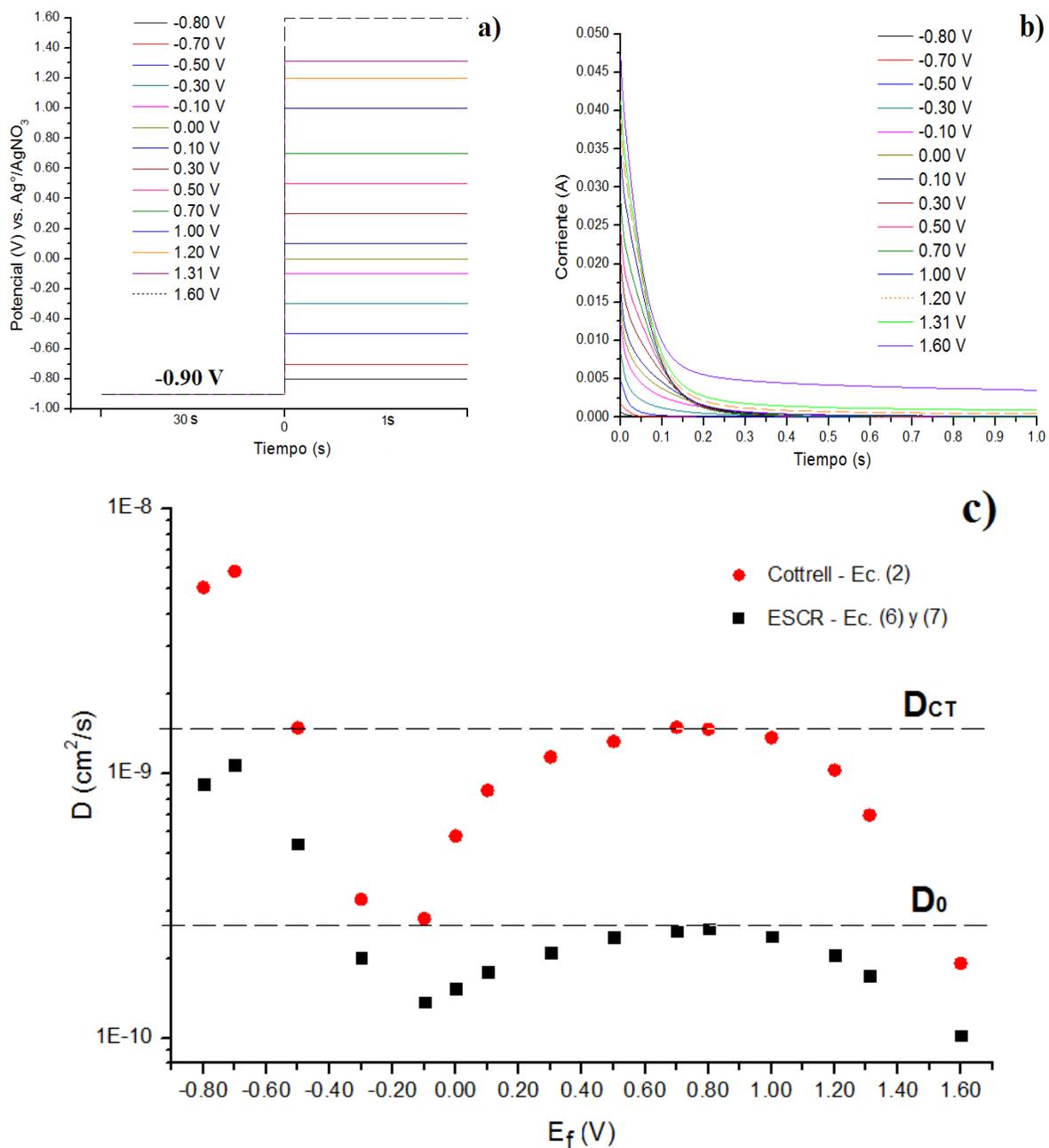


Fig. 45. a) Diagramas de perturbación, b) cronoamperogramas y c) Coeficientes de difusión de huecos (D_{CT}) y de contraiones (D_0), en función del potencial final aplicado en un paso de potencial desde $E_i = -0.90$ V, para un depósito de ePEDOT/ ClO_4^- obtenido por cronopotenciometría, calculados con las diversas ecuaciones.

potenciales de -0.20 V o menores el pico de absorbancia debida a la transición $\pi-\pi^*$ se muestra claramente. Por otro lado, en la región entre -0.10 y 1.00 V los D_{CT} y D_0 aumentan siguiendo una tendencia que alcanza un máximo al aplicar un potencial de 0.70 V, es decir, a partir de un potencial de -0.10 V el polímero se encuentra en un estado altamente cargado alcanzando la máxima conductividad a un valor de potencial de 0.70 V, sin ser este necesariamente el máximo nivel de dopado, como ya se ha reportado en la literatura [20]. De igual manera, esto se corrobora

con el estudio de los espectros UV-vis, donde a partir de -0.10 V el pico de absorbancia debida a la transición π - π^* se ve sobrepuesto por ondas de absorción polarónicas como bipolarónicas, y una vez alcanzado un potencial de 0.25 V en adelante se tiene la forma del espectro UV-vis casi idéntica. Finalmente, a partir de potenciales de 1.20 V en adelante el D_{CT} y D_0 empiezan a disminuir rápidamente. Esta disminución del valor de coeficiente de difusión de huecos y contraiones, que se la puede relacionar directamente a la conductividad, se la puede asignar a la sobreoxidación de la película de ePEDOT que nuevamente es corroborado con la disminución en la absorbancia de los espectros UV-vis a partir del mencionado potencial y con los cronoamperogramas correspondientes.

Una vez realizado este análisis que permitió conocer los potenciales adecuados que se pueden aplicar para la obtención de valores de coeficiente de difusión de huecos y contraiones con buena precisión y evitando la aportación de factores adicionales como por ejemplo la sobreoxidación de las películas, se procedió a determinar el valor de ambos coeficientes para depósitos de ePEDOT sobre ITO obtenidos mediante cronoamperometría teniendo como electrolito de soporte las tres distintas sales aplicando un cambio de potencial desde 0.50 V hasta 0.80 V (Tabla VI). Esto con la finalidad de tener una idea más clara acerca de las propiedades de conducción eléctrica que presentaran los depósitos de ePEDOT, con distinto contraíón dopante y espesor, funcionando como capas extractoras de huecos en las BHJ-OPVds. La determinación de los coeficientes de difusión se realizó después del ensayo de estabilidad hasta reproducibilidad del CV, es decir, una vez que la estructura polimérica queda libre de pequeños oligómeros no enlazados.

Tabla VI. Coeficientes de difusión de huecos (D_{CT}) y contraiones (D_0) para depósitos de PEDOT sobre ITO, de espesor 50, 30 y 15 nm, obtenidos mediante cronoamperometría utilizando los tres distintos electrolitos de soporte, calculados mediante la aplicación de un potencial inicial de 0.50 V hasta un potencial final de 0.80 V.

Entrada	D_{CT} (cm ² /s)			D_0 (cm ² /s)		
	50 nm	30 nm	15 nm	50 nm	30 nm	15 nm
CA-P	1.36E-09 ^a	8.99E-10	2.24E-10	2.89E-10 ^a	2.11E-10	5.92E-11
CA-F	1.29E-09	8.73E-10	2.02E-10	3.74E-10	1.71E-10	5.18E-11
CA-B	1.29E-09	9.58E-10	1.96E-10	3.10E-10	2.31E-10	4.55E-11

^a Valor promedio del estudio realizado con diversas amplitudes de potencial.

Indistintamente del depósito de electrolito de soporte utilizado en la electropolimerización del EDOT, al disminuir el espesor de la película disminuye el coeficiente de difusión tanto de huecos como de contraiones. Un comportamiento similar del PEDOT fue reportado por Park [95], donde muestra que al tener depósitos delgados de PEDOT la conductividad decrece al disminuir el espesor. Por lo tanto, de esta manera se puede asegurar la relación directa entre los coeficiente de difusión de huecos y contraiones con la conductividad de una película fina de PEDOT. Esta disminución en el valor de los coeficientes de difusión puede ser atribuida a que en fases tempranas de crecimiento de la película polimérica, la conductividad es mucho más baja que la esperada debido a las longitudes cortas de cadena de los oligómeros primarios y una gran fracción de productos de degradación debido a reacciones de sobreoxidación del polímero que compiten con la formación del mismo. A medida que la película crece, una conjugación más extensa se obtiene a través de cadenas más largas con una relativa fracción de productos de degradación disminuida y una conductividad incrementada, hasta que el espesor alcanza un cierto nivel y entonces disminuye la conductividad tras el aumento del espesor.

4.4. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS DE HETEROUNIÓN EN EL BULTO.

Inicialmente se utilizaron depósitos de ePEDOT sobre ITO, de espesor 50 nm, como ánodos en la elaboración de celdas fotovoltaicas de heterounión en el bulto (Fig. 46) con una arquitectura ITO/ePEDOT/MEH:PPV-PCBM/Metal de Wood. Para la elaboración de este tipo de celdas se utiliza un procedimiento muy barato y poco sofisticado para depositar tanto la mezcla de material donador y aceptor, como el contacto metálico. La capa activa se deposita utilizando un equipo de recubrimiento por centrifugado y el cátodo metálico mediante fundición del metal de Wood sobre una plancha de calentamiento, todo esto sin recurrir a sistemas inertes o al vacío, logrando de esta forma conseguir resultados aceptables como los reportados por Maldonado [49], [96], de valores de eficiencia del 0.11 %, que más allá de ser comparables con el estado del arte en lo que se refiere a BHJ-OPVs las cuales alcanzan valores del 10.6 % [37], [97], [98]. Por lo tanto, la aplicación inmediata que se puede dar a las celdas fotovoltaicas orgánicas aquí elaboradas sería con fines educativos y demostrativos.

En la Fig. 47 se muestran las curvas J-V de las celdas que tienen como ánodos electrodepósitos de PEDOT sobre ITO de espesor 50 nm y depósitos de PEDOT:PSS por centrifugado. La celda con el típico depósito de PEDOT:PSS como capa extractora de huecos

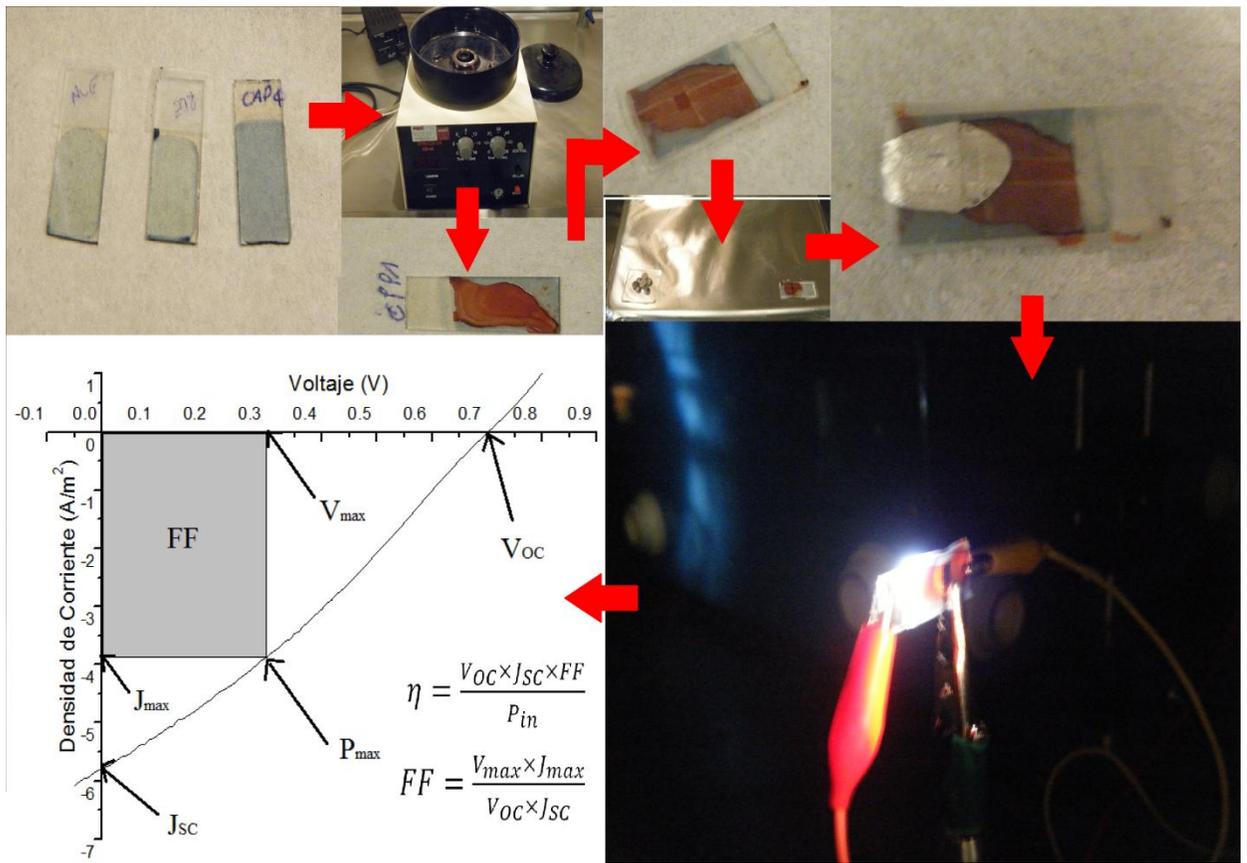


Fig. 46. Collage de la elaboración y caracterización fotovoltaica de una BHJ-OPVd.

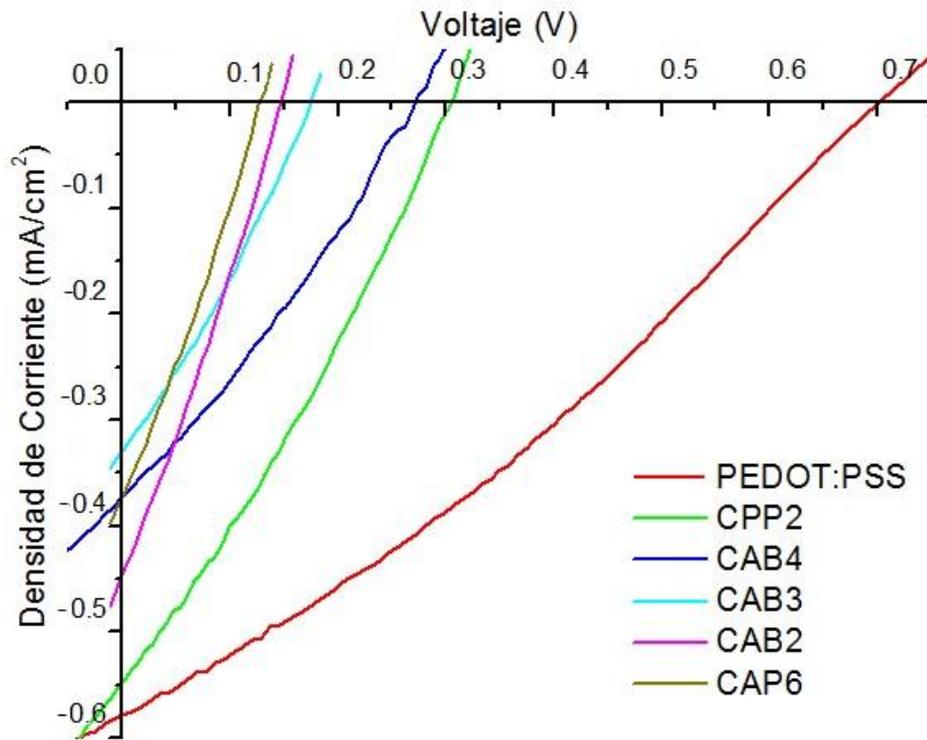


Fig. 47. Curvas J-V para celdas elaboradas con electrodepósitos de PEDOT sobre ITO de espesor 50 nm y depósito de PEDOT:PSS por centrifugado.

presentó la mayor eficiencia de conversión de 0.12 % (ver Tabla VII), mientras que la celda con depósito electroquímico de PEDOT con mayor eficiencia de 0.05 % fue la CP-P. Por otro lado, celdas con depósitos tipo CV-P y CA-F no pudieron ser caracterizadas debido a que presentaban corto circuito, esto posiblemente se deba a las zonas de altura máxima superiores a 435 nm que presentan ambos electrodepósitos teniendo en cuenta que el análisis del escalón del depósito de capa activa muestra un espesor de 432 nm (ver Anexo 9).

En la Tabla VII se presentan los parámetros necesarios para la caracterización fotovoltaica de una celda. La diferencia entre los valores presentados en celdas con depósitos electroquímicos de PEDOT y comparado con la celda con depósito de PEDOT:PSS por centrifugado, tanto para el FF como para la J_{SC} , es pequeña, mientras que la diferencia para los valores de V_{OC} es apreciable dando esto como resultado la disminución en la eficiencia de la celda en más del 60 %. Esta disminución en el V_{OC} puede ser debido a que las zonas de altura máxima de rugosidad tipo “fibrillas” del ePEDOT con este espesor provoque el contacto directo entre el polímero y el cátodo de metal en ciertos lugares, causando cortos y por ende una caída de la eficiencia.

Tabla VII. Parámetros de conversión para BHJ-OPVs teniendo como ánodos depósitos de ePEDOT sobre ITO de espesor 50 nm, usando lámpara de Xe a 100 mW/cm². Estos valores corresponden a la Fig. 47.

