



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

**“SÍNTESIS DE ESTRUCTURAS SUBMICROMÉTRICAS DE ÓXIDO DE CINC
PARA OPTIMIZAR EL TRANSPORTE DE CARGA EN CELDAS SOLARES
ORGÁNICAS”**

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

PRESENTA:

FIS. GERMÁN SOTO PÉREZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DRA. ELENA GOLOVATAYA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

DRA. LARISSA ALEXANDROVA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

México, D.F. Enero, 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

- Dr. José Ocotlán Flores Flores
- Dr. Edgar Álvarez Zauco
- Dr. Enrique Camarillo García
- Dr. Omar G. Morales Saavedra
- Dra. María del Pilar Carreón Castro

LUGAR DE REALIZACIÓN DEL PROYECTO:

Laboratorio del grupo de materiales y nanotecnología y laboratorio de óptica no lineal, ambos en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), Universidad Nacional Autónoma de México.

Tutor Principal: _____
Dr. José Ocotlán Flores Flores

Sustentante: _____
Fis. Germán Soto Pérez

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, desearía agradecer a las personas que me incentivaron a tomar el camino que me ha llevado hasta aquí, al profesor Enrique Sánchez Gómez, quien me mostró la belleza de la física y al Dr. José Chávez Carvayar, quien me introdujo al mundo de la ciencia de materiales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero brindado para la realización de éste proyecto. Así también, a mi querida alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por haberme dotado de los conocimientos y la infraestructura necesaria para mi desarrollo personal y profesional, el cual plasmo en este documento.

A mi comité tutor, por todo su apoyo, excelente dirección, paciencia y conocimientos compartidos. Así como a mi jurado, por la invaluable revisión y retroalimentación de mi trabajo.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM y al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), por el financiamiento del proyecto: “*Caracterización eléctrica, espectroscópica y de óptica no lineal de nuevos compuestos orgánicos y metal-orgánicos para aplicaciones en dispositivos electro-luminiscentes y fotovoltaicos (OLEDs y OPVs)*” con número de proyecto: **IG100713** a cargo del Dr. Omar G. Morales Saavedra, quien creyó en mí y me apoyo con literatura, reactivos e insumos indispensables para el desarrollo de éste proyecto.

Al Dr. José Luis Maldonado y al Dr. Enrique Pérez, del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por todo su apoyo y sus conocimientos en el ensamble y caracterización del dispositivo final. Así como a la M. en C. Adriana Tejeda, al Dr. Omar Novelo, al Dr. Josué Romero, al Dr. Gerardo Cabañas, al Dr. Daniel Bahena y al Dr. Guadalupe Bañuelos, por su apoyo en las caracterizaciones de: DRX, SEM y AFM.

Finalmente me gustaría expresar mi gratitud a todos mis amigos, tanto del Posgrado de Materiales como a los de toda la vida, por ser el apoyo científico y humano indispensable para la realización de éste proyecto.

DEDICATORIAS

Aunque hubieran merecido algo mejor, aun así, con todas las imperfecciones de éste trabajo, lo dedico:

A mis padres y a mi hermana, por ser la razón de lo que soy, de estar donde estoy... Por ser todas mis razones.

A Rosa María, porque su apoyo y cariño se han traducido en pilares y motores fundamentales en estas coordenadas de mi vida.

A mi País, a la humanidad y a la esperanza de que la precariedad de circunstancias que vivimos actualmente, encuentren pronta solución. Que la ciencia contribuya iluminándonos a las generaciones venideras para un uso verdaderamente responsable y progresista del conocimiento.

“Fe en mis ideales, esperanza de cumplirlos, por amor a la humanidad”

ÍNDICE

<i>Resumen</i>	- 5 -
<i>Tabla de abreviaturas</i>	- 6 -
<i>Capítulo 1 INTRODUCCIÓN</i>	- 7 -
<i>Capítulo 2 FUNDAMENTOS</i>	- 13 -
2.1 <i>Funcionamiento y caracterización de una Celda Solar Orgánica (OPV)</i> . -	14 -
2.2 <i>Componentes de una OPV</i>	- 21 -
2.2.1 <i>Capa activa</i>	- 21 -
2.2.2 <i>Capas de transferencia</i>	- 23 -
2.2.3 <i>Electrodos</i>	- 25 -
2.3 <i>Justificación, hipótesis y objetivos</i>	- 11 -
<i>Capítulo 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</i>	- 26 -
3.1 <i>Síntesis de la capa de transferencia electrónica</i>	- 27 -
3.1.1 <i>Síntesis de película de ZnO</i>	- 27 -
3.1.2 <i>Síntesis de alambres submicrométricos de ZnO</i>	- 29 -
3.2 <i>Ensamble de OPV</i>	- 31 -
3.3 <i>Técnicas de caracterización</i>	- 33 -
<i>Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	- 34 -
4.1 <i>Película de óxido de cinc (ZnO)</i>	- 35 -
4.2 <i>Estructuras submicrométricas de óxido de cinc</i>	- 38 -
4.3 <i>Comparativo de absorbancia entre estructuras de ZnO</i>	- 46 -
4.4 <i>Obtención de curva J – V</i>	- 49 -
<i>Capítulo 5 CONCLUSIONES</i>	- 55 -
5.1 <i>Perspectivas y consideraciones adicionales</i>	- 57 -
<i>Anexos</i>	- 59 -
<i>Anexo 1 – Fichas de datos de difracción</i>	- 60 -
<i>Anexo 2 – Cálculo de factor de estructura</i>	- 63 -
<i>Referencias y bibliografía</i>	- 66 -

Resumen

La generación de energía, en forma limpia y sustentable, representa actualmente uno de los mayores retos para la sociedad. Dentro de ésta iniciativa, la energía solar ha propiciado un amplio estudio en el diseño, desarrollo y optimización de dispositivos fotovoltaicos. Recientemente, la tecnología orgánica ha tenido un gran auge debido a los bajos costos de manufactura, bajo consumo y amplia gama de materias primas y su alta aplicabilidad a tecnologías flexibles. En éste trabajo, se presenta la metodología de crecimiento de estructuras de óxido de cinc (ZnO) para su aplicación dentro de celdas solares orgánicas (OPVs) así como su incorporación en el ensamble de dichas celdas y su posterior caracterización eléctrica. Las celdas fueron fabricadas con una arquitectura invertida para mayor estabilidad en condiciones ambientales, utilizando el diseño estándar de capa activa como “*bulk heterojunction*” (BHJ).

Para el caso del ZnO, se realizaron análisis de textura mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), estructurales mediante difracción de rayos X (DRX), de morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y propiedades ópticas a través de la absorbancia mediante espectroscopía Uv-Vis. Una vez fabricada la celda, se analizó su foto respuesta, bajo condiciones de iluminación estándar AM 1.5, mediante la obtención de las curvas $J - V$ y se obtuvo el espectro de absorción mediante Uv-Vis, para garantizar la radiación correcta sobre la capa activa.

Tabla de abreviaturas

- OPV – Organic photovoltaics
- HOMO – Máximo orbital molecular ocupado (Highest occupied molecular orbital)
- LUMO – Mínimo orbital molecular sin ocupación (Lowest unoccupied molecular orbital)
- BHJ – Hetero-uni3n de bulto (Bulkheterojunction)
- P3HT – Poli (3-hexiltiofeno)
- PCBM – Fenilo - C61- 3cido but3rico metil ester
- PEDOT – Poli (3,4-etilendioxitiofeno)
- PSS – Poliestirensulfonato
- ZnO – 3xido de cinc
- Ag – Plata
- ITO – 3xido de indio dopado con esta3o (Indium tin oxide)
- HCP – Estructura hexagonal compacta
- HMT – Hexametilentetramina (C₆H₁₂N₄)
- DRX – Difracci3n de Rayos X
- AFM – Microscop3a de fuerza at3mica (Atomic Force Microscopy)
- SEM – Microscop3a electr3nica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
- FF – Factor de llenado (Fill Factor)

Capítulo 1

Introducción

La energía global, es sin duda uno de los temas más importantes, que la sociedad en general y más específicamente la comunidad científica, deberá solventar con la finalidad de mantener el nivel de vida que actualmente demandamos. Se calcula, que en el 2004, el consumo mundial de energía, fue de aproximadamente 14.5 Tw¹ [29] y con una población en constante crecimiento, esta cifra está destinada a aumentar con el paso del tiempo.