Entrada	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm²)	FF	η (%)
PEDOT:PSS	0.71	0.58	0.30	0.12
CPP2	0.31	0.55	0.29	0.05
CAB4	0.28	0.37	0.29	0.03
CAB3	0.18	0.33	0.29	0.02
CAB2	0.15	0.44	0.27	0.02
CAP6	0.13	0.37	0.28	0.01

Tomando en cuenta los resultados obtenidos para celdas con electrodepósitos de PEDOT sobre ITO de espesor 50 nm, se procedió a realizar nuevas celdas con películas de PEDOT más delgadas de espesor 30 nm, mostrándose sus respectivas curvas J-V en la Fig. 48. Nuevamente la celda que presenta la mayor eficiencia de conversión de 0.08 % es una con depósito de PEDOT:PSS, mientras que la celda con electrodepósito electroquímico de más alta η de 0.05 % fue para un depósito CA-P. De igual manera, celdas con depósitos tipo CV-P, CA-F y CP-P no pudieron ser caracterizadas debido a que presentaron corto circuito. Cabe mencionar que a diferencia de las celdas con electrodepósito de PEDOT de 50 nm, estas celdas no fueron

sometidas a un proceso de templado el mismo que causa un gran incremento en los valores de los parámetros y la eficiencia de conversión de una celda fotovoltaica [99] pero que puede ocasionar problemas en la reproducibilidad de los resultados [76].

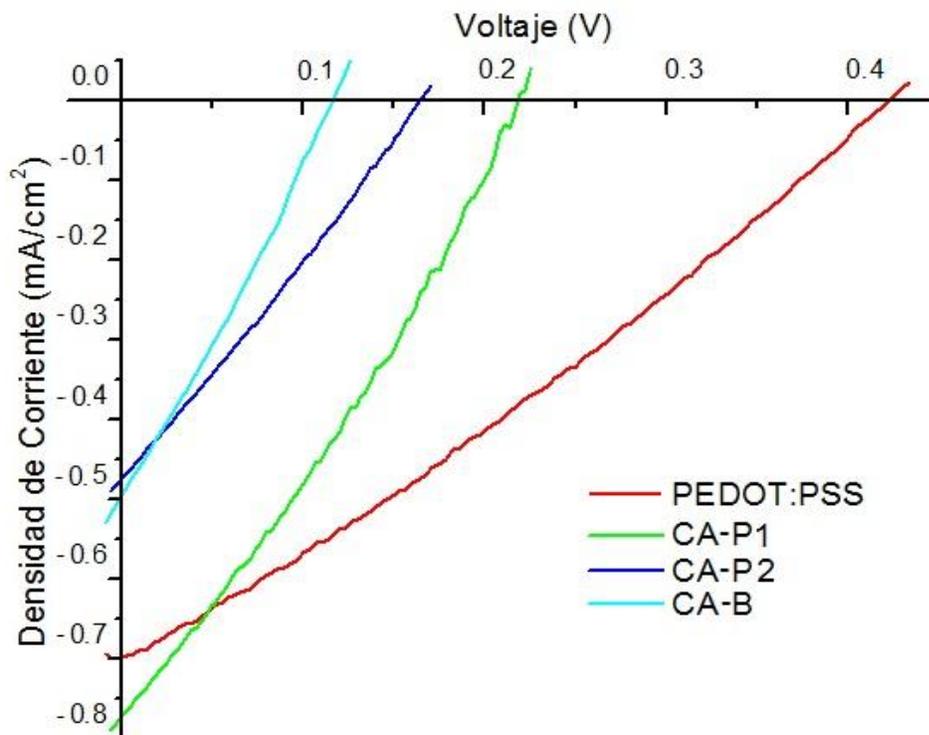


Fig. 48. Curvas J-V para celdas elaboradas con electrodepósitos de PEDOT sobre ITO de espesor 30 nm y depósito de PEDOT:PSS por centrifugado.

En la Tabla VIII se resumen los parámetros de conversión para las celdas elaboradas con electrodepósitos de PEDOT sobre ITO de espesor 30 nm. Se puede notar una caída tanto en el V_{OC} como en la eficiencia de conversión de la celda con PEDOT:PSS comparada con el valor obtenido anteriormente. Este decremento en los valores de los parámetros, puede deberse a la ausencia de templado en este grupo de celdas fotovoltaicas. Por otra parte, nuevamente la diferencia entre los valores presentados en celdas con depósitos electroquímicos de PEDOT y la celda con depósito de PEDOT:PSS por centrifugado, tanto para el FF como para la J_{SC} , es muy pequeña (inclusive llegando a ser más altas para ePEDOT), mientras que la diferencia para los valores de V_{OC} sigue siendo grande dando como resultado la disminución de η en un 40 %. De igual manera, esta disminución en el V_{OC} , aunque ya es un 20 % menor que las mostradas con los depósitos de 50 nm, puede asignarse a la heterogeneidad en la altura de las rugosidades del ePEDOT que provocan un decremento en el valor del voltaje en circuito abierto de la celda [100].

Tabla VIII. Parámetros de conversión para BHJ-OPVs teniendo como ánodos depósitos de ePEDOT sobre ITO de espesor 30 nm, usando lámpara de Xe a 100 mW/cm². Estos valores corresponden a la Fig. 48.

Entrada	V _{OC} (V)	J _{SC} (mA/cm ²)	FF	η (%)
PEDOT:PSS	0.43	0.70	0.28	0.08
CA-P1	0.22	0.77	0.29	0.05
CA-P2	0.16	0.48	0.27	0.02
CA-B	0.12	0.50	0.27	0.02

Finalmente, teniendo en cuenta los resultados anteriores se realizaron electrodepósitos de PEDOT sobre ITO de espesor 15 nm y se les incorporó como ánodos en BHJ-OPVs, con el motivo de disminuir el tamaño de las rugosidades y con esto aumentar el V_{OC} y η en las celdas fotovoltaicas. La Fig. 49 muestra las curvas J-V para las distintas celdas elaboradas. Las celdas que presentan la mayor eficiencia son las elaboradas con depósitos de PEDOT:PSS por centrifugado, pero como se puede observar para dos repeticiones con esta película se tiene grandes diferencias en los parámetros de conversión (ver Tabla IX). La deficiente reproducibilidad en los valores de los parámetros de conversión entre una repetición y otra se pueden asignar al procedimiento ya mencionado de elaboración de las BHJ-OPVs, que conlleva

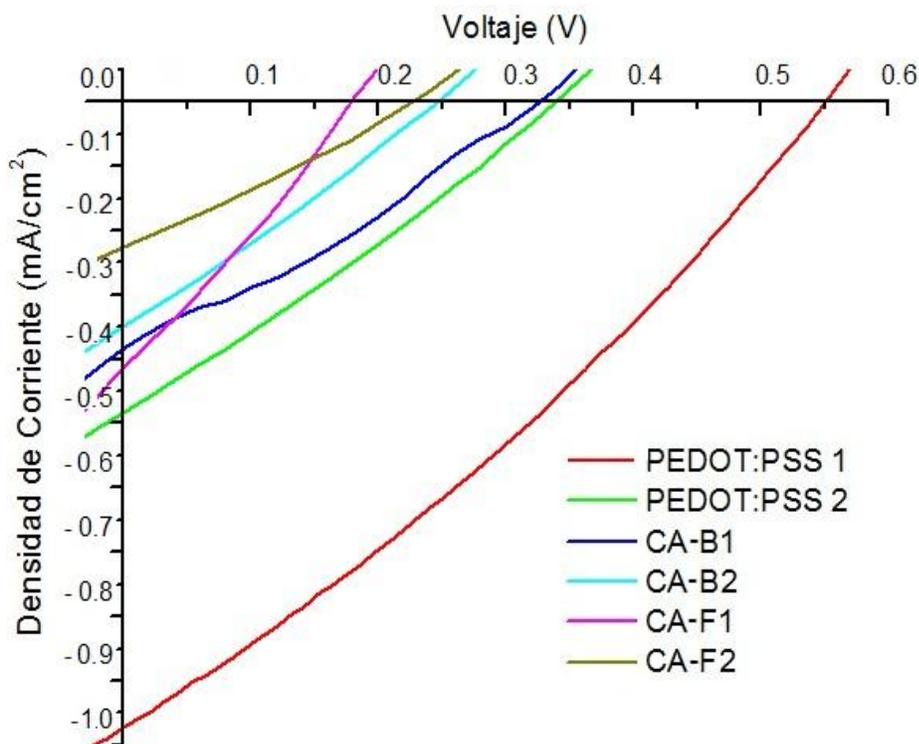


Fig. 49. Curvas J-V para celdas elaboradas con electrodepósitos de PEDOT sobre ITO de espesor 15 nm y depósito de PEDOT:PSS por centrifugado.

hacer los depósitos de PEDOT:PSS, de la capa activa y el contacto metálico manualmente, además de no utilizar sistemas al vacío para realizar todo el proceso como lo hacen la gran mayoría de investigadores en el área [45], [101].

Comparando los resultados obtenidos en la caracterización fotovoltaica de este grupo de celdas presentados en la Tabla IX, se observa una disminución de menos del 40 % en el V_{OC} entre las celdas de mayor eficiencia tanto con depósito electroquímico de PEDOT como con depósito por centrifugado de PEDOT:PSS. Pero si se compara las eficiencias obtenidas para la celda CA-B1 y la celda PEDOT:PSS2, se tiene una diferencia en la eficiencia menor del 20 %. Esta diferencia se la puede asignar tanto a la morfología heterogénea (que causa una disminución en el valor de V_{OC}) que presentan las películas como a la disminución de casi un orden de magnitud de los coeficientes de difusión de huecos y contraiones (que causa una disminución en el valor de J_{SC}) para depósitos de espesor 15 nm comparados con depósitos de espesor 50 nm. Además, se observa que para todas las celdas elaboradas el FF es casi igual o mayor que la celda PEDOT:PSS2.

Tabla IX. Parámetros de conversión para BHJ-OPVs teniendo como ánodos depósitos de ePEDOT sobre ITO de espesor 15 nm, usando lámpara de halógenos a 100 mW/cm². Estos valores corresponden a la Fig. 49.

Entrada	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm²)	FF	η (%)
PEDOT:PSS1	0.56	0.96	0.30	<i>0.16</i>
PEDOT:PSS2	0.34	0.48	0.27	<i>0.05</i>
CA-B1	0.34	0.38	0.28	<i>0.04</i>
CA-B2	0.26	0.35	0.25	<i>0.02</i>
CA-F1	0.18	0.41	0.28	<i>0.02</i>
CA-F2	0.24	0.23	0.26	<i>0.01</i>

Todos estos resultados indican que la morfología de los depósitos juega un papel extremadamente importante en el depósito, inclusive mayor que la técnica electroquímica o el electrolito de soporte utilizado. Para el caso de la técnica electroquímica empleada en la electrodeposición de PEDOT sobre ITO, en términos generales la que mejor resultado presentó fue la aplicación de un potencial constante sobre la aplicación de una corriente constante. Aunque, la segunda dió como resultado la celda con electrodepósito de PEDOT de espesor 50 nm de mejor eficiencia. Por otro lado, la técnica ciclo voltamperométrica produjo en su totalidad celdas en corto circuito posiblemente debido a los depósitos poco homogéneos y las altas zonas de

rugosidad que presenta. En el caso del electrolito de soporte utilizado en la electropolimerización de EDOT sobre ITO, las celdas elaboradas con electrodepuestos de PEDOT/ ClO_4^- presentaron las mejores eficiencias para espesores de 50 y 30 nm, sin embargo, este tipo de celdas no mostraron buenos resultados para espesores de 15 nm.

Por lo tanto, la siguiente etapa del trabajo se enfocó en realizar electrodepuestos de PEDOT sobre ITO mediante la técnica electroquímica de cronoamperometría utilizando como electrolito de soporte TBAP. Además, con el motivo de obtener películas con una morfología más controlada, es decir, mantener un electrodeposición con una base densa pero de rugosidades más homogéneas se disminuyó la concentración de la disolución de EDOT y se aplicó un pulso de valor de potencial más bajo.

4.5. OPTIMIZACIÓN DEL ELECTRODEPÓSITO DE PEDOT SOBRE ITO Y COMPARACIÓN CON UN DEPÓSITO DE PEDOT:PSS POR CENTRIFUGADO, PARA SU USO COMO ÁNODO EN UNA BHJ-OPVd.

Inicialmente se realizaron depósitos de ePEDOT sobre ITO en AN con TBAP 0.1 M, empleando disoluciones de EDOT 0.5 mM, y aplicando un pulso de potencial de 1.07 V (potencial de base del pico de oxidación). Los electrodepuestos obtenidos al aplicar el pulso de potencial durante 600 s, dieron como resultado la formación de películas visiblemente no homogéneas (Fig. 50b) a diferencia de los electrodepuestos obtenidos a un potencial de oxidación de 1.31 V y $[\text{EDOT}] = 5 \text{ mM}$ (Fig. 50a), por lo que se descartó en adelante el uso de este potencial.

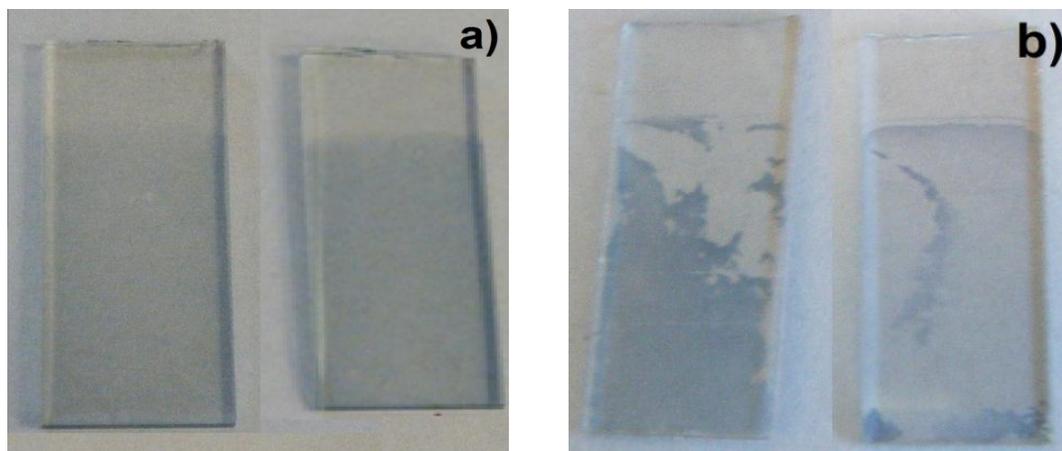


Fig. 50. Electrodepósitos de PEDOT sobre ITO mediante CA aplicando potencial de oxidación de a) 1.31 V con tiempos de pulso de 1 a 20 s, y b) 1.07 V durante 600 s.

Después, se realizaron depósitos potenciostáticos de ePEDOT sobre ITO con un potencial de 1.15 V (potencial de media onda del pico de oxidación) con disoluciones de EDOT 1 mM (CA 1 mM) y 0.5 mM (CA 0.5 mM) durante 130 s, las cuales fueron incorporadas inmediatamente a celdas fotovoltaicas con la arquitectura ya mencionada y sus valores de V_{OC} y J_{SC} fueron obtenidos con la ayuda de un multímetro bajo iluminación directa del sol, los cuales se muestran en la Tabla X. El valor obtenido para el V_{OC} de la celda CA 0.5 mM fue 0.43 V que fue la más alta encontrada hasta este momento, mientras que para el depósito CA 1 mM se obtuvo una V_{OC} de 0.20 V incluso menor a muchas celdas anteriormente elaboradas.

Tabla X. V_{OC} y J_{SC} , obtenidas con un multímetro bajo iluminación solar directa, de BHJ-OPVs con depósitos de ePEDOT sobre ITO obtenidos mediante CA aplicando un pulso de 1.15 V durante 130 s.

Entrada	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)
CA 0.5 mM	0.43	0.72
CA 1 mM	0.20	0.71

Tomando en cuenta estos resultados se decidió estudiar a detalle las propiedades del electrodepósito de PEDOT sobre ITO mediante CA utilizando una disolución de EDOT 0.5 mM con electrolito de soporte TBAP 0.1 M a un potencial de oxidación de 1.15 V durante 130 s (CA 0.5 mM), cuyo cronoamperograma de electropolimerización se muestra en la Fig. 51. Se puede observar la formación de una meseta a partir de 40 s en un valor de corriente eléctrica de 0.21 mA, es decir, que para el depósito de ePEDOT obtenido a un tiempo de pulso de 130 s el proceso de electropolimerización está dominado por el crecimiento homogéneo de la película.

Se determinó el coeficiente de difusión de huecos y de contraiones, la morfología (mediante AFM y SEM), y los parámetros de conversión energética, para ser comparados con los determinados de un depósito de PEDOT:PSS por centrifugado. Primeramente, se analizó mediante AFM la morfología y el espesor del electrodepósito CA 0.5 mM y un depósito de PEDOT:PSS (Fig. 52). El valor tanto de la altura promedio como de la altura máxima de rugosidad para el depósito de PEDOT:PSS es menor que el del electrodepósito CA 0.5 mM (ver Tabla XI). Sin embargo, los parámetros de rugosidad para el depósito CA 0.5 mM comparado con los electrodepósitos previamente mostrados son más cercanos al obtenido con PEDOT:PSS. Por este motivo, se puede nuevamente decir que la rugosidad es un factor determinante en la eficiencia de conversión energética de una celda fotovoltaica.