Actualmente, el funcionamiento energético de nuestra sociedad, está basado primordialmente en combustibles fósiles, los cuales, son limitados e inherentemente, dan pie a la emisión de cantidades proporcionales de CO₂, uno de los principales gases de efecto invernadero. Con este reto energético y climático a las puertas, se ha comenzado a investigar la viabilidad de nuevas formas de obtención de energía, que sean más amigables al ambiente y en las cuales, se aprovechen correctamente los recursos a nuestro alcance.

Dentro de las principales tecnologías para obtención de energía de forma renovable, se tienen la eólica, geotérmica, mareomotriz y solar, de las cuales, esta última resulta una de las más prometedoras, debido a la radiación solar incidente sobre la superficie terrestre². En la figura I-1, podemos ver que la conversión de radiación solar en energía eléctrica, es la más directa, conservando la correspondiente eficiencia del proceso y del dispositivo prácticamente de forma íntegra.

¹ Terawatt = 10¹² watts

² Se calculan aproximadamente 165,000 Tw irradiados a diario sobre la superficie de la Tierra [29].

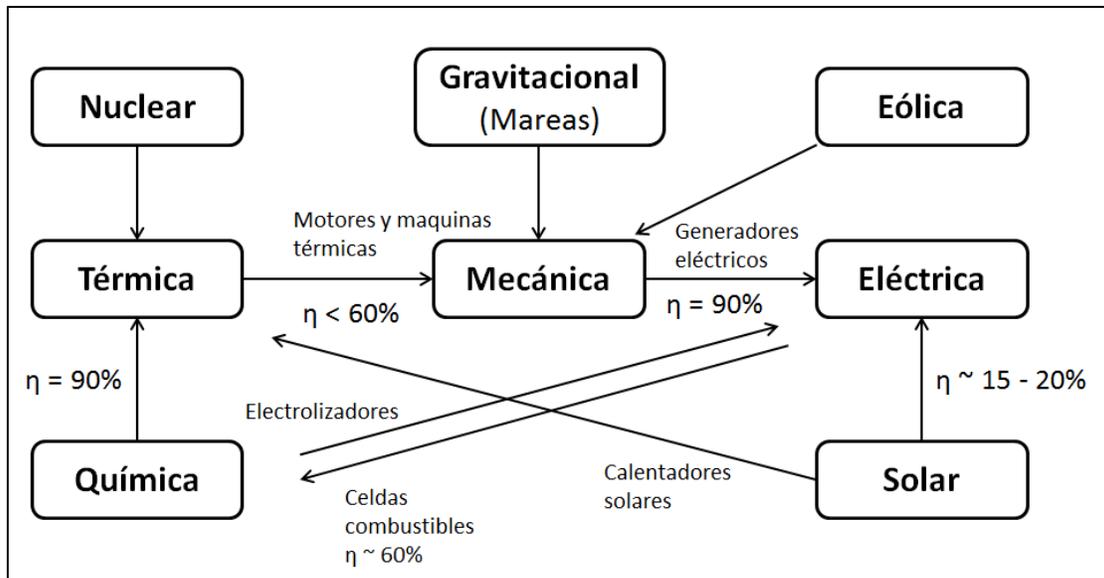


Figura I-1. Esquema de conversión de energía de distintos recursos [56].

El estudio del fenómeno fotovoltaico, se remonta al año de 1839 cuando Edmund Becquerel observó que al irradiar con luz un dispositivo de electrodos de platino inmersos en una disolución ácida con cloruro de plata, aumentaba la generación de corriente eléctrica, descubriendo así, el efecto fotoeléctrico y desarrollando la primera celda fotovoltaica. Posteriormente, en el año de 1887 Heinrich Hertz, dio las primeras bases del efecto fotoeléctrico al observar que un objeto cargado pierde carga más rápidamente al ser iluminado por luz ultravioleta, esto ayudó a que Albert Einstein en el año de 1905, sentara las bases teóricas del efecto fotoeléctrico. Así, en la década de los 50, los laboratorios Bell, desarrollaron la primera celda fotovoltaica basada en silicio con una eficiencia del 6%.

A partir de dichos avances, la tecnología fotovoltaica comenzó a ser estudiada y desarrollada con mayor detenimiento, pasando a lo largo de este tiempo por tres generaciones:

- 1º generación – Tecnología basada en silicio cristalino
 - Esta generación, tiene buen desempeño y alta estabilidad, sin embargo son rígidas, costosas, y requieren de una gran cantidad de materia prima, así como, mucha energía en su proceso de producción.

- 2° generación – Tecnología basada en silicio amorfo (películas delgadas)
 - Estas celdas son flexible, de menor costo y energía de producción, sin embargo pese a tener un menor uso de materia prima, esta es escasa y tiene baja estabilidad.

- 3° generación – Tecnología basada en diversos materiales fotosensibles con potenciales aplicaciones fotovoltaicas.
 - Es la generación actual de dispositivos fotovoltaicos que se están desarrollando, se basa en una amplia variedad de materias primas, entre las que destacan polímeros conductores, fases alotrópicas de carbono y nanoestructuras de semiconductores inorgánicos, en formas de películas delgadas, flexibles, fácilmente procesables y con una fabricación potencialmente escalable a nivel industrial.

Dentro de esta última generación se encuentran diversos tipos de celdas, basadas tanto en materiales orgánicos como inorgánicos y compositos de ambos, en particular, se encuentran las celdas solares orgánicas, comúnmente conocidas en la literatura como OPV por sus siglas en inglés: *Organic Photovoltaics*. Éste tipo de celdas están constituidas, fundamentalmente, de dos materiales orgánicos, uno donador y otro aceptor de electrones, los cuales se encuentran interpenetrados entre sí con la finalidad de permitir la transferencia de carga a través de las estructuras formadas. Dicho tema, que atañe a este trabajo, será desarrollado a lo largo de este documento.

Finalmente, respecto al panorama actual, es importante resaltar que pese a que la tecnología fotovoltaica, ha existido desde la década de los 50, su evolución ha dado pie a las diversas generaciones antes descritas, en función de las exigencias del contexto social y tecnológico, esto ha producido que los desarrollos y su innovación lleguen a su punto máximo, o bien, se estancuen al concentrar la investigación en nuevos dispositivos y la superación de sus antecesores. Actualmente los paneles solares basados en silicio son los dispositivos fotovoltaicos líderes en el suministro de energía solar, al dominar los rubros de eficiencia, con valores de entre 15 – 20 % y estabilidad o tiempo de vida útil de aproximadamente 30

años, sin embargo, su poca contribución como fuente de energía alternativa (en comparación a las fuentes fósiles), se ha debido a su poca viabilidad para aplicarse en grandes áreas. En contraste, la tecnología de celdas orgánicas ofrece una solución a dicho problema de *escalabilidad* al poderse aplicar en áreas grandes y en sustratos flexibles; además, de producirse a bajo costo. Por tal motivo, los esfuerzos de la comunidad científica se enfocan en aumentar la eficiencia y estabilidad en condiciones ambientales de las OPVs, para darle a ésta tecnología mayor competitividad comercial.

1.1 Justificación, hipótesis y objetivos

La obtención de energía a partir de fuentes renovables, es un campo que se ha venido estudiando de forma activa en los últimos años, que a la par, ha sido incentivado tanto por los avances tecnológicos en el área de la ciencia de materiales y la nanotecnología, así como por las técnicas y equipos sofisticados de caracterización de los que disponemos actualmente.

Por estas razones, y con la finalidad de convertir ésta tecnología solar en una realidad cotidiana, se estudian materiales novedosos, cuya obtención y procesamiento resulten ambientalmente amigables, industrialmente escalables y económicamente viables.

El estudio de estos procesos y dispositivos fotovoltaicos requiere de un trabajo de investigación multidisciplinario que contemple el entendimiento de los distintos componentes de una OPV, así como, su síntesis y caracterización, con la finalidad de mejorarlos.

En éste contexto, y de acuerdo a los conceptos que se irán desarrollando a lo largo de este trabajo, se sabe que la bulkheterojunction (BHJ) significa un gran avance para la generación y separación de carga en la capa activa de la celda, debido a su disposición estadística de uniones **n-p** a lo largo de la matriz. Entonces, basados en esta idea, se contempla estudiar un efecto similar en la parte de transporte de carga de una OPV, por lo que, el objetivo principal de éste trabajo, es probar el desempeño de alambres submicrométricos de ZnO crecidos en la capa de transferencia electrónica de una OPV de

arquitectura invertida (ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag), tal como la esquematizada en la figura I-2, y compararlo con el desempeño de una película de ZnO con partículas de geometría esférica.

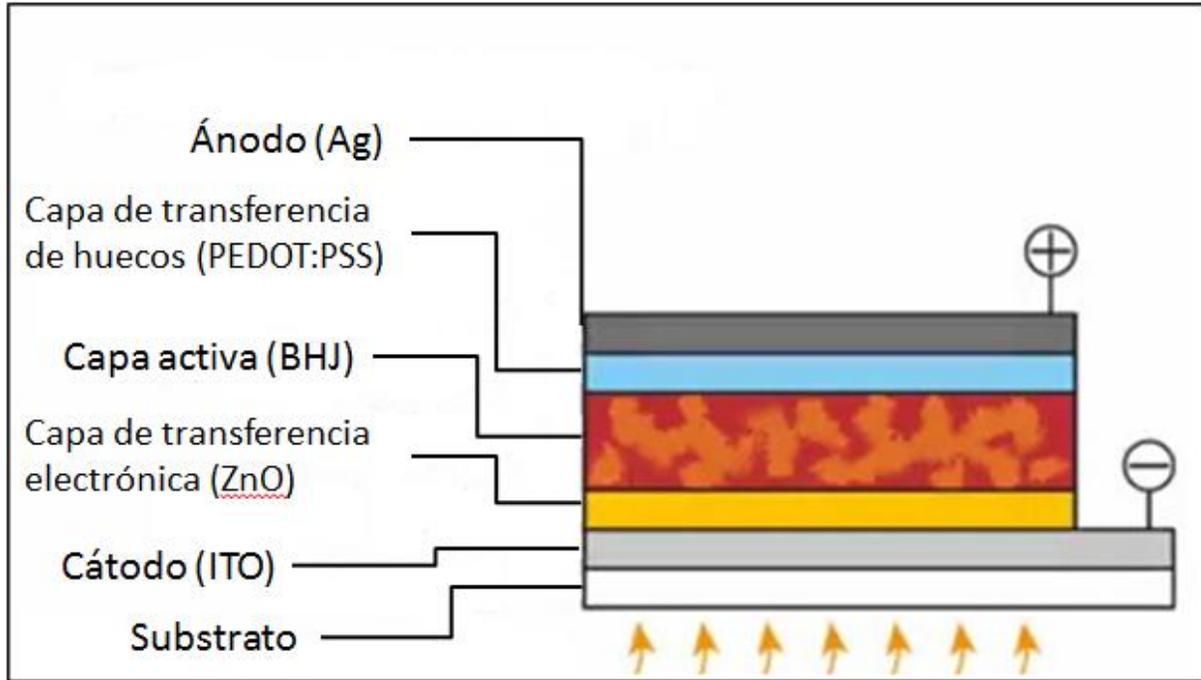


Figura I-2. Esquema de una OPV de arquitectura invertida.

Este tipo de arquitectura, en la cual la recolección de carga se invierte respecto de una arquitectura normal (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al), utiliza electrodos de distinta función de trabajo, en particular, una mayor función de trabajo en el ánodo (para recolección de huecos) de forma que resulta en una celda más estable en condiciones ambientales (en comparación de la arquitectura normal) evitando así el uso de atmosfera inerte o vacío; tanto a lo largo del procesamiento de la celda, como de su caracterización.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1 Funcionamiento y caracterización de una Celda Solar Orgánica (OPV)

Cualquier tecnología fotovoltaica tiene como propósito la conversión de energía solar en energía eléctrica; esto se lleva a cabo mediante la interacción entre las partículas de luz provenientes del Sol o de cualquier fuente de radiación, los fotones, y los materiales de los cuales está constituido dicho dispositivo fotovoltaico, principalmente semiconductores. Sin embargo, es importante puntualizar, que no toda la radiación proveniente del Sol es apta para su uso, no por lo menos a nivel de la superficie terrestre, debido a que parte de las longitudes de onda, son filtradas por la atmosfera de la Tierra, por lo que el espectro solar utilizado en dispositivos fotovoltaicos está acotado de acuerdo a la figura II-1.

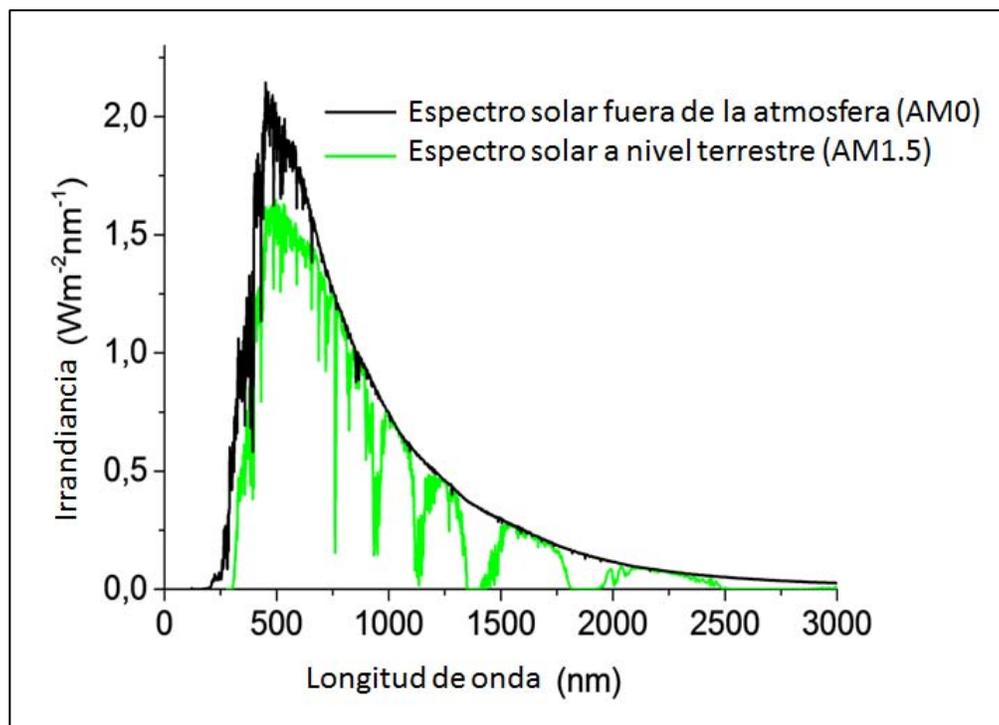


Figura II-1. Comparativo entre espectro solar atmosférico y a nivel terrestre.

En el caso de las OPVs, la absorción de un fotón se da en el semiconductor orgánico, el cual es un polímero conductor, lo que promueve en el material la excitación de electrones de un nivel de energía menor a otro superior, esto es, desde el llamado *highest occupied molecular orbital* (HOMO) al *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO), dicho

mecanismo es análogo a excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción en un semiconductor inorgánico. Esta promoción del electrón de una zona energética a otra, en el polímero conductor, da lugar a la creación de una partícula llamada excitón, la cual, es un par hueco-electrón unidos mediante fuerzas coulombianas de entre 0.1 a 1.4 eV [25]. Sin embargo, pese a la fuerte atracción coulombiana generada entre el par hueco-electrón, el exciton tiene un tiempo de vida limitado, por lo que la distancia que puede recorrer en el material, antes de colapsar y recombinarse, es de entre 10 – 20 nm; es por ésta razón que la capa activa de la celda, es una unión **n-p**, formada por una mezcla de un semiconductor orgánico con un material aceptor de electrones, principalmente compuestos alótopos de carbón.