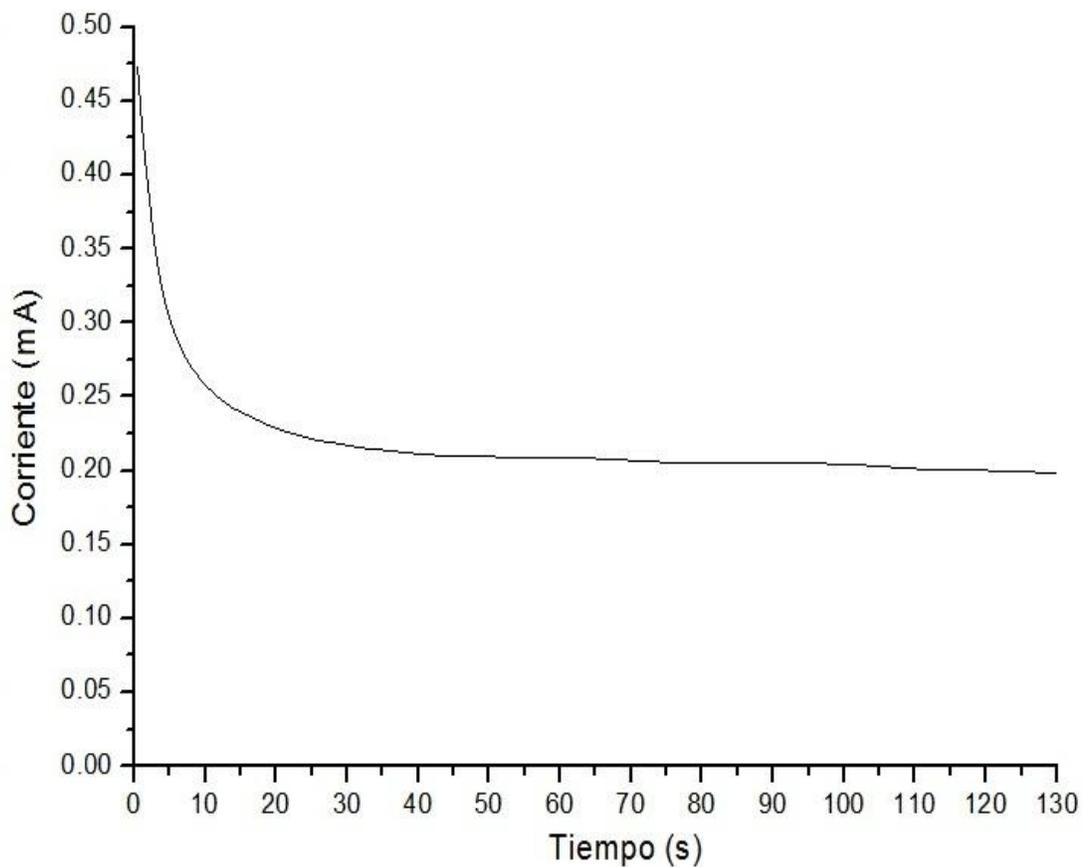


Fig. 51. Cronoamperograma de electropolimerización de EDOT sobre ITO utilizando una disolución de EDOT 0.5 mM/ TBAP 0.1 M en AN, con un potencial de oxidación de 1.15 V durante 130 s.

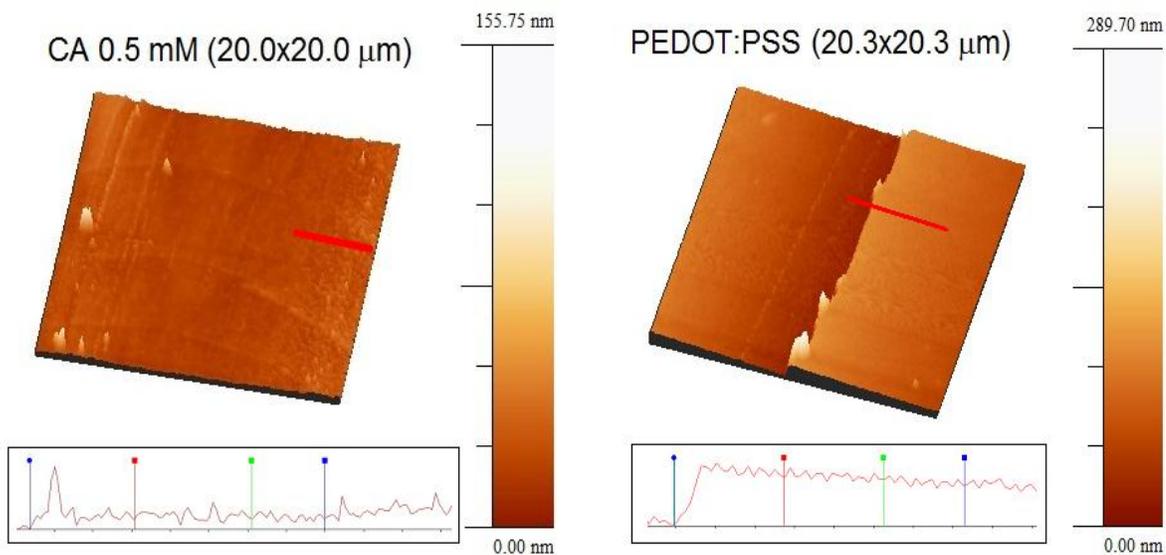


Fig. 52. Imágenes de AFM en modo oscilante y perfiles para un electrodepósito CA 0.5 mM y un depósito de PEDOT:PSS.

Por otra parte, la altura del escalón medida mediante AFM en modo oscilante, para ambos depósitos, permite determinar el valor del espesor de 10.4 nm para el electrodepósito CA 0.5mM y 74.2 nm para el depósito de PEDOT:PSS, siendo éste último 7 veces más alto que el primero, pero con una rugosidad semejante.

En la Fig. 53 se presentan los espectros UV-vis de electrodepósitos de PEDOT sobre ITO mediante CA con un potencial de oxidación de 1.31 V (CA-P 15 nm) y 1.15 V (CA 0.5 mM) y de depósito de PEDOT:PSS. Lo que primero llama la atención del espectro UV-vis para el depósito de PEDOT:PSS es la caída de la absorbancia bajo el cero en los intervalos entre 325 a 355 nm y uno más amplio entre 410 a 545 nm. Esto puede ser explicado por la presencia del ácido poli-4-estirensulfónico en la estructura de PEDOT:PSS, ya que éste se incorpora como policontraíón al momento de la polimerización del PEDOT en suspensión acuosa, situación que no experimentan los espectros UV-vis de los electrodepósitos de PEDOT, ya que éstos tienen como contraíón pequeñas moléculas de perclorato. La forma de los espectros es similar, salvo la tendencia a disminuir que presenta la absorbancia para el depósito de PEDOT:PSS y el electrodepósito CA 0.5 mM, a comparación de un depósito CA-P de 15 nm de espesor que tiende a incrementar su absorbancia a longitudes de onda más allá de los 1100 nm (límite del equipo utilizado).

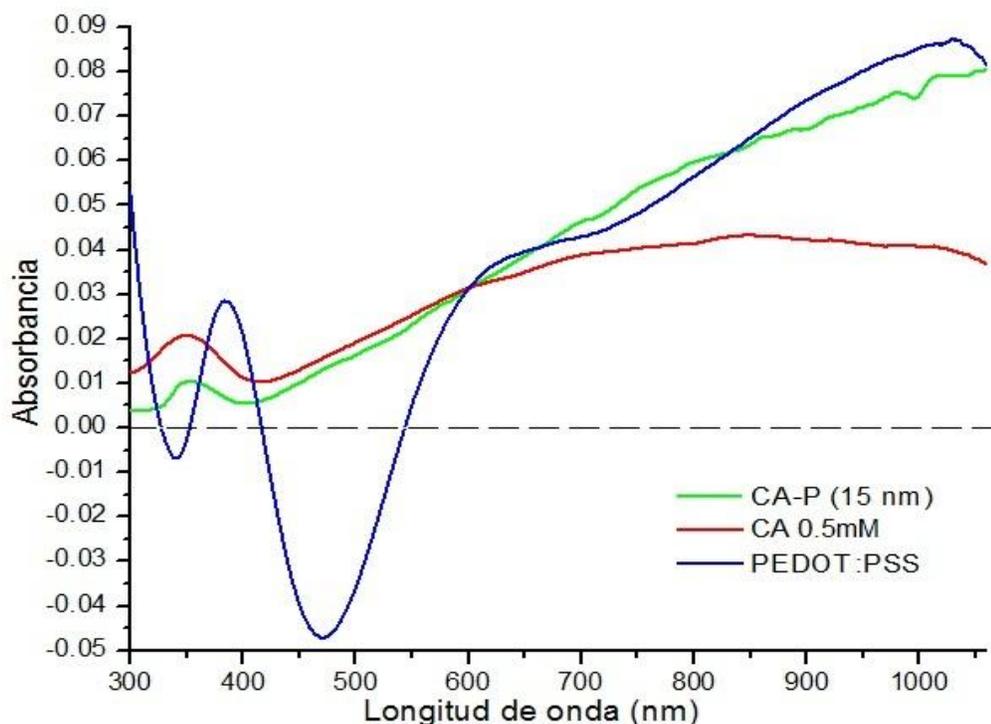


Fig. 53. Espectros UV-vis de electrodepósitos de PEDOT sobre ITO mediante CA a un potencial de oxidación de 1.31 V (CA-P 15 nm) y 1.15 V (CA 0.5 mM), y de un depósito de PEDOT:PSS por centrifugado.

Se utilizaron los valores de absorbancia obtenidos para ambos depósitos en el cálculo del espesor indirecto de las películas, utilizando la Ec. (16) previamente planteada. En el caso del electrodepósito CA 0.5 mM tanto el espesor experimental como el espesor calculado son estadísticamente equivalentes como se muestra en la Tabla XI, por lo tanto, sería posible utilizar esta ecuación en el cálculo indirecto del espesor de electrodepósitos así obtenidos. Por otra parte, el espesor calculado para el depósito de PEDOT:PSS con la Ec. (16) es cinco veces más pequeño que su espesor real, siendo imposible la extrapolación de dicha ecuación a depósitos de PEDOT:PSS por centrifugación y su uso en la determinación indirecta del espesor de una película.

Tabla XI. Absorbancia a $\lambda=700\text{nm}$, parámetros de rugosidad y espesor experimental y calculado con la Ec. (16), para electrodepósito CA 0.5 mM y depósitos PEDOT:PSS ($\alpha = 0.05$).

Entrada	$A^{700\text{nm}}$	Espesor calculado (nm)	Espesor experimental (nm)	rRMS (nm)	Altura máxima (nm)
CA 0.5 mM	0.0388	13±4	10±1	10	115
PEDOT:PSS	0.0429	14±4	74±4	14	78

Finalmente, para tener una mejor apreciación de la morfología de los ambos depósitos se obtuvieron imágenes de SEM como las que se muestran en la Fig. 54. No se puede distinguir una diferencia apreciable entre la morfología de los dos depósitos, siendo éstos muy planos casi sin rugosidades o muy pequeñas, que en las condiciones impuestas en el equipo no fue posible observarlas.

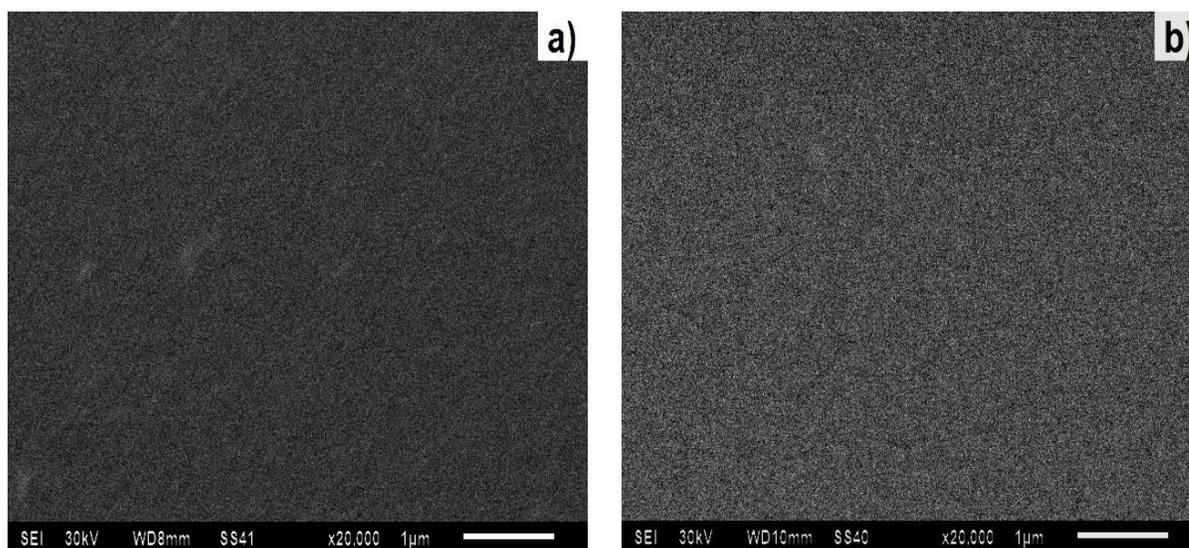


Fig. 54. Imágenes de SEM de los depósitos a) CA 0.5 mM, y b) PEDOT:PSS (obtenidos como se indica en el texto)

El análisis tanto de reversibilidad y estabilidad como de adherencia y contacto eléctrico del electrodeposición CA 0.5 mM se realizó por voltametría cíclica y los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 55. La diferencia entre el hem ciclo de oxidación del primer y segundo CV es notable y muy diferente a los presentados anteriormente. Sin embargo, la forma del CV del ciclo 20 y 30, es casi idéntica y la pérdida de carga producida por los recurrentes barridos es únicamente del 5.38 % como se muestra en la Tabla XII. Además, el potencial de oxidación y reducción muestran un desplazamiento a valores más altos con respecto a los determinados para los electrodeposiciones obtenidos a partir de disoluciones 5 mM de EDOT. Desafortunadamente, el potencial estándar del polímero no pudo ser determinado adecuadamente, ya que el potencial inferior impuesto de -1.00 V no permitió observar el pico de reducción del polímero por lo que se estimó el potencial de pico de reducción, teniendo como resultado un E° de -0.55 V cercano a los determinados anteriormente. La Fig. 55 indica la buena reversibilidad de la película CA 0.5 mM ya que la relación entre Q_a/Q_c se mantiene cercana a la unidad durante los 30 ciclos barridos.

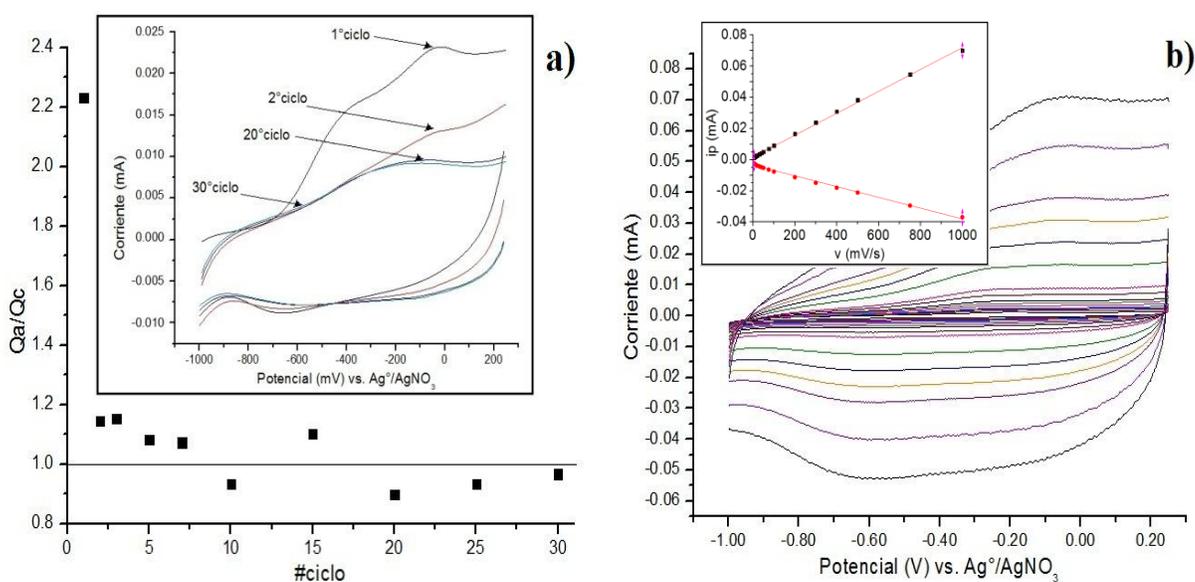


Fig. 55. a) Gráfica de Q_a/Q_c vs #ciclo y b) voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido desde 5 a 1000 mV, para electrodeposición CA 0.5 mM. Los gráficos internos corresponden a los ciclos 1, 2, 20 y 30 y a la gráfica de i_{pa} y i_{pc} vs velocidad de barrido, respectivamente.

Por otra parte, la relación lineal de la gráfica de corriente de pico anódico y catódico *versus* la velocidad de barrido (gráfico interno Fig. 55b), indica nuevamente el buen contacto eléctrico y la correcta adherencia del electrodeposición de PEDOT sobre ITO bajo obtenido mediante CA a un potencial de oxidación de 1.15 V durante 130 s teniendo una disolución de EDOT 0.5 mM y como electrolito de soporte TBAP 0.1 M en AN.

Tabla XII. Potencial de oxidación y reducción, y porcentaje de pérdida de carga del depósito CA 0.5 mM.

Entrada	E_p^{ox} (V)	E_p^{red} (V) ^a	$E^{o'}$ (V)	2° ciclo	30° ciclo	%Qc
				Qc (C)	Qc (C)	
CA 0.5 mM	-0.10	-1.00	-0.55	-8.08E-05	-7.65E-05	5.38

^a Valor estimado debido a que el potencial inferior de -1.00 V aplicado no permitió la observación del pico de reducción del polímero, por lo que no se pudo determinar su valor exacto.

Un estudio que no se podía dejar de lado, para conocer las propiedades de conducción eléctrica que presenta un electrodepósito CA 0.5 mM y compararlo con un depósito de PEDOT:PSS por centrifugado, es la determinación de coeficientes de difusión de huecos y contraiones los mismos que se muestran en la Tabla XIII. Los coeficientes de difusión tanto de huecos como de contraiones para el electrodepósito de PEDOT son mayores que para un depósito de PEDOT:PSS por centrifugado. Aunque el espesor del depósito electroquímico de PEDOT es casi 6 veces menor que el del depósito de PEDOT:PSS por centrifugado, su conductividad es mayor como ya ha sido reportado anteriormente [15], este fenómeno se le asigna a la presencia de moléculas aislantes de PSS en la matriz polimérica de la película de PEDOT:PSS por centrifugado.