Esta mezcla, denominada en la literatura como *Bulkheterojunction* (BHJ), propicia una distribución uniforme y estadísticamente conveniente para que en no más de 5-10 nm, el excitón encuentre una interfase entre el material donador (semiconductor orgánico) y el material aceptor (alótropo de carbón). Es justamente en ésta interfase entre ambos compuestos, donde la disociación del par hueco-electrón se da, tal como se esquematiza en la figura II-2:

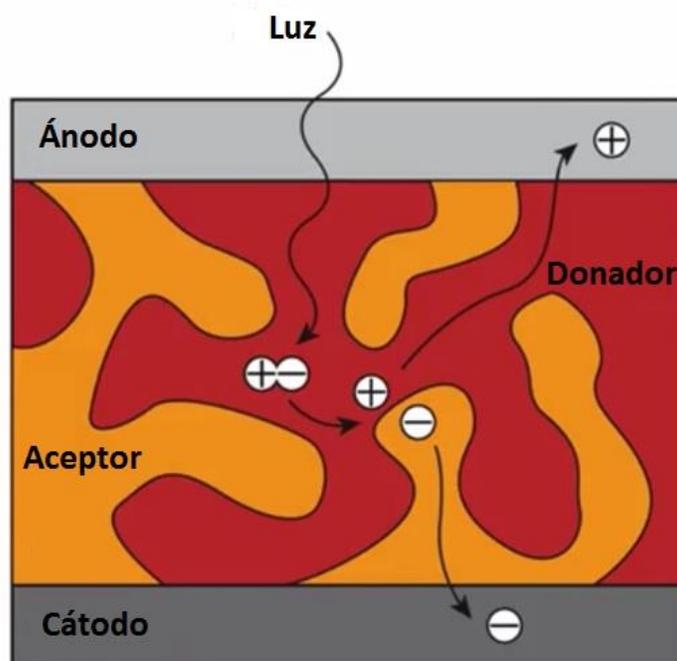


Figura II-2. Esquema de la mezcla de la capa activa (BHJ) y del proceso de generación de exciton en el donador, desplazamiento y posterior disociación de cargas en la interfase donador/aceptor.

Dicha separación de cargas, se debe a diferencias entre los valores de HOMO y LUMO de cada uno de los materiales, propiciando así un proceso energéticamente favorable, tal como se esquematiza en la figura II-3.

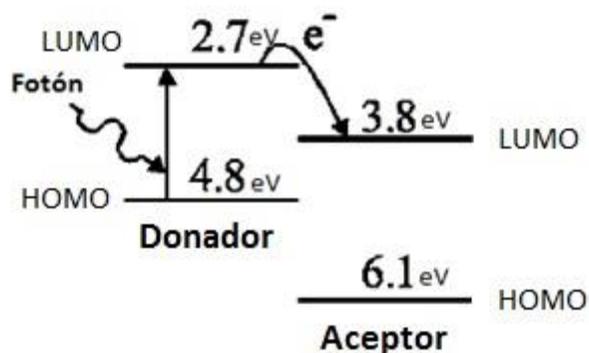


Figura II-3. Esquema energético de la interfase donador-aceptor [22].

Una vez separadas ambas cargas, el electrón viaja a través del aceptor, pasando por la capa de transferencia electrónica hacia el cátodo (que químicamente se reduce) y los huecos viajan a través del donador y la capa de transferencia de huecos hacia el ánodo (que químicamente se oxida).

Se puede observar el funcionamiento general en la figura II-4.

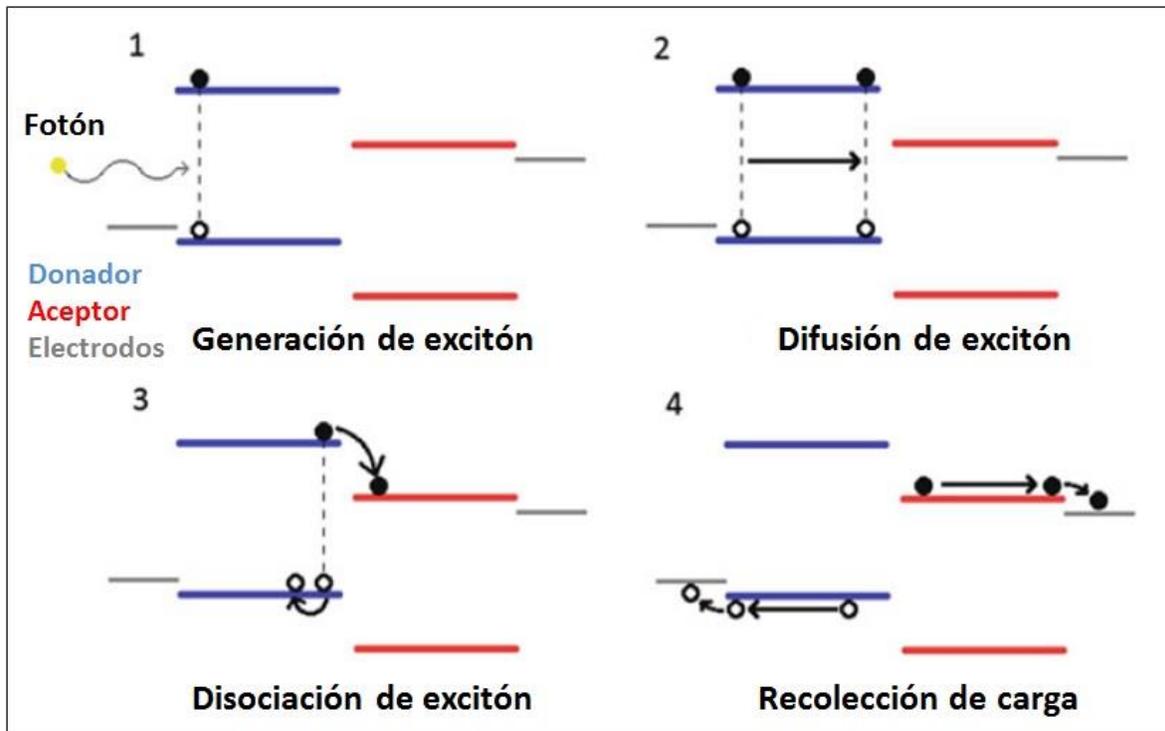


Figura II-4. Esquema de funcionamiento general de una celda.

Cabe resaltar que dentro del funcionamiento del sistema OPV, adicional a la correspondencia energética entre los diferentes componentes de la celda, existen dos principales flujos que impulsan el traslado de huecos y electrones al ánodo y al cátodo respectivamente, estos son los flujos de arrastre y difusión.

El flujo de arrastre se refiere al acarreo de cargas debido al campo eléctrico generado dentro de la celda, dicho flujo también está relacionado con la elección de materiales de los electrodos y sus funciones de trabajo³ y es el responsable de impulsar las cargas a su correspondiente electrodo, los huecos viajan del polo positivo al negativo y los electrones en dirección opuesta, de polo negativo a positivo, dándose como resultado, una corriente.

Por otro lado, el flujo de difusión, corresponde a la redistribución de las cargas, desde sitios con alta concentración hasta sitios de menor concentración de cargas, es decir, conforme el par hueco-electrón es generado y posteriormente disociado en la BHJ, la concentración de

³Para mayor referencia respecto a las magnitudes entre funciones de trabajo de los electrodos ir a la sección: 2.2.3 *Electrodos*

electrones y huecos es comúnmente mayor en la interfase donador/aceptor, por lo que las cargas, comenzaran a difundirse a lo largo del material redistribuyéndose a áreas de menor concentración.

Las celdas solares, son analizadas experimental y cuantitativamente como un diodo, ya que, en general, una celda está compuesta por una unión semiconductor tipo **n-p**, por lo que teóricamente se puede representar por el circuito equivalente de la figura II-5.