Tabla XIII. Coeficientes de difusión de huecos (D_{CT}) y contraiones (D_0) para un electrodepósito CA 0.5 mM y un depósito PEDOT:PSS por centrifugado, calculados mediante la aplicación de un potencial inicial de 0.50 V hasta un potencial final de 0.80 V en una disolución libre de monómero con electrolito de soporte TBAP 0.1M.

Entrada	Espesor (nm)	D_{CT} (cm ² /s)	D_0 (cm ² /s)
CA 0.5 mM	10	1.23E-10	6.27E-11
PEDOT:PSS	74	1.79E-11	5.70E-11

Finalmente, se construyeron nuevas celdas fotovoltaicas orgánicas de heterounión en el bulto teniendo como ánodos ITO/ePEDOT CA 0.5 mM y se comparó en las mismas condiciones con el depósito de PEDOT:PSS por centrifugado, además de un blanco que no constaba de capa extractora de huecos en su arquitectura. Las curvas J-V son mostradas en la Fig. 56. La celda que presenta la mayor eficiencia de conversión energética de 0.13 % es la tiene como ánodo el depósito de CA 0.5 mM.

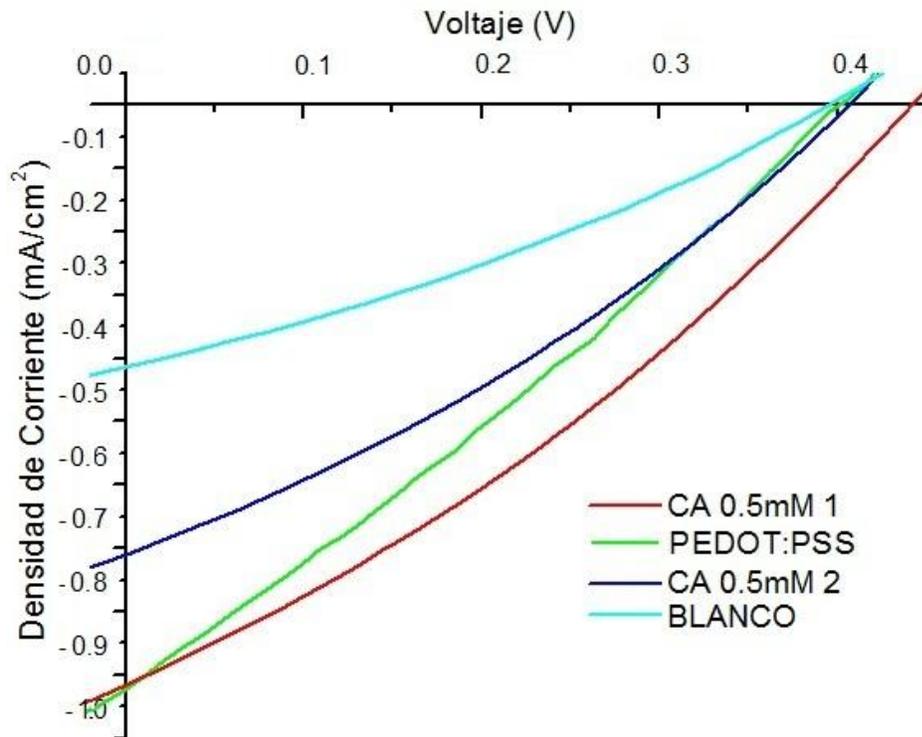


Fig. 56. Curvas J-V para celdas elaboradas con electrodepósitos CA 0.5 mM, depósito de PEDOT:PSS por centrifugado y sin capa extractora de huecos (Blanco).

En la Tabla XIV se presentan los parámetros de conversión del grupo de celdas caracterizadas. Tanto el V_{OC} como el FF, son más altos para la celda fotovoltaica con ánodo CA 0.5 mM comparada con la de PEDOT:PSS, teniendo de esta manera un aumento de la η del 23.5 %. De hecho, la BHJ-OPVd elaborada con electrodepósito CA 0.5 mM logró la mayor eficiencia de todas las celdas fotovoltaicas que tenían como ánodo electrodepósitos de PEDOT sobre ITO, superando a la segunda en más de 2.5 veces su eficiencia de conversión energética. Además, si se toma en consideración todas las celdas fotovoltaicas caracterizadas, sean con electrodepósitos de PEDOT o depósitos de PEDOT:PSS por centrifugado, el valor del factor de llenado fue el más alto para la celda con electrodepósito CA 0.5mM con una magnitud de 0.31. Esta diferencia positiva en el valor del FF de un depósito electroquímico de PEDOT comparado con un depósito de PEDOT:PSS, ya fue reportado por Nasybulin *et al.* [76], y lo atribuyen a la mayor movilidad de huecos en un electrodepósito de PEDOT puro, ya que el PSS aumenta la resistividad de la película disminuyendo la velocidad de transporte de cargas, y a la mejor adhesión y contacto eléctrico que presenta un electrodepósito de PEDOT disminuyendo así la resistencia en serie de la celda. Estas dos explicaciones han sido corroboradas experimentalmente en el presente estudio mediante la determinación de los coeficientes de difusión de huecos y contraiones y la caracterización electroquímica de la adherencia y contacto eléctrico del polímero. Por otra parte,

si se toma en consideración el mejor resultado obtenido para todas las celdas con depósito de PEDOT:PSS por centrifugado con una eficiencia de 0.16 % la celda con electrodeposición CA 0.5 mM presenta una eficiencia de conversión menor con una diferencia del 21.3 %.

Tabla XIV. Parámetros de conversión para BHJ-OPVs teniendo como ánodos depósitos CA 0.5 mM y PEDOT:PSS, usando lámpara de halógenos a 100 mW/cm². Estos valores corresponden a la Fig. 56.

Entrada	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm²)	FF	η (%)
CA 0.5 mM 1	0.45	0.90	0.31	<i>0.13</i>
PEDOT:PSS	0.41	0.90	0.28	<i>0.10</i>
CA 0.5 mM 2	0.42	0.70	0.31	<i>0.09</i>
Blanco	0.40	0.41	0.31	<i>0.05</i>

Todos los resultados hasta el momento obtenidos demuestran que es posible elaborar celdas fotovoltaicas orgánicas de heterounión en el bulto usando como ánodos electrodeposiciones de PEDOT sobre ITO, comparables con celdas fabricadas con depósitos de PEDOT:PSS. La mejor eficiencia se obtuvo para una celda con electrodeposición de PEDOT obtenido mediante CA con un potencial de oxidación de 1.15 V durante un tiempo de 130 s en una disolución de EDOT 0.5 mM y TBAP 0.1 M. De esta manera se lograron producir películas con las características adecuadas para su uso en BHJ-OPVs. Sin embargo, sería ideal poder trabajar en disoluciones de EDOT más concentradas pudiendo reutilizar estas disoluciones varias veces y así economizar disolvente y electrolito de soporte. Un enfoque explorado recientemente consiste en prefabricar monocapas de tiofenos sobre electrodos de ITO desnudos que sirven como núcleos semilla que permiten un crecimiento homogéneo de películas de ePEDOT empleando concentraciones más altas de EDOT. Para ello se requiere generar grupos de anclaje de los tiofenos entre los que se encuentran los hidroxilos superficiales [62].

4.6. TRATAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE ELECTRODOS DE ITO MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA Y XPS, RESPECTIVAMENTE.

Es posible formar monocapas empleando como centros de anclaje los grupos hidroxilos superficiales en el ITO [18], [63]. Esta estrategia ha permitido la consiguiente electrodeposición de PEDOT sobre el electrodo de ITO modificado para su uso como ánodos en BHJ-OPVds con buenos resultados [62]. Esto permite usar concentraciones más altas de EDOT lo que optimiza el uso de reactivos y tiempo al tener una monocapa que sirva como catalizador del crecimiento del PEDOT, sin tener la formación de grandes cúmulos del polímero en la superficie. El objetivo del siguiente estudio es el tratamiento de la superficie de electrodos de ITO mediante oxidación electroquímica en medio acuoso para incrementar la cantidad de grupos hidroxilos enlazados al bulto del depósito de ITO “InOOH”. Esta técnica no ha sido descrita y presentaría una alternativa a la oxidación con plasma de aire u oxígeno que actualmente se emplea.

El primer paso fue encontrar la ventana de electroactividad del medio, KNO_3 0.1 M en agua desionizada a 25 °C, mediante voltametría cíclica teniendo como electrodo de trabajo ITO (Fig. 57a). La barrera de oxidación se presenta a un potencial de 2.20 V y la barrera de reducción a un potencial de -1.20 V. Debido a que en este caso se requiere realizar la oxidación del electrodo de ITO para formar grupos hidroxilos en la superficie, se aplicó un pulso de potencial de 2.50 V, sobre la barrera de oxidación, durante 3 min. El cronoamperograma presentado en la Fig. 57b, muestra el aumento de la corriente eléctrica a partir de los 40 s, debido posiblemente a la oxidación electroquímica provocada en la superficie del óxido de indio y estaño que podría generar los hidroxilos superficiales deseados.

Realizado este ensayo se procedió a caracterizar superficialmente electrodos de ITO mediante XPS. En la Fig. 58 se muestra el espectro amplio de la superficie de un electrodo de ITO nuevo y limpio, sin uso de EDTA. Los picos característicos para los átomos de oxígeno, indio, estaño y carbono tanto de los fotoelectrones (líneas verdes) como de los electrones Auger (líneas violetas) detectados son identificados en el espectro, sin presentar contaminantes adicionales al carbono, que por lo general está presente en las muestras caracterizadas por XPS.

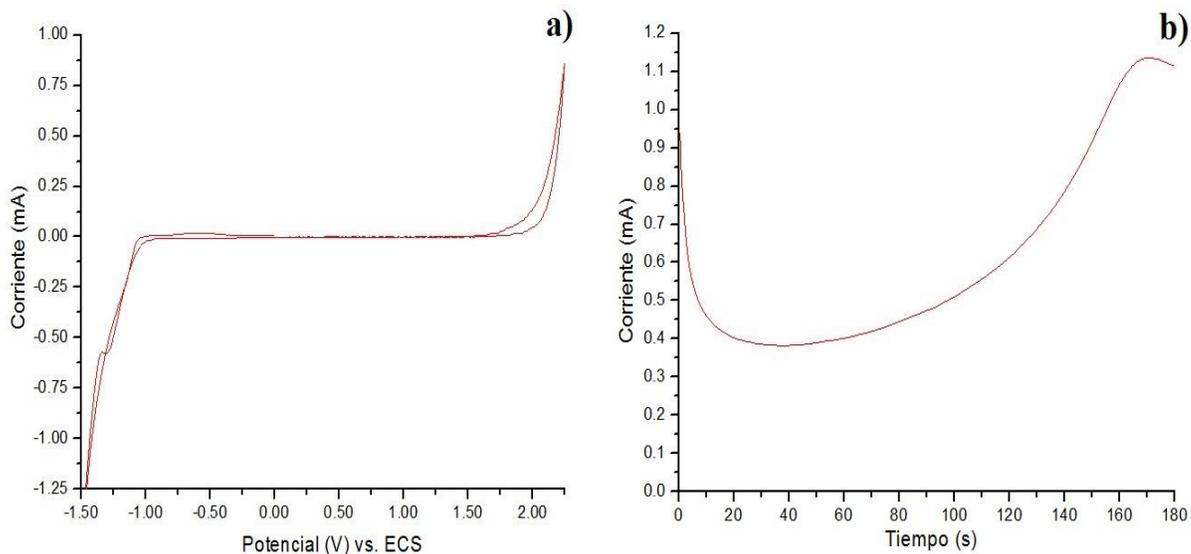


Fig. 57. a) Ventana de electroactividad, y b) cronoamperograma a un potencial de oxidación de 2.50 V, obtenidos en una disolución KNO_3 0.1 M en agua desionizada teniendo como WE al ITO.

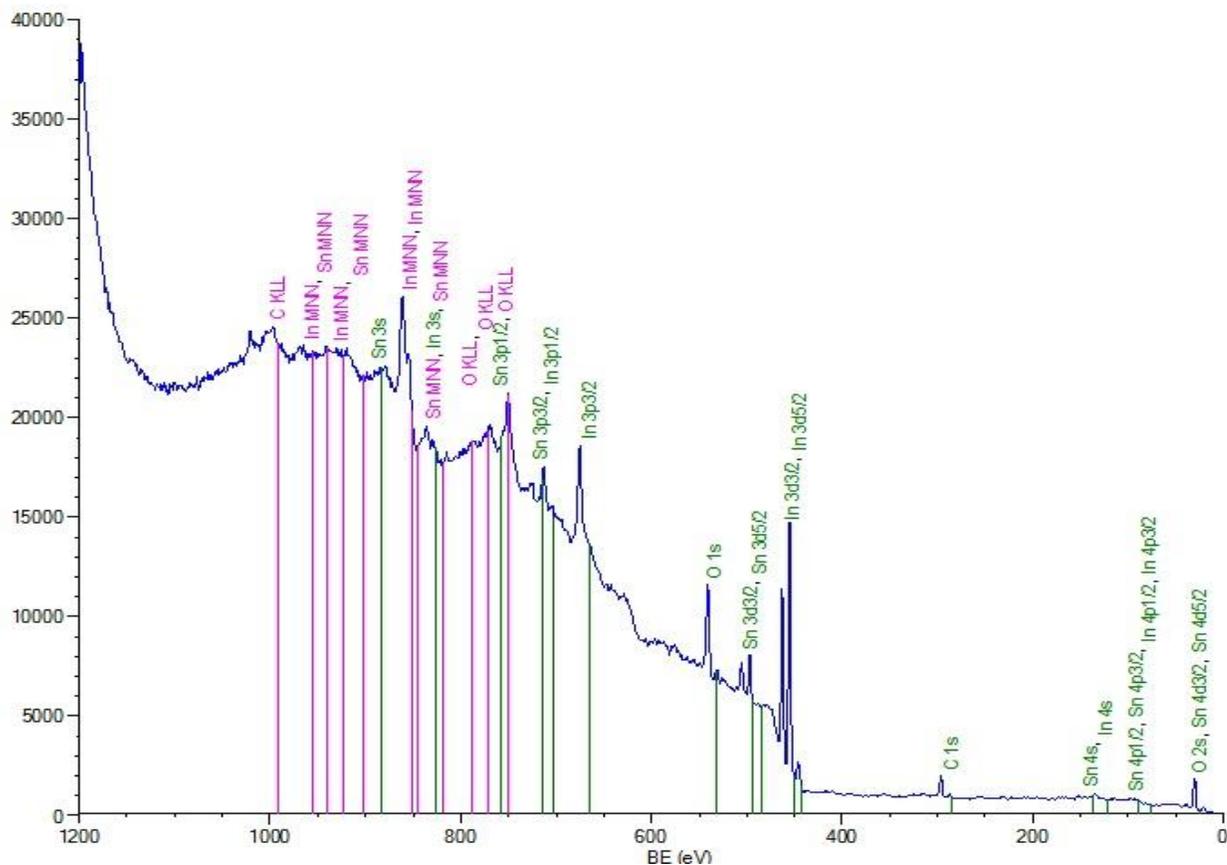


Fig. 58. Espectro amplio de XPS de la superficie de un electrodo de ITO.

Adicionalmente, el análisis más detallado de los intervalos de energía de enlace específicos para los fotoelectrones mayormente emitidos de cada uno de los átomos identificados en el espectro amplio, permite conocer de mejor manera la composición de la superficie. En la Fig. 59 se muestran los espectros acotados de los átomos de oxígeno (O 1s), indio (In 3d5/2), estaño (Sn 3d5/2) y carbono (C 1s) presentes en la superficie del electrodo de ITO, los cuales son similares a los reportados en la literatura [61].

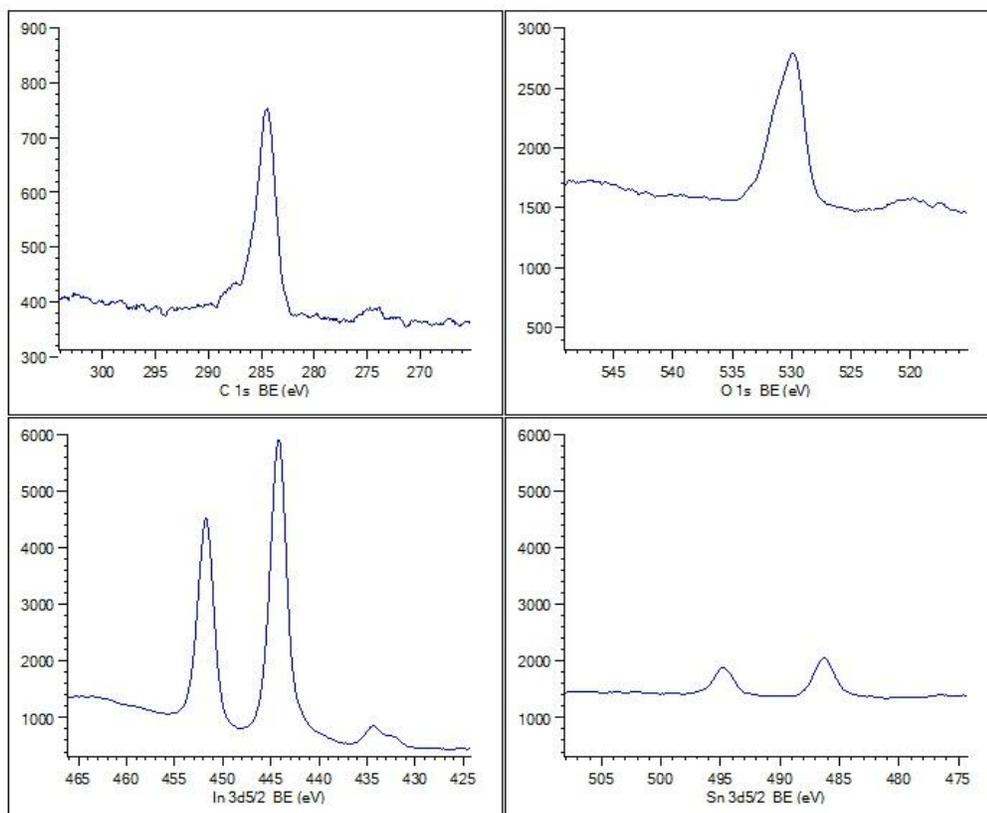


Fig. 59. Espectros acotados de XPS de átomos de carbono (C 1s), oxígeno (O 1s), indio (In 3d5/2), y estaño (Sn 3d5/2) presentes en la superficie de un electrodo de ITO.

El pico que brinda más información en lo pertinente al tratamiento oxidativo de la superficie de electrodos de ITO es el de la señal O 1s, correspondiente al átomo de oxígeno. La deconvolución de esta señal permite diferenciar y cuantificar átomos de oxígeno con distinto ambiente químico, y una de estas señales es asignada a la formación de hidroxilos superficiales. Sin embargo, no es posible diferenciar entre hidroxilos del tipo $\text{In}(\text{OH})_3$ (que son móviles) e hidroxilos del tipo “ InOOH ” (que están enlazados a la superficie), por lo que es necesario utilizar una limpieza adicional con una disolución de EDTA 1 mM (pH = 13) para complejar los átomos de indio y remover las moléculas de $\text{In}(\text{OH})_3$ de la superficie del electrodo de ITO. Estas moléculas al momento de tratar la superficie son un contaminante secundario, por lo que es

necesaria su eliminación. En la Fig. 60 se presenta la señal O 1s y su deconvolución en cuatro señales específicas para átomos de oxígeno en distintos ambientes químicos. Los picos son asignados de la siguiente manera al igual que los reportados en la literatura [63]: el pico A se asigna al oxígeno del In_2O_3 , el pico B al oxígeno que esta adyacente a sitios deficientes de oxígeno, el pico C a los hidróxidos superficiales “ InOOH ” e $\text{In}(\text{OH})_3$ y el pico D a posibles contaminantes o efectos finales en el proceso de fotoemisión en la capa molecular superior.

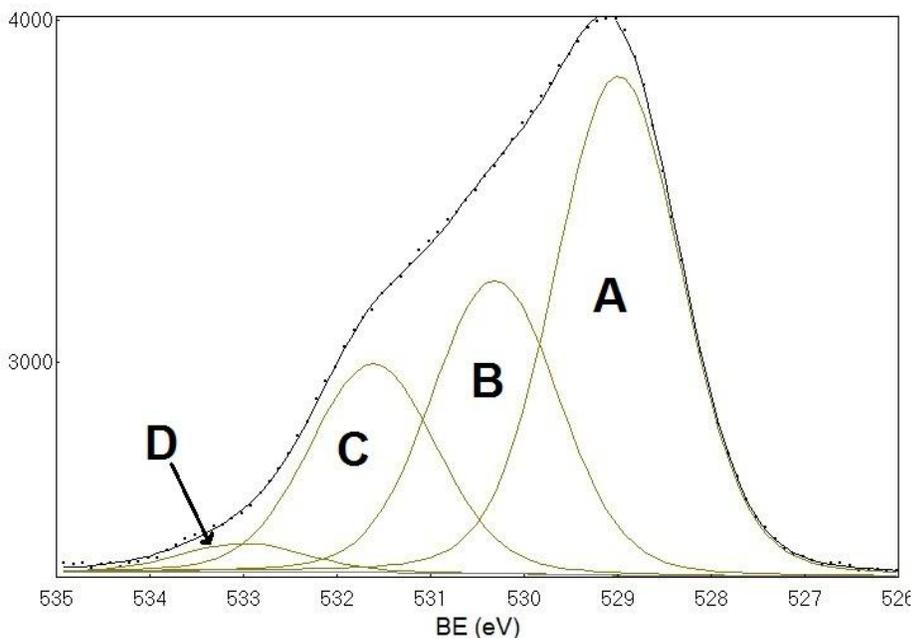
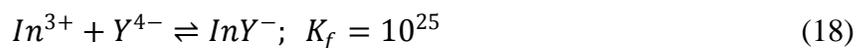
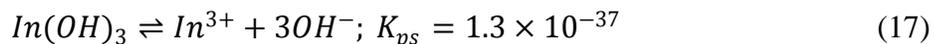


Fig. 60. Espectro O 1s deconvolucionado, de la superficie de un electrodo de ITO limpio (sin sonicado con EDTA)

La relación entre el área del pico C y el área total de la señal O 1s permite determinar la concentración relativa de hidroxilos superficiales, como se muestra más adelante en la Tabla XV. Por lo tanto, para poder cuantificar la cantidad de hidroxilos “ InOOH ” formados en la superficie después del tratamiento de oxidación electroquímica es necesario caracterizar el electrodo, mediante XPS, antes y después de la complejación de los hidróxidos de $\text{In}(\text{OH})_3$ con EDTA (Y^{4-}), según las siguientes reacciones en equilibrio:



Utilizando el software MEDUSA 32 bit ver. 16 Dec. 2010, se realizó una curva del log de la solubilidad de las especies In^{3+} y Y^{4-} vs pH (ver Anexo 10). Asumiendo una concentración 10

veces menor de In^{3+} comparado con la del Y^{4-} (debido a que el $\text{In}(\text{OH})_3$ es únicamente producido en la superficie del electrodo de ITO se tendría una cantidad muy pequeña del hidróxido formado) y sin tomar en cuenta las reacciones parásitas que se puedan presentar se deduce prácticamente la total complejación del $\text{In}(\text{OH})_3$ por el EDTA a un $\text{pH} = 13$, debido a la alta constante de formación del complejo InY^- .

La Fig. 61 muestra la señal O 1s deconvolucionada para un electrodo de ITO tratado oxidativamente mediante un pulso de potencial de 2.50 V durante 3 min en una disolución acuosa de KNO_3 0.1 M, antes y después de la complejación con disolución de EDTA 1 mM. El pico C para el electrodo de ITO tratado electroquímicamente (Fig. 61a) muestra un apreciable incremento con respecto al mostrado en la Fig. 60 para un electrodo de ITO nuevo. Sin embargo después de introducir el electrodo en una disolución EDTA 1mM con sonificado durante 10 min, y posterior caracterización por XPS se puede notar nuevamente un decremento en la intensidad del pico C (Fig. 61b), pero sin llegar al nivel que se tenía en un inicio previo al tratamiento de oxidación electroquímico del electrodo de ITO.

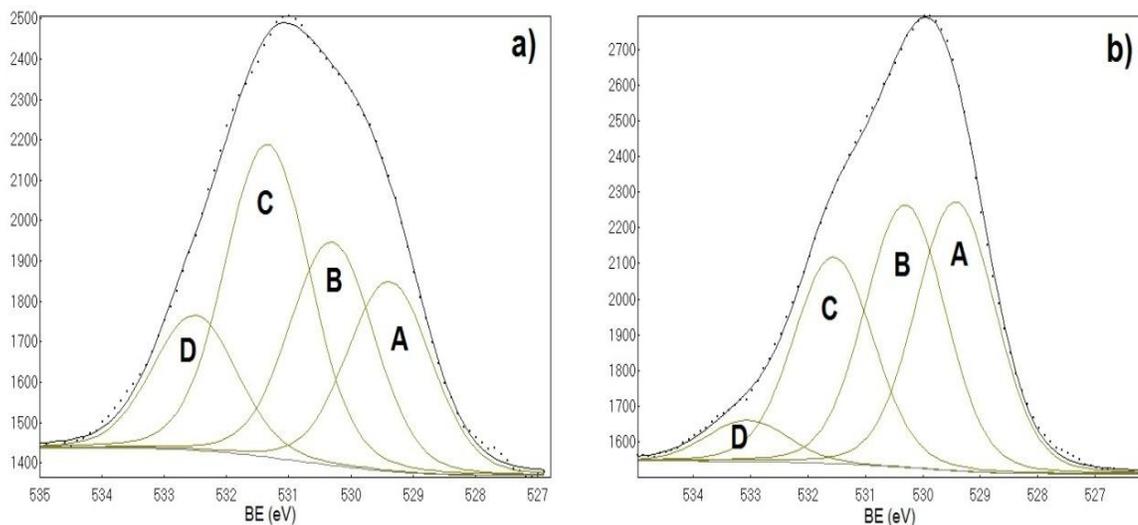


Fig. 61. Espectro O 1s deconvolucionado, de la superficie de un electrodo de ITO con tratamiento de oxidación electroquímico a) antes y b) después de sonificado con disolución de EDTA 1 mM.

La Tabla XV muestra los valores del área del pico C, área total y concentración relativa de hidroxilos de la señal O 1s, para los electrodos de ITO limpio e ITO con tratamiento de oxidación electroquímico, antes y después de la complejación de hidróxidos superficiales tipo $\text{In}(\text{OH})_3$ con disolución de EDTA 1mM. La concentración relativa de hidroxilos, obtenida como el área pico C dividido para el área total de O 1s por 100, para un electrodo de ITO nuevo y limpio es del 20.3

%, viéndose incrementado a 36.4 % con el tratamiento de oxidación electroquímico. Donley *et al.* reportaron un incremento de esta magnitud únicamente con el tratamiento con disolución piraña [63]. Sin embargo, se conoce que este tipo de tratamiento produce hidroxilos superficiales tipo $\text{In}(\text{OH})_3$ en su mayoría, por lo que no es muy utilizado a la hora de producir hidroxilos del tipo “ InOOH ”. Por otra parte, una vez que se utilizó la disolución de EDTA 1 mM, para complejar los hidroxilos del tipo $\text{In}(\text{OH})_3$ producidos por tratamiento electroquímico se determinó una concentración relativa de hidroxilos, que únicamente corresponderían a hidroxilos del tipo “ InOOH ”, del 26.5 % siendo por lo tanto 6 % más alto que el inicial para un electrodo de ITO nuevo. Nuevamente, cabe remitirse al trabajo de Donley donde muestran un 5 % de aumento para el tratamiento con plasma de aire, siendo este tratamiento el predilecto en la producción de hidroxilos superficiales del tipo “ InOOH ” en electrodos de ITO, entre otras razones por la cantidad de hidroxilos superficiales enlazados al bulto del depósito de ITO que este tratamiento produce [61].

Tabla XV. Áreas y concentración relativa de hidroxilos en la superficie de electrodos de ITO limpio y tratado electroquímicamente, antes y después de complejación con disolución de EDTA 1 mM (pH = 13).

Entrada	Sin EDTA			Con EDTA		
	Área pico C	Área total O1s	Conc. relat. hidroxilos	Área pico C	Área total O1s	Conc. relat. hidroxilos
ITO limpio	1088.4	5371.9	20.3 %	1299.6	6173.9	21.1 %
ITO tratado electroquímicamente	1382.0	3799.2	36.4 %	1060.7	4007.3	26.5 %
ITO tratado con plasma de aire^a	25 % ^b			31 % ^c		

^a Tomados de la referencia [63], ^b Antes del tratamiento con plasma de aire, y ^c Después del tratamiento con plasma de aire

Cabe entonces señalar que es posible generar hidroxilos superficiales del tipo “ InOOH ” en electrodos de ITO mediante tratamiento de oxidación electroquímico, en concentraciones comparables a las obtenidas con el tratamiento más utilizado de plasma de aire u oxígeno. Por lo tanto, el tratamiento electroquímico a electrodos de ITO podría ser un método alternativo empleado para generar monocapas de moléculas que permitan la electrodeposición de PEDOT con mejores propiedades y características que los obtenidos sin ningún tratamiento al electrodo de ITO y esto repercute positivamente en la eficiencia que presenten los dispositivos fotovoltaicos teniendo estos electrodeósitos como parte de su arquitectura.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Se confirmó la hipótesis, ya que los depósitos de ePEDOT fueron empleados como ánodos en BHJ-OPVs, obteniendo en la etapa de optimización una celda con depósito de ePEDOT/ ClO_4^- con una eficiencia de conversión energética comparable a la obtenida para una celda similar con película de PEDOT:PSS depositado por recubrimiento por centrifugado.
- Se logró depositar ePEDOT sobre electrodos de ITO con éxito. Estos depósitos mostraron tener una relación directa entre la absorbancia a longitud de onda de 700 nm y el espesor obtenido por AFM (L) en modo oscilante, $A^{700\text{nm}} = -0.0011 + 0.0031 L$ (en nm). Se determinó de esta manera que los depósitos de ePEDOT dopados a un potencial de 0.50 V vs $\text{Ag}^\circ/\text{AgNO}_3$ con $A^{700\text{nm}}$ menores a 0.2 tienen espesores menores a 60 nm. El estudio morfológico permitió determinar que los depósitos de ePEDOT obtenidos con las técnicas electroquímicas estáticas, CA y CP, producen depósitos más homogéneos que la dinámica, CV. Mientras que los depósitos obtenidos usando electrolito de soporte de TBAP presentaron las rugosidades más bajas, seguido del TBAB y las más altas con TBAF. La morfología de los depósitos de ePEDOT tiene una base densa sobre el ITO, pero es muy porosa con cúmulos alargados en la superficie sin importar la técnica o electrolito de soporte utilizado. El tamaño de la “fibrillas” depende directamente del espesor de las películas de ePEDOT depositadas.
- La caracterización electroquímica de los depósitos de ePEDOT confirmó la reversibilidad, adherencia y buen contacto eléctrico que presentan estas películas. El potencial estándar del polímero fue cercano a -0.52 V para todos los electrodepositos. Además, se determinó que la menor pérdida de carga se tiene para un depósito CA-P de 15 nm de 1.29 % y la mayor para un depósito CV-P de 50 nm de 9.04 %. El estudio de los coeficientes de difusión de huecos con la ecuación de Cottrell y de contracciones con la ecuación ESCR corrobora la relación directa entre la conductividad y el espesor para películas delgadas de ePEDOT. El depósito CA-P de 50 nm presentó el D_{CT} más alto de $1.36 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, y el más bajo de $1.96 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ para un depósito CA-B de 15 nm, mientras que el D_0 más alto de $3.74 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ para un depósito CA-F de 50 nm y el más bajo de $4.55 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ para un depósito CA-B de 15 nm. Además, se pudo determinar con la ayuda tanto de los espectros UV-vis, así como de los valores de coeficientes de difusión obtenidos, el intervalo de potencial al cual ePEDOT es dopado sin sufrir sobreoxidación notoria,

desde -0.10 V hasta 1.00 V alcanzando la mayor conductividad a los 0.70 V. Por otro lado, si se supera un potencial de oxidación de 1.00 V el depósito de ePEDOT se sobreoxidará disminuyendo la absorbancia en el espectro UV-vis y el valor los coeficientes de difusión.

- Se construyeron de forma exitosa, sencilla y económica BHJ-OPVs teniendo como ánodos depósitos de ePEDOT y PEDOT:PSS sobre ITO cuya aplicación se encuentra en fines educativos y demostrativos por su fácil elaboración. Las eficiencias obtenidas inicialmente para las celdas con depósitos de ePEDOT con zonas de alta rugosidad fueron más bajas que las obtenidas para celdas con depósito de PEDOT:PSS por centrifugado. Las celdas elaboradas con depósitos CV-P no funcionaron, ya que todas se presentaron en corto circuito. Las BHJ-OPVs con depósitos de ePEDOT obtenidos con la técnica de electropolimerización cronoamperométrica y electrolitos de soporte TBAP y TBAB presentaron electrodepósitos adecuados con las más altas eficiencias.

- Para optimizar la morfología de los depósitos de ePEDOT, se utilizó una disolución muy diluida de EDOT 0.5 mM (10 veces más bajas que las utilizadas inicialmente) y electrolito de soporte de TBAP 0.1 M mediante CA a un potencial de 1.15 V durante 130 s, produciendo películas densas en su base pero con rugosidades comparables a las del PEDOT:PSS. La $A^{700\text{nm}}$ de 0.04 que presentaron las dos películas fueron similares, pero el espesor del electrodepósito fue de tan solo 10.4 nm mientras que del depósito de PEDOT:PSS por centrifugado es de 74.2 nm. La pérdida de carga del electropolímero es del 5.38 %. El depósito de ePEDOT es reversible y tiene una buena adherencia y contacto eléctrico con el electrodo de ITO. El coeficiente de difusión de huecos del electrodepósito es casi un orden de magnitud más grande que para el depósito de PEDOT:PSS, a pesar de que el valor del espesor del último es 7 veces mayor. Por último, se construyeron BHJ-OPVs con ambos depósitos teniendo eficiencias de conversión de 0.13 % para el depósito de ePEDOT y de 0.10 % para el depósito de PEDOT:PSS por centrifugado. Además, se logró así obtener la η más alta de todas las celdas elaboradas con electrodepósito de PEDOT, y el FF más alto de todas las BHJ-OPVs (0.31) fabricadas incluyendo aquellas que tenían depósitos de PEDOT:PSS.

- Se realizó el tratamiento de oxidación electroquímico a un electrodo de ITO exitosamente, con el motivo de incrementar la concentración de hidroxilos superficiales enlazados al bulto de un electrodo de ITO "InOOH". Se determinó un aumento de la concentración relativa de hidroxilos desde un 20.3 % para un electrodo de ITO nuevo y limpio hasta un 26.5 % para un electrodo

tratado electroquímicamente y sonicado con una disolución de EDTA 1 mM para asegurar la eliminación de hidroxilos superficiales no enlazados al depósito de ITO, $\text{In}(\text{OH})_3$. Este incremento del 6 % es incluso mayor al logrado al tratar la superficie del ITO con plasma de aire, técnica empleada comúnmente para generar los hidroxilos unidos a la matriz de ITO.