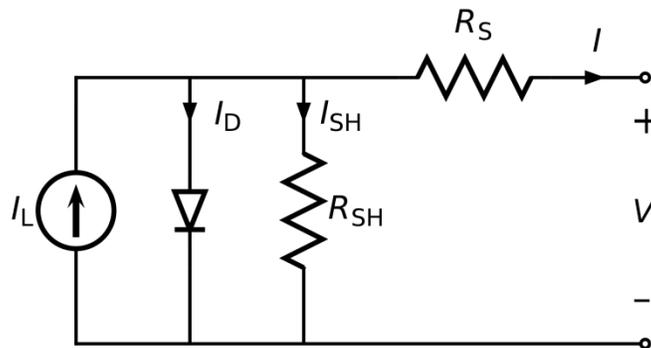


Figura II-5. Circuito equivalente de una celda solar.

En dicho circuito, I_L representa la fotocorriente, es decir, la corriente generada por el dispositivo, gracias a su interacción con los fotones presentes en la radiación solar. Sin embargo, en dicho sistema, como cualquier sistema real, se presentan pequeñas pérdidas de corriente, tanto por el diodo correspondiente a la unión **n-p** (I_D), como por las corrientes de derivación (I_{sh}) relacionadas con las resistencias parásitas (R_{sh}) dentro del dispositivo. Por lo tanto, la corriente total en el dispositivo está dada por:

$$I = I_L - (I_D + I_{sh}) \quad (1)$$

Adicionalmente, la celda cuenta con una resistencia (R_s) inherente del dispositivo, ésta representa la resistencia interna al flujo de corriente y depende tanto de impurezas como del contacto en la unión **n-p**. Por lo tanto, considerando estos elementos, obtenemos que la descripción teórica de una celda solar, está dada por la ecuación (2):

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV_{oc}}{kT}} - 1 \right) - \frac{V_{oc}}{R_{sh}} \quad (2)$$

Donde I_0 es la corriente de la unión en oscuro, representada por los términos I_D e I_{sh} , q la carga del electrón, k la constante de Boltzmann y V_{oc} el voltaje de circuito abierto.

Ésta respuesta es generalmente medida por la densidad de corriente J [mA/cm^2] en función de un voltaje V [V] suministrado. El uso de la densidad de corriente (J) en la caracterización, se debe a la concordancia de unidades con el espectro solar a nivel terrestre, estandarizado a una irradiancia⁴ solar de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (espectro estándar AM 1.5), lo que da reproducibilidad a la simulación solar, a la potencia de entrada y a la evaluación de las celdas, pudiendo así, comparar los resultados obtenidos en éste trabajo, con los reportados en la literatura. Sin embargo, pese a la tendencia exponencial de las curvas, a lo largo de cualquier intervalo de medición seleccionado, resulta de vital importancia, medir y cuantificar valores cercanos al origen, tales como la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), voltaje máximo (V_{max}) y la densidad de corriente máxima (J_{max}) dichos valores se identifican en la curva $J - V$ típica esquematizada en la figura II-6.

⁴ Potencia incidente por unidad de área.

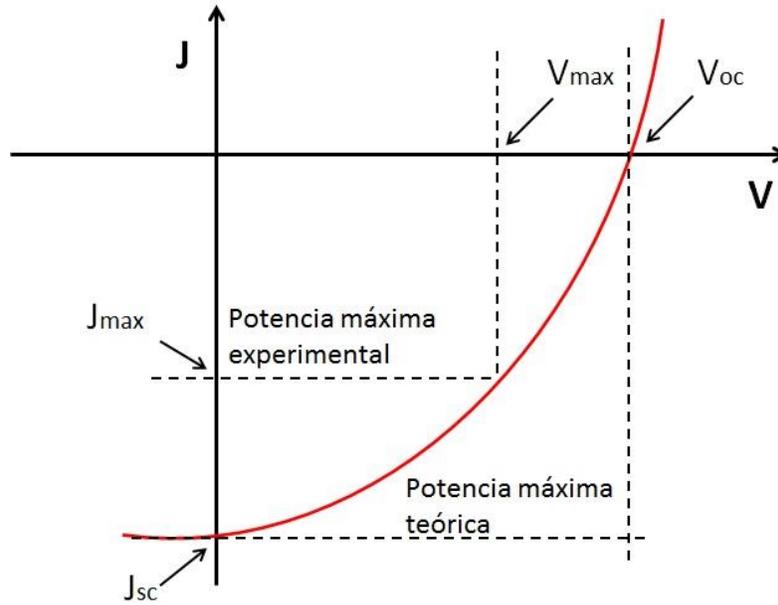


Figura II-6. Curva típica J – V de una celda solar.

Estos valores obtenidos de forma experimental, sirven para calcular la eficiencia del dispositivo con ayuda de las siguientes ecuaciones para el cálculo de eficiencia y de factor de llenado (FF)⁵ [9, 25].

$$FF = \frac{V_{\max} \cdot J_{\max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (3)$$

$$\eta = FF \left(\frac{V_{oc} \cdot J_{sc}}{P_{in}} \right) \quad (4)$$

⁵ El factor de llenado (Fill Factor), se refiere a la proporción de ocupación de la “potencia máxima experimental” en la “potencia máxima teórica”, nos dice que tan “cuadrada” es nuestra curva J – V obtenida. Por lo tanto, esta proporción, nos describe que tan próxima está a parecerse la curva experimental a la curva ideal (“potencia máxima teórica”) la cual, en teoría sería una curva cuadrada de FF = 1.

2.2 Componentes de una OPV

2.2.1 Capa activa

Tras el descubrimiento de los polímeros conductores en la década de los 70⁶, la investigación de estos materiales derivó en el desarrollo de semiconductores orgánicos tales como: Poli (3,4-etilendioxitiofeno), Poliisotianafteno, pirroles y poli (3-hexiltiofeno), entre muchos otros.

Actualmente, el polímero más estudiado y aplicado en la tecnología fotovoltaica es el poli (3-hexiltiofeno) (P3HT), que es un compuesto heterocíclico de fórmula $C_{10}H_{14}S$, esquematizado en la figura II-7.

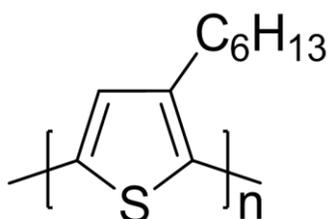


Figura II-7. Representación del monómero de P3HT.

En general, la conductividad eléctrica de estos polímeros se basa en una estructura conjugada, donde los átomos de carbón en la estructura del polímero, generan fuertes enlaces sigma (σ) mediante hibridaciones sp^2 , mientras que los orbitales pi (π), los cuales son perpendiculares al plano de la molécula y generan enlaces menos fuertes, donde los electrones se encuentran deslocalizados, debido a la alternancia entre enlaces dobles y sencillos en las moléculas de acuerdo a la siguiente figura:

⁶Descubridores: Shirakawa, Hegger y McMardid.

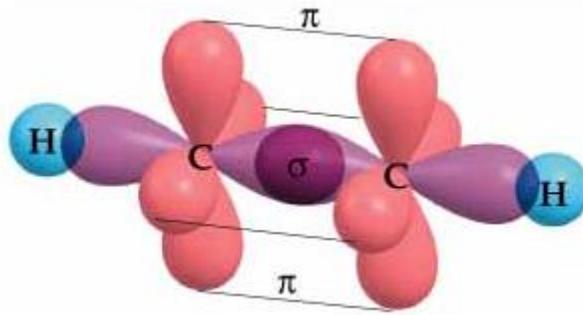


Figura II-8. Representación de una molécula con hibridación sp^2 .

Este tipo de polímeros representan la parte donadora de electrones o semiconductor tipo p del dispositivo. Este carácter donador, se debe a su capacidad de absorción electromagnética, la cual depende del coeficiente de absorción del material, en función de la longitud de onda. Esto puede formularse matemáticamente, con base en la *densidad del flujo de fotones*⁷ $\Phi(x, \lambda)$, este valor decrece exponencialmente con la distancia que la radiación debe viajar a lo largo del material:

$$\Phi(x, \lambda) = \Phi_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda)x}$$

Donde Φ_0 es la *densidad del flujo de fotones* incidente, y $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción.