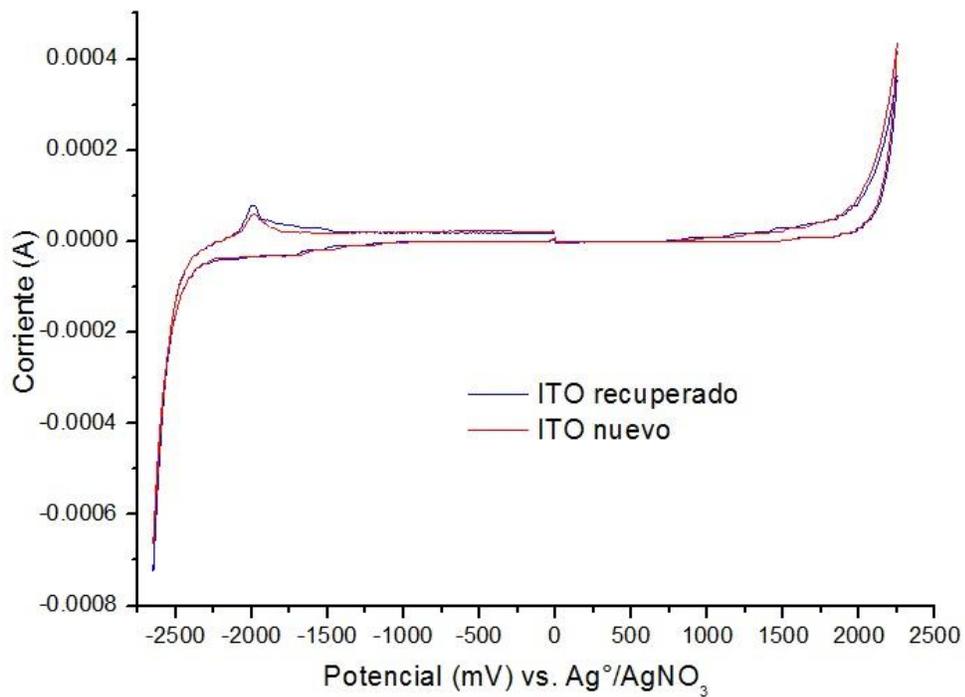
CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

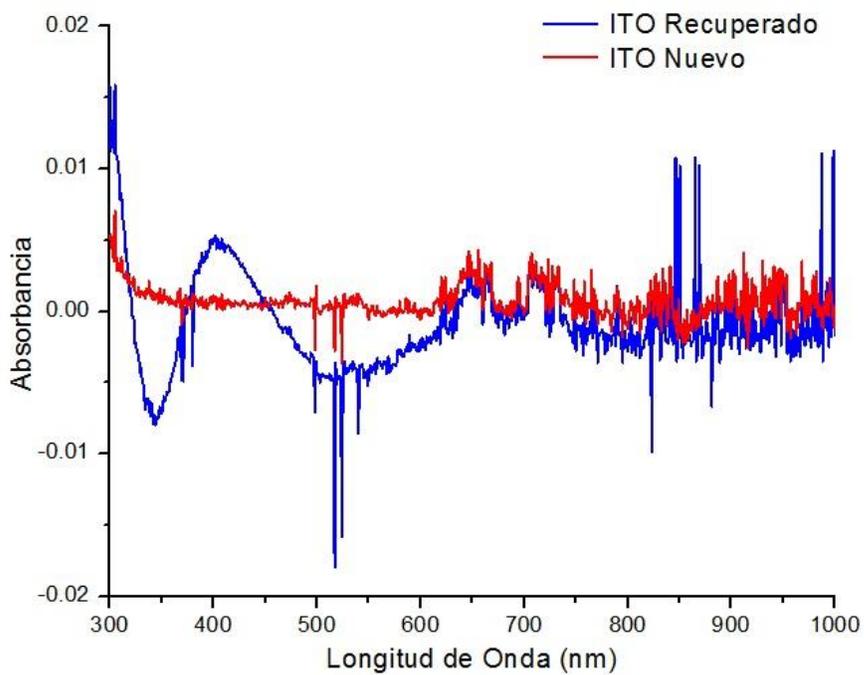
- Los distintos electrodos de ePEDOT sobre ITO obtenidos de disoluciones de EDOT 5 mM con los diversos electrolitos de soporte y aplicando las distintas técnica electroquímicas podrían ser empleados como contraelectrodos libres de platino en celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC por sus siglas en inglés), ya que este tipo de dispositivos no son tan sensibles a la morfología no homogénea que presentan estos electrodepósitos [102].
- Con motivo de controlar la velocidad de electropolimerización del PEDOT sobre ITO para así lograr tener morfologías rugosas pero homogéneas, adecuados para su aplicación como ánodos en BHJ-OPVds, sería conveniente realizar estudios variando la concentración del monómero de EDOT desde 0.5 mM hasta 5 mM, la temperatura desde 0 °C a 25 °C, y el potencial de oxidación, para depósitos potenciostáticos, desde 1.07 V hasta 1.50 V vs $\text{Ag}^{\circ}/\text{AgNO}_3$.
- Los electrodepósitos de PEDOT sobre ITO obtenidos mediante CA a un potencial de oxidación de 1.15 V en una disolución de EDOT 0.5 mM con TBAP 0.1 en AN, fueron producidos únicamente con un tiempo de pulso de 130 s, pudiendo ser interesante realizar los depósitos de ePEDOT a tiempos más altos con el fin de obtener películas poliméricas de mayor conductividad, siempre y cuando sea posible controlar una morfología homogénea y sin zonas de rugosidad demasiadas altas de estos depósitos ya que este es el factor clave en la eficiencia de una BHJ-OPVd.
- El tratamiento de oxidación electroquímico en electrodos de ITO mostró la posibilidad de aumentar considerablemente la concentración relativa de hidroxilos superficiales enlazados al bulto del depósito. El siguiente paso debería ser la modificación de la superficie por recubrimiento con una monocapa de moléculas afines que permitan electrodepositar PEDOT con las condiciones manejadas inicialmente en esta investigación, ya que de esta forma posiblemente se obtendría depósitos de ePEDOT con buenas características, para su uso en BHJ-OPVds, en tiempos más cortos y con un menor consumo de reactivos.

ANEXOS

ANEXO 1



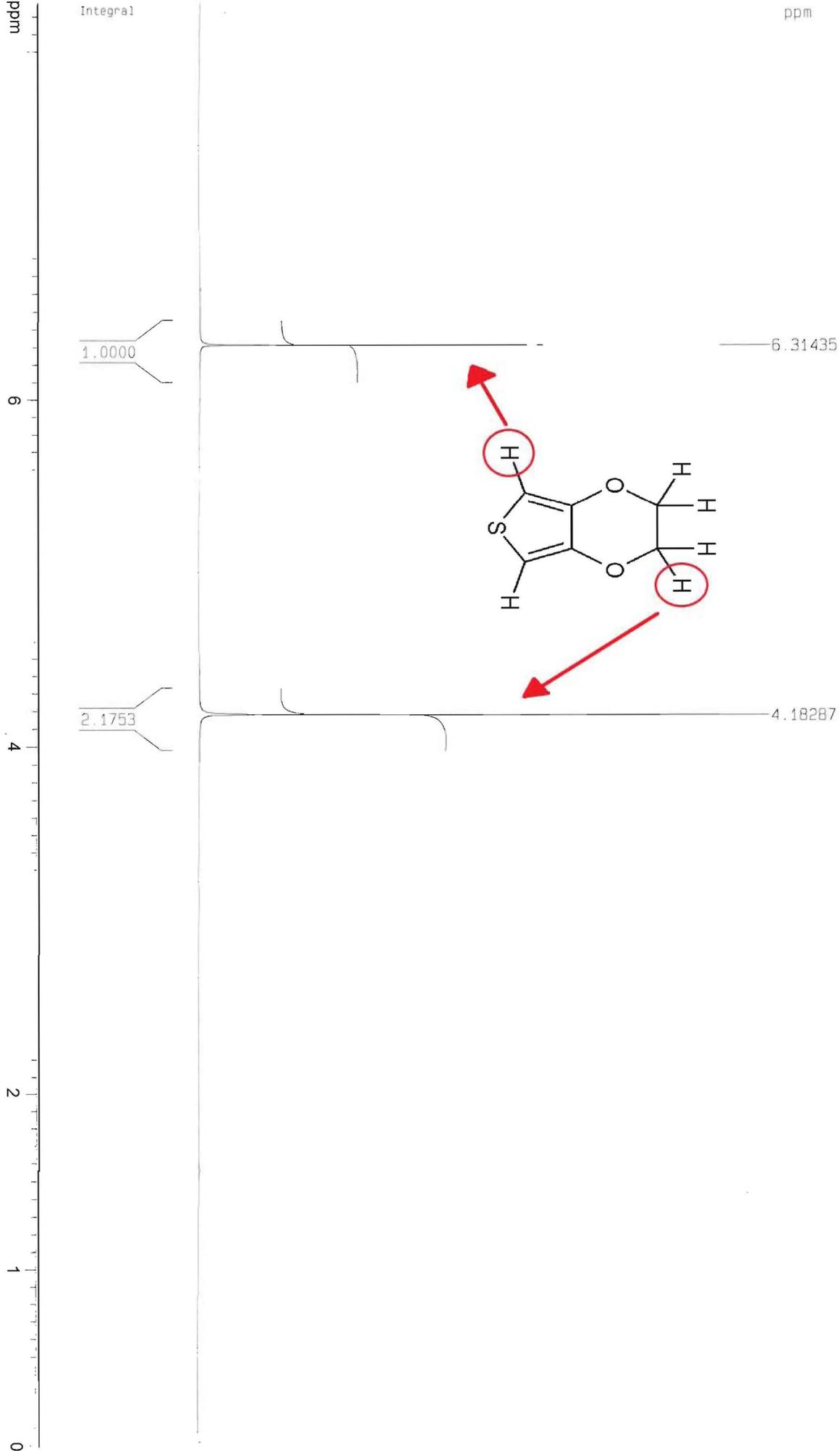
Ventana de electroactividad para electrodos de ITO nuevo y recuperado.



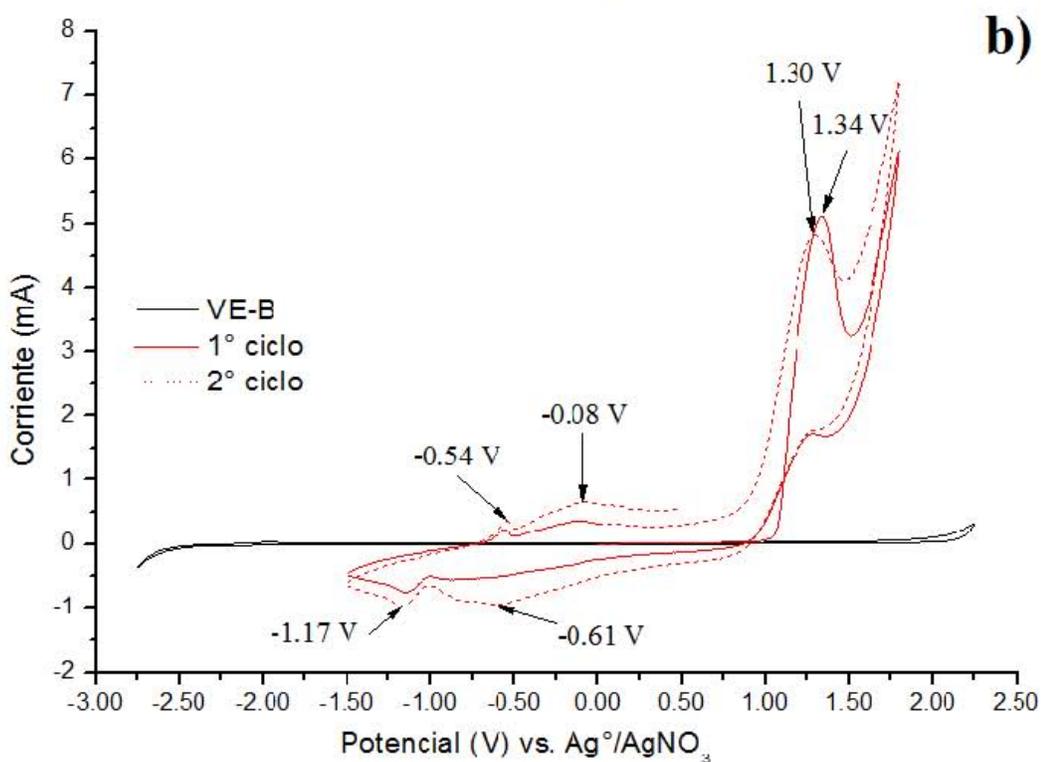
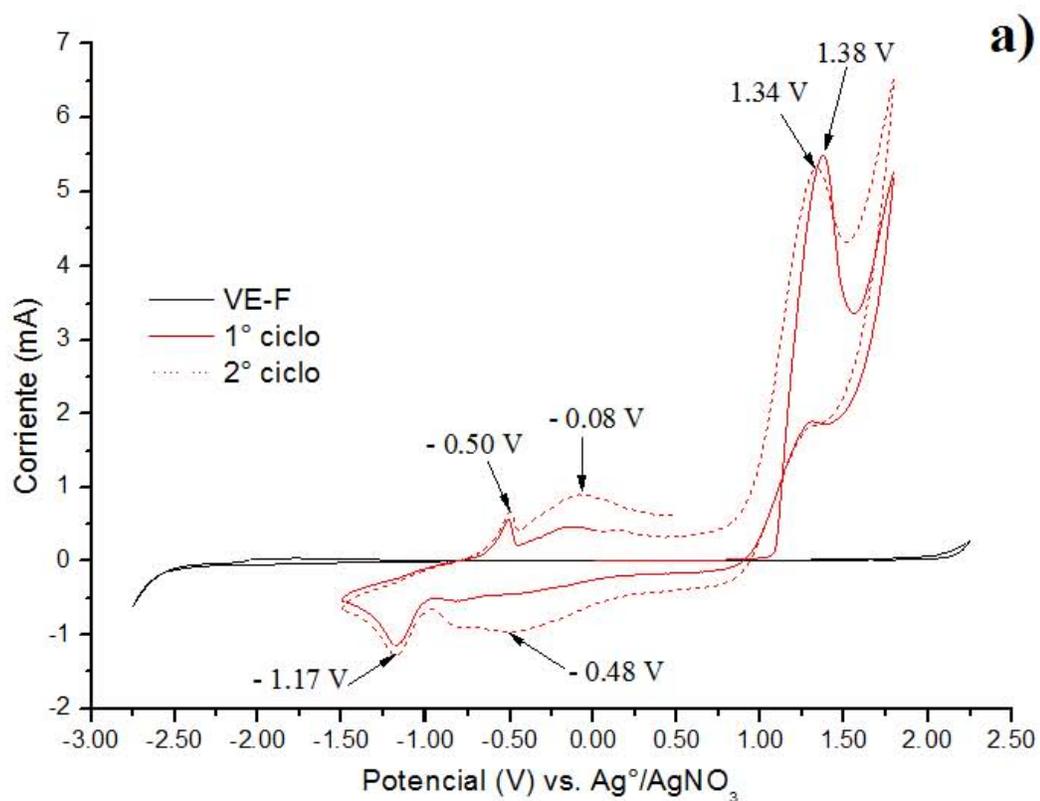
Espectros UV-vis para electrodos de ITO nuevo y recuperado.

ANEXO 2

CCIDS UAEM-UNAM NZ
Dr. B. Frontana/Pablo C.
Clave: E001-A
CDCl₃
1H
Bruker-Avance de 300MHz
No reg. 151
1-02-2012