Por otro lado, para el correcto funcionamiento del dispositivo eléctrico, se requiere de la contraparte aceptora de electrones, el semiconductor tipo n. En el caso de las OPVs se encontró como alternativa al fullereno, que es un compuesto alótopo del carbón con 60 átomos de carbón simétricamente acomodados en una geometría esférica y que es electrofilico. Con base en el esquema de la figura II-2 y con el propósito de generar la BHJ adecuadamente, es importante señalar que el fullereno por sí solo presenta una solubilidad limitada en la mayoría de los disolventes orgánicos, motivo por el cual suele ser funcionalizado, algunos ejemplos se muestran en la figura II-9:

⁷ La densidad del flujo de fotones se define como el número de fotones por unidad de área, por unidad de tiempo y por unidad de longitud de onda.

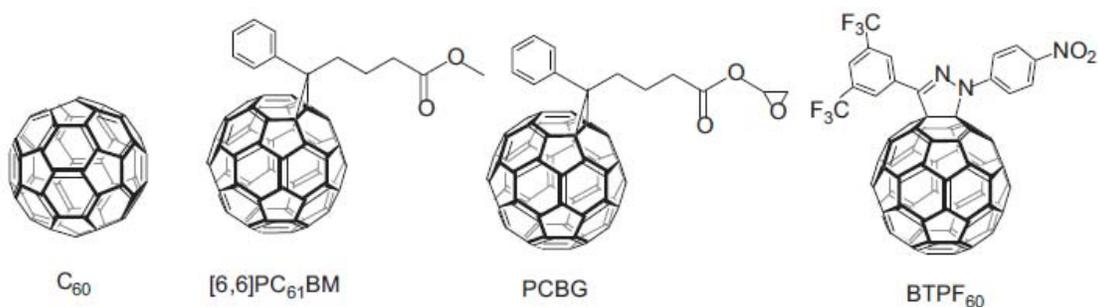


Figura II-9. Fullerenos y algunas de sus funcionalizaciones.

De los ejemplos esquematizados en la figura II-9, el más utilizado en las OPVs es el fenilo-C₆₁-ácido butírico metil ester (PCBM), ya que sus valores de HOMO y LUMO se complementan adecuadamente con los niveles energéticos del P3HT, de tal forma que se promueve la separación de carga del excitón en la interfase donador/aceptor o unión **n-p**.

Haciendo más soluble al fullereno, se consigue que la mezcla con el P3HT sea menos complicada de hacer. En el caso particular del sistema P3HT y PCBM, de acuerdo a la literatura, una relación [1:1] ha mostrado los mejores resultados para obtener una correcta separación y movilidad de carga [24]. Es importante mencionar, que en general para otras mezclas, esta relación dependerá del tipo de material a utilizarse, puesto que cada material bajo estudio, ya sea donador o aceptor, tiene propiedades distintas, las cuales se ven mejoradas en la mezcla a distintas concentraciones. Para el caso de la mezcla (P3HT:PCBM) se tiene una movilidad de carga (tanto de huecos como de electrones) del orden de $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [25, 28]. Es importante señalar que debido a la limitada movilidad de las cargas en la capa activa se requiere que esta sea delgada, de entre 100 y 250 nm [27].

2.2.2 Capas de transferencia

Una vez que las cargas se han separado en la capa activa y viajan cada una a su respectivo electrodo, es necesario que la barrera de potencial en la interfase “capa activa/electrodo” sea minimizada, esto tiene como objetivo, optimizar el transporte de carga de una zona de la celda a otra. Dicha minimización, se puede lograr, eligiendo materiales específicos para

utilizarlos como electrodos cuyos valores energéticos, coincidan con aquellos valores de los componentes de la capa activa.

Sin embargo, una forma óptima de contribuir con ésta alineación energética entre capa activa y electrodos, es mediante el uso de capas intermedias en la interfase “capa activa/electrodo” de modo que, se genere un “*camino*” más directo para el transporte de carga. Estas capas intermedias, se conocen como capas de transferencia y por lo regular, están constituidas de materiales semiconductores.

Es importante precisar que las capas de transferencia, al igual que los electrodos, requieren de propiedades específicas dependiendo del tipo de carga que van a transportar (hueco o electrón). En particular las OPVs de arquitectura invertida, con capa activa a base de P3HT:PCBM, utilizan regularmente como capa de transferencia de huecos, una mezcla en medio acuoso de dos polímeros, Poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y poliestirensulfonato (PSS). Dicha mezcla (PEDOT:PSS) es un polímero orgánico comúnmente utilizado como conductor transparente, ambos polímeros mezclados forman una sal macromolecular, donde el PSS es reducido, convirtiéndose en un anión, y el PEDOT es oxidado, convirtiéndose en un catión. Como en éste caso se requiere que el material conduzca huecos (carga positiva) es necesario que la cantidad de PSS respecto de la cantidad de PEDOT, en la mezcla, sea mayor, con el fin de generar mayor cantidad de aniones y así facilitar la atracción y traslado de huecos, es por esto, que comúnmente, se utiliza una relación 1:6 (PEDOT: PSS).

Por el otro lado, con el objetivo de facilitar el transporte de los electrones al cátodo, comúnmente se utilizan semiconductores inorgánicos como dióxido de titanio (TiO_2) u óxido de cinc (ZnO) entre otros. En el caso particular del ZnO, el cual es un óxido metálico con un alta movilidad electrónica $\sim 6.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [25], resulta una buena opción como capa intermedia, debido a su fácil proceso de depósito como película delgada. Además de su eficiente extracción de electrones desde el PCBM de la capa activa. El ZnO, resulta ser un material prácticamente transparente respecto a la radiación utilizada por la capa activa de la celda, ya que absorbe radiación con una longitud de onda de entre 250 – 450 nm aproximadamente, mientras que el P3HT en la capa activa, responsable de la absorción de fotones y generación del excitón, absorbe longitudes de onda de entre 600 – 650 nm

aproximadamente [24]. Debido a la inherente presencia de impurezas en los compuestos de las capas de transferencia, los cuales pueden funcionar como “trampas” de carga, es necesario tratar de controlar el grosor de las películas, manteniéndose preferentemente entre 60 y 100 nm.

2.2.3 Electrodo

De acuerdo a la sección anterior, los electrodos requieren de valores energéticos cercanos menores a los de la capa activa para lograr una extracción eficiente de carga, más específicamente, se requiere que la función de trabajo del ánodo coincida con el HOMO del donador, a la vez que la función de trabajo del cátodo necesita aproximarse a la del LUMO del aceptor, esta alineación energética entre los componentes genera un *contacto ohmico*⁸, el cual permite que los electrones puedan ser introducidos al electrodo.

Regularmente, se utilizan materiales ya sean metálicos o semiconductores, con alta función de trabajo como ánodos y materiales de baja función de trabajo como cátodos, con el fin de crear un campo eléctrico dentro de la celda solar que nos determine el voltaje de circuito abierto (V_{oc}).

Algunos metales o semiconductores empleados actualmente en el campo fotovoltaico como electrodos son: aluminio (Al), plata (Ag), oro (Au) e ITO⁹ entre muchos otros. Cabe resaltar, que las capas de transferencia descritas en la sección anterior, brindan una amplia posibilidad de elección para los materiales empleados como electrodos, de otra forma, el universo de posibilidades se acotaría a funciones de trabajo y valores HOMO y LUMO determinadas.

⁸Contacto de baja resistencia y constante paso de electricidad, cuya característica I-V (corriente – voltaje) es lineal.