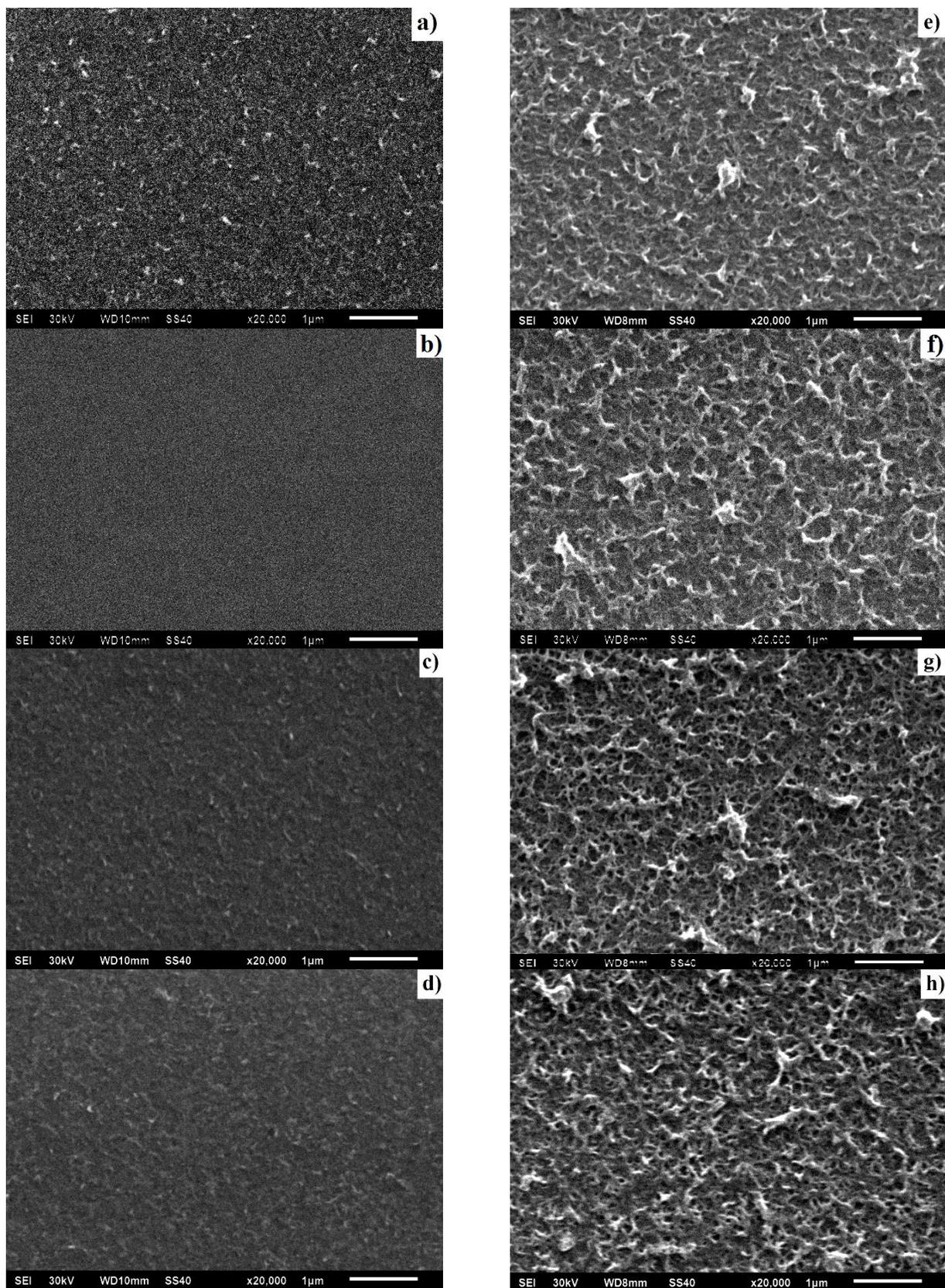


ANEXO 3



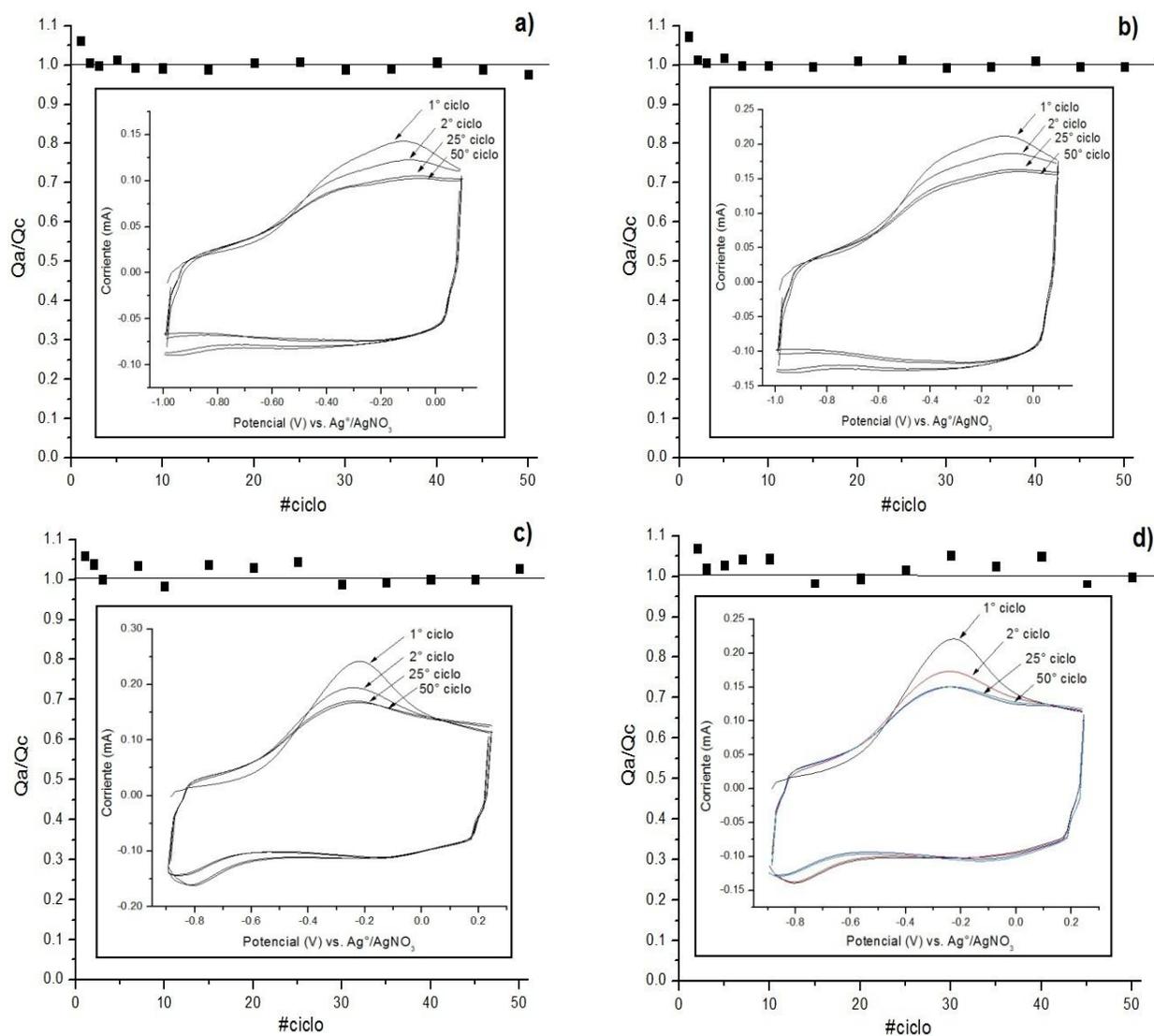
Ventana de electroactividad del medio (VE) y electropolimerización de EDOT 5 mM con electrolitos de soporte en AN a) TBAF 0.1 M (F) y b) TBAB 0.1M (B).

ANEXO 4



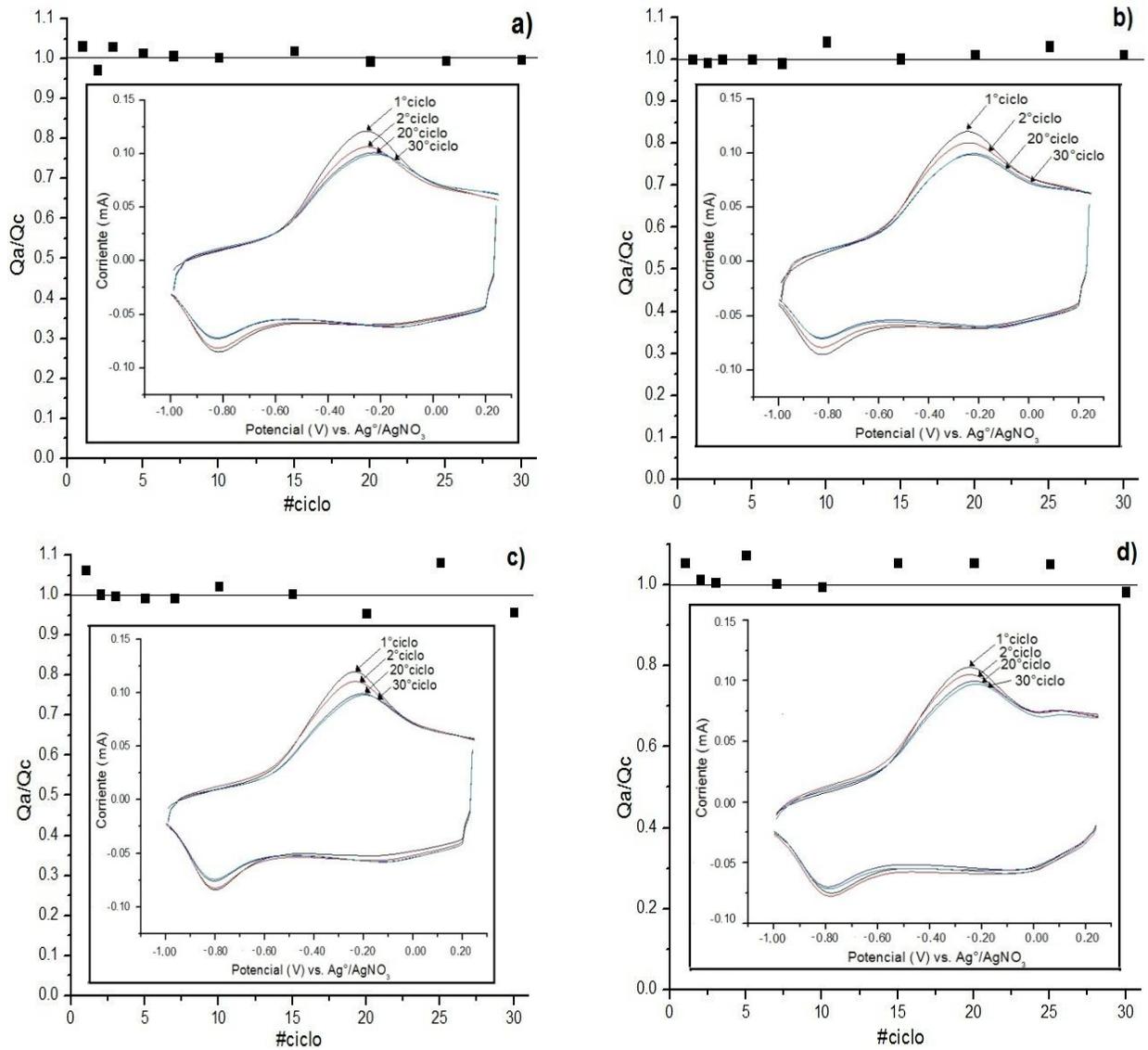
Imágenes de SEM de las películas de ePEDOT sobre ITO a) y e) CP-P, b) y f) CV-P, c) y g) CA-F y d) y h) CA-B, de espesor 15 y 50 nm, respectivamente (obtenidas como se indica en el texto).

ANEXO 5



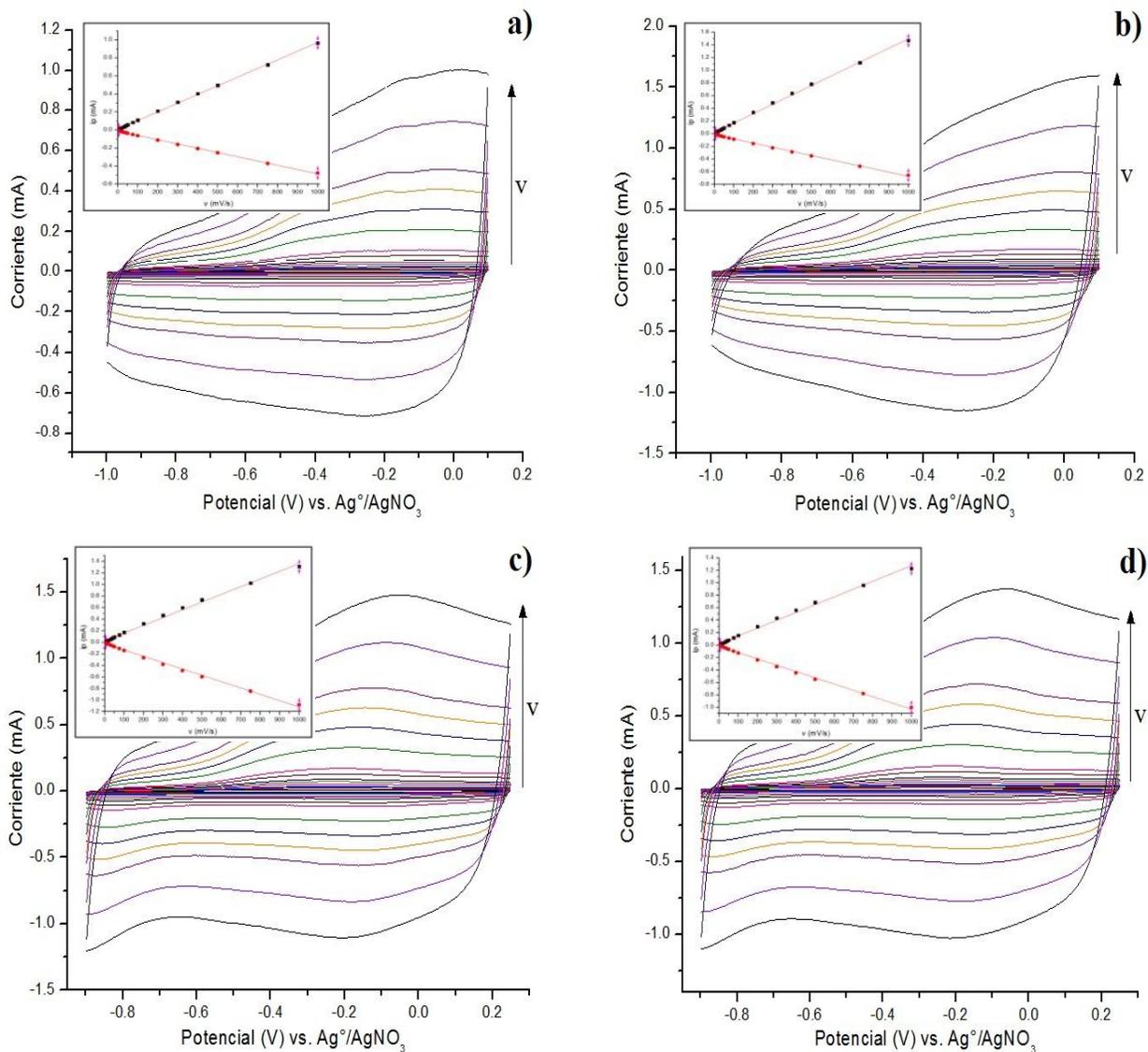
Gráficas de Q_a/Q_c vs #ciclo para depósitos a) CP-P, b) CV-P, c) CA-F y d) CA-B, de 50 nm de espesor. Los gráficos internos corresponden a los ciclos 1, 2, 25 y 50.

ANEXO 6



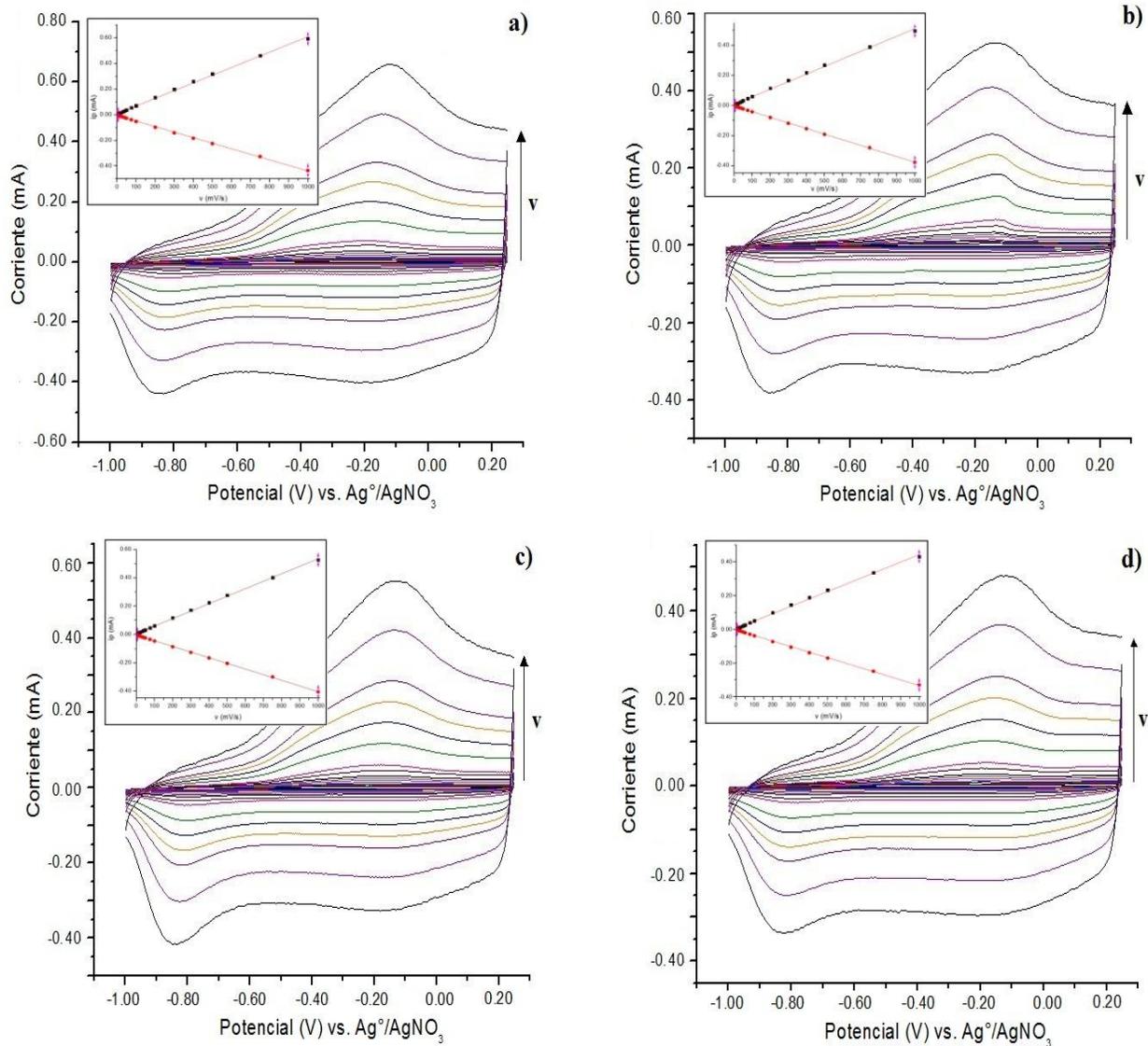
Gráficas de Q_a/Q_c vs #ciclo para depósitos a) CP-P, b) CV-P, c) CA-F y d) CA-B, de 15 nm de espesor. Los gráficos internos corresponden a los ciclos 1, 2, 20 y 30.

ANEXO 7



Voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido desde 5 a 1000 mV para los depósitos de ePEDOT sobre ITO a) CP-P, b) CV-P, c) CA-F, y d) CA-B, de espesores 50 nm, medidos en las respectivas disoluciones libres de monómero. Los gráficos internos muestran la gráficas de i_{pa} y i_{pc} vs velocidad de barrido.

ANEXO 8



Voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido desde 5 a 1000 mV para los depósitos de ePEDOT sobre ITO a) CP-P, b) CV-P, c) CA-F, y d) CA-B, de espesores 15 nm, medidos en las respectivas disoluciones libres de monómero. Los gráficos internos muestran la gráficas de i_{pa} y i_{pc} vs velocidad de barrido.

ANEXO 9

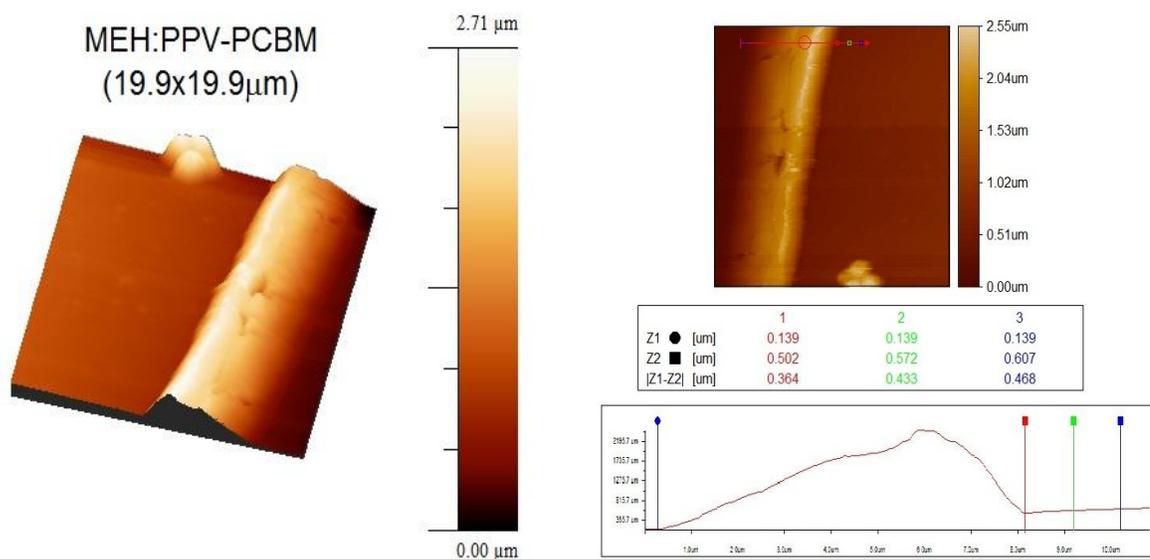
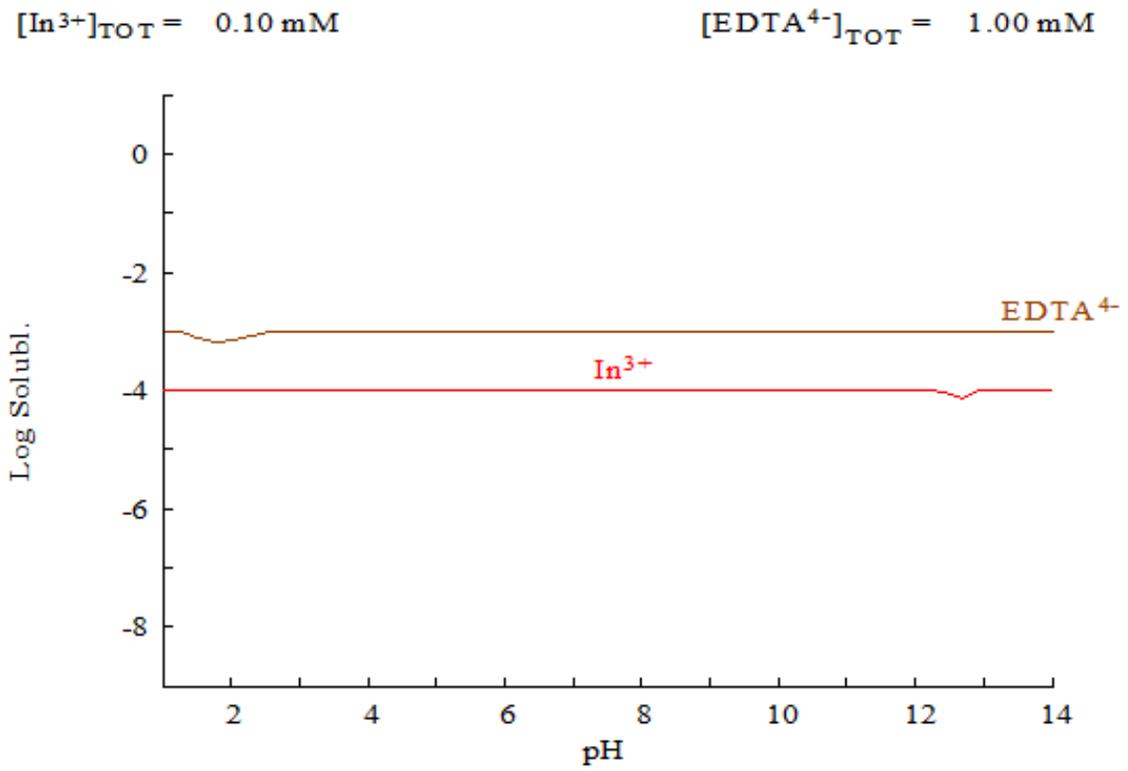


Imagen 3D y perfil del escalón de un deposito de capa activa (MEH:PPV-PCBM) depositado sobre ánodo de ITO/ePEDOT

Parámetros de rugosidad y espesor de un deposito de capa activa (MEH:PPV-PCBM) depositado sobre un ánodo de ITO/ePEDOT .

Parámetros de AFM	MEH:PPV-PCBM
RMS (nm)	79.6
Altura promedio (nm)	235.3
Altura máxima (nm)	436.9
Espesor (nm)	432.7
Int. Conf ($\alpha=0.05$)	26.8

ANEXO 10



Gráfica del Log de solubilidad de las especies In^{3+} y EDTA^{4-} vs pH. Se utilizó una concentración total de In^{3+} de 0.10 mM y de EDTA de 1 mM.

REFERENCIAS

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*:578 (1977).
- [2] K. Reuter, S. Kirchmeyer, and A. Elschner, in Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics (I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, eds.), Wiley, 2009.
- [3] D. Caras-Quintero and P. Bauerle, *Chemical Communications*:2690 (2002).
- [4] B. A. Frontana-Uribe and J. Heinze, *Tetrahedron Letters* 47:4635 (2006).
- [5] F. von Kieseritzky, F. Allared, E. Dahlstedt, and J. Hellberg, *Tetrahedron Letters* 45:6049 (2004).
- [6] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chemical Reviews* 107:1324 (2007).
- [7] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, *Advanced Materials* 12:481 (2000).
- [8] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, and N. Camaioni, *Energy & Environmental Science* 4:285 (2011).
- [9] V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, and M. B. Sahasrabudhe, *Tetrahedron* 23:2437 (1967).
- [10] K. Zong, L. Madrigal, L. Groenendaal, and J. R. Reynolds, *Chemical Communications*:2 (2002).
- [11] X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, A. W. D. van der Gon, F. Louwet, M. Fahlman, L. Groenendaal, F. De Schryver, and W. R. Salaneck, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41:2561 (2003).
- [12] J. Yan, C. Sun, F. Tan, X. Hu, P. Chen, S. Qu, S. Zhou, and J. Xu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94:390 (2010).
- [13] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, F. Louwet, L. Groenendaal, X. Crispin, W. Osikowicz, W. Salaneck, and M. Fahlman, *Macromolecules* 36:3337 (2003).
- [14] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, and F. Jonas, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 369:87 (1994).
- [15] H. J. Lee, J. Lee, and S.-M. Park, *The Journal of Physical Chemistry B* 114:2660 (2010).
- [16] D. C. Martin, J. Wu, C. M. Shaw, Z. King, S. A. Spanninga, S. Richardson-Burns, J. Hendricks, and J. Yang, *Polymer Reviews* 50:340 (2010).
- [17] G. Inzelt, in Electrochemical Dictionary (A. J. Bard, G. Inzelt, and F. Scholz, eds.), Springer, 2008.
- [18] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, and S. Yoo, *Thin Solid Films* 445:342 (2003).
- [19] J. L. Brédas, R. R. Chance, and R. Silbey, *Physical Review B* 26:5843 (1982).
- [20] J. Heinze, B. A. Frontana-Uribe, and S. Ludwigs, *Chemical Reviews* 110:4724 (2010).
- [21] J. L. Brédas and G. B. Street, *Accounts of Chemical Research* 18:309 (1985).
- [22] Y. Wei, C. C. Chan, J. Tian, G. W. Jang, and K. F. Hsueh, *Chemistry of Materials* 3:888 (1991).
- [23] R. H. J. Schmitz and K. Jüttner, *Electrochimica Acta* 44:1627 (1999).
- [24] J. F. Rubinson and Y. P. Kayinamura, *Chemical Society Reviews* 38:3339 (2009).

- [25] M. Lyons, in Electroactive Polymer Electrochemistry, Vol. 1 (M. Lyons, ed.), Plenum Press, New York, 1994.
- [26] J. Heinze, in Topics in Current Chemistry, Vol. 152 (E. Steckhan, ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [27] H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, and S. Fukuzumi, *Chemical Communications*:1921 (2000).
- [28] A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [29] A. Frydrychewicz and K. Jackowska, *Polish Journal of Chemistry* 78 (2004).
- [30] T. F. Otero, H. Grande, and J. Rodríguez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 394:211 (1995).
- [31] T. F. Otero, H.-J. r. Grande, and J. Rodríguez, *The Journal of Physical Chemistry B* 101:3688 (1997).
- [32] I. J. Suárez, T. F. Otero, and M. Márquez, *The Journal of Physical Chemistry B* 109:1723 (2005).
- [33] I. Riess, *Solid State Ionics* 136-137:1119 (2000).
- [34] H.-E. Tseng, T.-H. Jen, K.-Y. Peng, and S.-A. Chen, *Applied Physics Letters* 84:1456 (2004).
- [35] J. Roncali, *Chemical Reviews* 97:173 (1997).
- [36] J. Roncali, *Macromolecular Rapid Communications* 28:1761 (2007).
- [37] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, *Nat Photon* 6:153 (2012).
- [38] I. D. Parker, *Journal of Applied Physics* 75:1656 (1994).
- [39] T. M. Clarke and J. R. Durrant, *Chemical Reviews* 110:6736 (2010).
- [40] H. Zhou, L. Yang, and W. You, *Macromolecules* 45:607 (2012).
- [41] R. Giridharagopal and D. S. Ginger, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1:1160 (2010).
- [42] T. M. Brown, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, R. H. Friend, and F. Cacialli, *Synthetic Metals* 124:15 (2001).
- [43] C. W. Tang, *Applied Physics Letters* 48:183 (1986).
- [44] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* 270:1789 (1995).
- [45] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *Journal of Materials Research* 19:1924 (2004).
- [46] P. M. Beaujuge and J. M. J. Fréchet, *Journal of the American Chemical Society* 133:20009 (2011).
- [47] Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Nat Mater* 11:44 (2012).
- [48] A. Mishra and P. Bäuerle, *Angewandte Chemie International Edition* 51:2020 (2012).
- [49] J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. L. Miranda, S. Vazquez-Cordova, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-Garcia, and M. Ortiz-Gutierrez, *American Journal of Physics* 76:1130 (2008).
- [50] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Physical Review Letters* 56:930 (1986).
- [51] N. Jalili and K. Laxminarayana, *Mechatronics* 14:907 (2004).
- [52] D. Rugar and P. Hansma, *Physics Today*:23 (1990).

- [53] M. Raposo, Q. Ferreira, and P. A. Ribeiro, in Modern Research and Educational Topics in Microscopy (A. Méndez-Vilas and J. Díaz, eds.), FORMATEX, 2007.
- [54] A. Bogner, P. H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, *Micron* **38**:390 (2007).
- [55] K. D. Vernon-Parry, *III-Vs Review* **13**:40 (2000).
- [56] D. S. Ginley and J. D. Perkins, in Handbook of Transparent Conductors (D. S. Ginley, ed.), Springer, New York, 2010.
- [57] J. E. Medvedeva, in Transparent Electronics: From Synthesis to Applications (A. Facchetti and T. J. Marks, eds.), Wiley, 2010.
- [58] I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, and T. P. Nguyen, *Journal of Applied Physics* **89**:5442 (2001).
- [59] C. Liu, S. Xiao, X. Shu, Y. Li, L. Xu, T. Liu, Y. Yu, L. Zhang, H. Liu, and Y. Li, *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**:1065 (2012).
- [60] J. S. Kim, F. Cacialli, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, and W. J. Feast, *Synthetic Metals* **101**:111 (1999).
- [61] Y.-H. Liao, N. F. Scherer, and K. Rhodes, *The Journal of Physical Chemistry B* **105**:3282 (2001).
- [62] D. A. Rider, K. D. Harris, D. Wang, J. Bruce, M. D. Fleischauer, R. T. Tucker, M. J. Brett, and J. M. Buriak, *ACS Applied Materials & Interfaces* **1**:279 (2008).
- [63] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, and N. R. Armstrong, *Langmuir* **18**:450 (2001).
- [64] N. Winograd and S. W. Gaarenstroom, in Physical methods in modern chemical analysis, Vol. 2 (T. Kuwana, ed.), Academic Press, 1980.
- [65] N. H. Turner, *Analytical Chemistry* **58**:153R (1986).
- [66] B. D. Ratner and D. G. Castner, in Surface Analysis: The Principal Techniques (J. C. Vickerman and I. S. Gilmore, eds.), Wiley, 2009.
- [67] Z. Hu, J. Zhang, Z. Hao, and Y. Zhao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**:2763 (2011).
- [68] J. Weickert, H. Sun, C. Palumbiny, H. C. Hesse, and L. Schmidt-Mende, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**:2371 (2010).
- [69] B. Friedel, T. J. K. Brenner, C. R. McNeill, U. Steiner, and N. C. Greenham, *Organic Electronics* **12**:1736 (2011).
- [70] E. Voroshazi, B. Verreet, A. Buri, R. Müller, D. Di Nuzzo, and P. Heremans, *Organic Electronics* **12**:736 (2011).
- [71] G. Ho Jung, K.-G. Lim, T.-W. Lee, and J.-L. Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**:1146 (2011).
- [72] H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, and K. Kim, *Organic Electronics* **13**:959 (2012).
- [73] T. F. Otero, J. G. Martinez, K. Hosaka, and H. Okuzaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **657**:23 (2011).
- [74] S. Park, S. J. Tark, and D. Kim, *Current Applied Physics* **11**:1299 (2011).
- [75] E. Nasybulin, J. Feinstein, M. Cox, I. Kymissis, and K. Levon, *Polymer* **52**:3627 (2012).
- [76] E. Nasybulin, S. Wei, M. Cox, I. Kymissis, and K. Levon, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**:4307 (2011).

- [77] K. Zeng, F. Zhu, J. Hu, L. Shen, K. Zhang, and H. Gong, *Thin Solid Films* **443**:60 (2003).
- [78] <http://www.biancogianfranco.com/Agg%20Area%20UK/Rolling%20gear%20tester%20and%20other%20checking%20equipment/The%20measuring%20of%20the%20hardness.pdf>, 13/12/2012.
- [79] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, *Review of Scientific Instruments* **78**:013705 (2007).
- [80] A. Herrera-Gomez, A. Hegedus, and P. L. Meissner, *Applied Physics Letters* **81**:1014 (2002).
- [81] M. A. Vorotyntsev, V. A. Zinivyeva, and D. V. Konev, in *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications* (S. Cosnier and A. Karyakin, eds.), WILEY-VCH, 2010.
- [82] J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, and B. Geschke, *The Journal of Physical Chemistry B* **111**:989 (2007).
- [83] M. Łapkowski and A. Proń, *Synthetic Metals* **110**:79 (2000).
- [84] H. Randriamahazaka, V. Noël, and C. Chevrot, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **472**:103 (1999).
- [85] A. I. Melato, A. S. Viana, and L. M. Abrantes, *Electrochimica Acta* **54**:590 (2008).
- [86] X. Chen and O. Inganäs, *The Journal of Physical Chemistry* **100**:15202 (1996).
- [87] A. Misra, P. Kumar, R. Srivastava, S. K. Dhawan, M. N. Kamalasanan, and S. Chandra, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **43** (2005).
- [88] H. J. Ahonen, J. Lukkari, and J. Kankare, *Macromolecules* **33**:6787 (2000).
- [89] J. M. Pringle, V. Armel, and D. R. MacFarlane, *Chemical Communications* **46**:5367 (2010).
- [90] P. H. Aubert, L. Groenendaal, F. Louwet, L. Lutsen, D. Vanderzande, and G. Zotti, *Synthetic Metals* **126**:193 (2002).
- [91] D. Wakizaka, T. Fushimi, H. Ohkita, and S. Ito, *Polymer* **45**:8561 (2004).
- [92] S. Ghosh and O. Inganäs, *Synthetic Metals* **101**:413 (1999).
- [93] J. P. Lock, J. L. Lutkenhaus, N. S. Zacharia, S. G. Im, P. T. Hammond, and K. K. Gleason, *Synthetic Metals* **157**:894 (2007).
- [94] C. D. Paulse and P. G. Pickup, *The Journal of Physical Chemistry* **92**:7002 (1988).
- [95] D.-H. Han, J.-W. Kim, and S.-M. Park, *The Journal of Physical Chemistry B* **110**:14874 (2006).
- [96] J.-F. Salinas, J.-L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. Rodríguez, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, R. Santillan, and N. Farfán, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**:595 (2010).
- [97] R. F. Service, *Science* **332**:293 (2011).
- [98] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, 08/12/2012.
- [99] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Advanced Functional Materials* **15**:1617 (2005).
- [100] E. Nasybulin, M. Cox, I. Kymissis, and K. Levon, *Synthetic Metals* **162**:10 (2012).
- [101] V. Djara and J. C. Bernède, *Thin Solid Films* **493**:273 (2005).
- [102] Y.-M. Xiao, J.-Y. Lin, J.-H. Wu, S.-Y. Tai, and G.-T. Yue, *Electrochimica Acta* **83**:221 (2012).