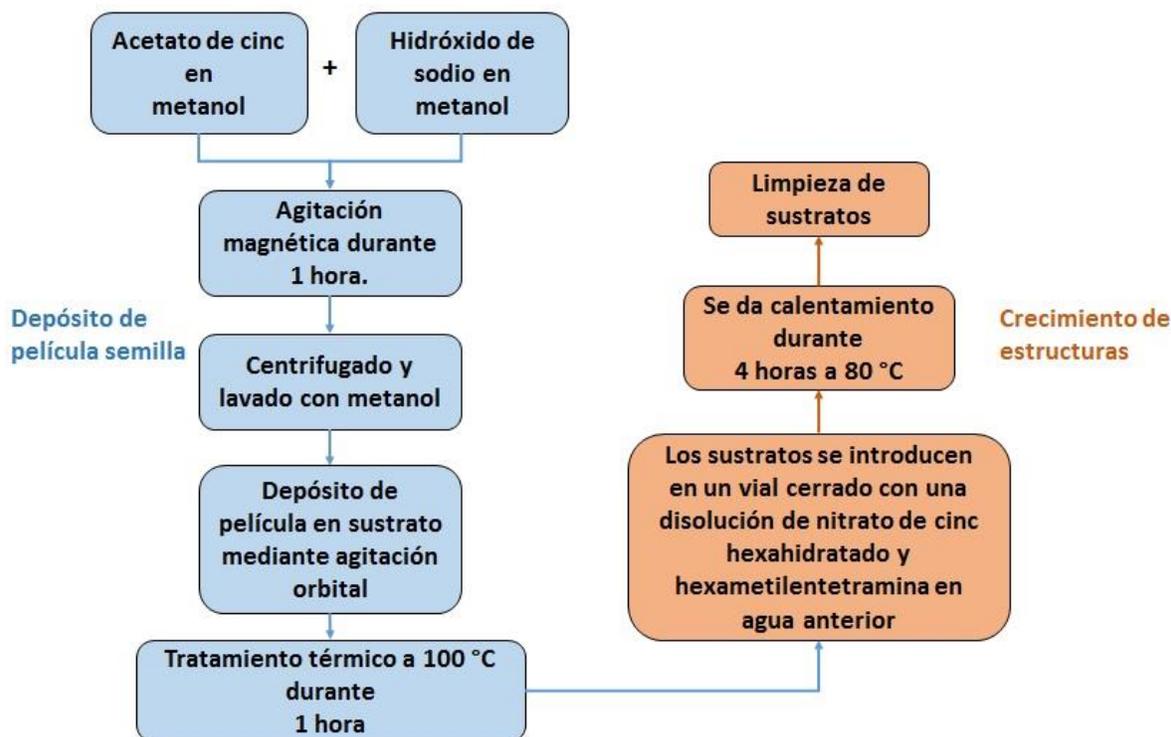
⁹Óxido de indio (In_2O_3) dopado con óxido de estaño (SnO_2) en una proporción 9:1

Capítulo 3

**Metodología
experimental**

3.1 Síntesis de la capa de transferencia electrónica

Con base en los objetivos planteados del presente trabajo, se sigue el siguiente esquema de síntesis:



3.1.1 Síntesis de película de ZnO

De acuerdo al desarrollo experimental de J.B. Baxter et al. [10] consultado en la literatura, el crecimiento y morfología de los nanoalambres de óxido de cinc por medio acuoso, es mejor controlado, si se hace un depósito de nanopartículas en el sustrato, como película semilla, previo al crecimiento de los nanoalambres; de otra forma podría presentarse un crecimiento significativamente mayor en el diámetro de las nanoestructuras.

La película semilla, se prepara utilizando acetato de cinc ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) e hidróxido de sodio (NaOH) ambos en metanol (CH_3OH) como precursores. Se preparan dos disoluciones, una de acetato de cinc en metanol al 0.01M, la cual, se somete a un proceso de agitación magnética y calentamiento a la temperatura de 60 °C durante 5 minutos. Por

otro lado, se prepara una disolución de hidróxido de sodio en metanol al 0.03M, la cual, de forma análoga se somete a las mismas condiciones de agitación y calentamiento. Una vez que las sales de ambas disoluciones se disuelven completamente, se incorpora gota a gota la disolución de hidróxido de sodio en la de acetato de cinc a una velocidad de agregación de 0.17 ml/min y se deja en agitación magnética y calentamiento a 60 °C durante 1 hora [7, 10].

Una vez transcurrido el tiempo de mezclado mecánico de ambas disoluciones, se observa la formación de un coloide, el cual, es necesario someterlo a un proceso de centrifugación, para separar las partículas formadas del disolvente. Posteriormente, se extrae el líquido sobrenadante y se añade metanol nuevo para enjuagar y lavar las partículas obtenidas, además de suspenderlas nuevamente¹⁰.

Posteriormente, se toman 10µl de la disolución obtenida anteriormente y se depositan sobre un sustrato conductor de ITO mediante la técnica de drop-coating. La película de partículas formada de ésta manera se trata térmicamente a 100 °C para asegurar la adhesión de las partículas de óxido de cinc (ZnO) al sustrato.

El procedimiento se esquematiza en la figura III-1

¹⁰ De acuerdo a la literatura y los resultados experimentales obtenidos (ver *Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN*) las partículas son esféricas y estables en la disolución, por al menos 2 semanas [26].



Figura III-1. Esquema de síntesis y deposición de película semilla.

3.1.2 Síntesis de alambres submicrométricos de ZnO

Con base en el desarrollo de Vayssieres et al. [27, 28] se prepara una disolución equimolar al 0.025M de nitrato de cinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y hexametilentetramina ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) (HMT) en agua desionizada, dicha disolución se vierte en un vial, se sumerge el sustrato en la disolución y se cierra el vial. Posteriormente se pone en baño térmico a 80 °C de forma que la temperatura sea homogénea alrededor del vial y se mantiene en éstas condiciones durante 4 horas.

Pasado el tiempo, se suspende el tratamiento térmico y se deja enfriar el vial a temperatura ambiente, se sacan los sustratos, se limpian con agua desionizada y se dejan secar en condiciones ambientales.

El procedimiento se esquematiza en la figura III-2:



Figura III-2. Esquema del crecimiento de alambres submicrométricos.

3.2 Ensamble de OPV

De acuerdo a lo comentado previamente¹¹, en éste trabajo se prueba el desempeño de una celda de arquitectura invertida (ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag). El primer paso del ensamble es la limpieza de los sustratos recubiertos de ITO de acuerdo al siguiente procedimiento, asistido por ultrasonido, durante 10 minutos en cada etapa:

1. Limpieza con agua destilada y jabón.
2. Limpieza en agua desionizada.
3. Limpieza en acetona.
4. Limpieza en isopropanol.

Al final, los sustratos se retiran del isopropanol y se secan con aire comprimido y filtrado, previo a ser utilizados. Posteriormente, se hace el depósito de una película de óxido de cinc mediante la técnica de drop-coating y se da tratamiento térmico a 100 °C durante 1 hora. Dependiendo de la estructura a estudiar, se deja la película o se crecen estructuras submicrométricas de óxido de cinc en el sustrato, de acuerdo a la metodología descrita en la sección anterior.

De forma independiente, se prepara una disolución de P3HT y PCBM con una relación [1:1] en peso, se mezclan los precursores en diclorobenceno como disolvente, a 60 °C durante 12 horas en agitación magnética. La concentración seleccionada para trabajar es de 20 mg/ml. Una vez que la disolución queda homogénea, se deposita en el sustrato mediante la técnica de spin coating a 1,500 rpm durante 60 segundos, lográndose así una película homogénea. Transcurrido el tiempo de depósito, se da un tratamiento térmico a la película a 85 °C durante 20 minutos.

Depositada la capa activa (P3HT:PCBM) se deposita posteriormente la capa de transferencia de huecos (PEDOT:PSS) mediante la técnica de spin coating, esta vez a 2,000 rpm durante 60 segundos, lográndose también una película uniforme. Posterior al depósito, la muestra se somete a un tratamiento térmico a 85 °C durante 20 minutos.

¹¹ Sección 2.3 Justificación, hipótesis y objetivos

Finalmente, como contra electrodo (ánodo) se deposita una película de plata mediante la técnica de evaporación.

Una vez ensamblada la celda, el dispositivo completo se somete a tratamiento térmico durante 20 minutos a 85 °C.

Es importante señalar que, en el proceso de depósito de la capa de transferencia electrónica (ZnO) se depositarán las estructuras descritas en la sección 3.1.2, esto con la finalidad de contrastar la evolución en el desempeño de la celda, en función de diversas estructuras de la capa de transferencia electrónica.

3.3 Técnicas de caracterización

III.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

El equipo a utilizar, para obtener los patrones de difracción es un *Rigaku Ultima IV*, con una radiación K- α de Cu de 1.5406 Å. El avance de paso fue de 0.02°, con un tiempo de barrido de 0.7s en un intervalo de 25° a 75°.

III.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la toma de imágenes, se utiliza un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *FE SEM JEOL JSM-7600F*. Con una distancia de trabajo de 5 y 8 mm, un voltaje de entre 2 – 10 kV y se visualizan electrones secundarios con la finalidad de estudiar la morfología del material.

III.3.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se utiliza un equipo *WiTec – Alpha 300 RA*, con un setpoint de 1 Volt, haciéndose un barrido en x, y de 30 x 30 μm . Se utiliza un cantiléver *Contact* con una constante de fuerza de 0.2 N/m y una frecuencia de resonancia de 13 kHz.

III.3.4 Espectroscopía UV-vis

Para obtener los espectros de absorción, se utiliza un equipo *Cary 5,000 UV-vis – NIR*, con un rango de medición de 800 a 200 nm, una tasa de escaneo de 600 nm/min, con doble haz utilizando aire como referencia.

III.3.5 Curva J – V

Se utiliza un equipo Keithley sourcemeter de la serie 2,400. Se realizan medidas de corriente vs voltaje suministrando 0.01 V en un rango de – 0.1 a 1.0 V.

Capítulo 4

**Resultados y
discusión**

En éste capítulo, se presentan los resultados obtenidos por las diversas técnicas de caracterización, para las morfologías sintetizadas de ZnO, así como, la caracterización de OPV's de arquitectura invertida cuya arreglo es (ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag), con distintas morfologías de ZnO en la capa de transferencia electrónica.

4.1 Película de óxido de cinc (ZnO)

Como se plantea en la sección 3.1.1 del presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de óxido de cinc, las cuales, se depositaron en forma de película semilla de ZnO en un sustrato de vidrio de boro-aluminosilicato, el cual, de fábrica trae depositada una película delgada de ITO. Con ayuda de microscopía de fuerza atómica, se midió el escalón en la frontera, entre sustrato y película, obteniéndose un escalón promedio de 340 nm.

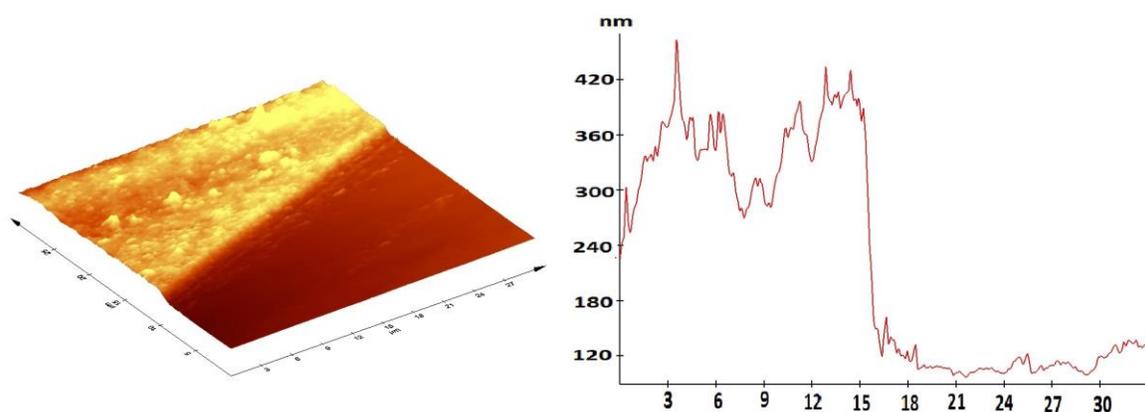
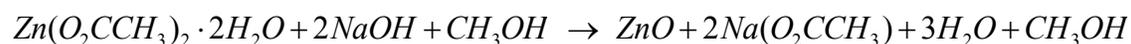


Figura IV-1. Perfil del escalón entre sustrato y depósito de óxido de cinc.

De acuerdo a los precursores utilizados, la reacción general de síntesis para la obtención de nanopartículas de óxido de cinc, puede escribirse de la siguiente manera:



Para comprobar que el producto de la reacción es ZnO, las películas se someten a pruebas de caracterización por la técnica de difracción de rayos X. El patrón de difracción de rayos X, se analizó con el software “match”, el cual, es un algoritmo comparativo que toma los

valores máximos (picos de difracción del difractograma) y los compara contra una base de datos (ICDD¹²) ajustando así la especie o compuesto más parecido. En éste caso, se obtienen los picos de difracción correspondientes a dos fases estructurales, una corresponde a la estructura hexagonal compacta (HCP) tipo Wurzita del ZnO¹³ y la otra a la película de ITO¹⁴ sobre la cual, fue depositada la película semilla de ZnO. El patrón de difracción obtenido se observa en la figura IV-2:

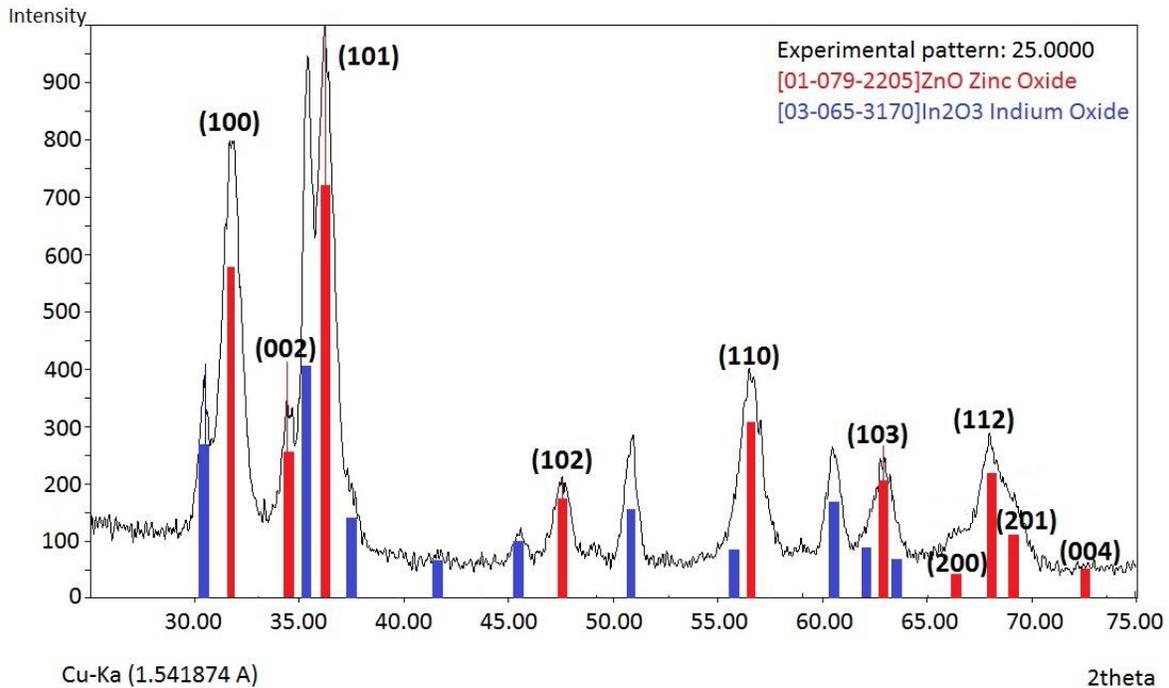


Figura IV-2. Patrón de difracción de película semilla de ZnO (picos indexados con patrón rojo) con la contribución adicional del In₂O₃ presente en el ITO (picos con patrón azul).

Se corroboró el resultado obtenido por el software calculando el factor de estructura¹⁵. Mediante la regla de selección obtenida del factor de estructura, podemos encontrar los planos que causan difracción por parte del material, demostrando así, su coincidencia con la tabla de datos proporcionada por el software. Adicionalmente, mediante la ley de Bragg ($n\lambda = 2dsen\theta$) y los datos de la ficha del anexo 1, se calcula la posición en 2θ en que los

¹² International Centre for Diffraction Data

¹³ Para ver ficha de datos, ir al Anexo 1 – Fichas de datos de difracción.

¹⁴ Para ver ficha de datos, ir al Anexo 1 – Fichas de datos de difracción.

¹⁵ Anexo 2 – Cálculo de factor de estructura.

planos del óxido de cinc difractan. Los resultados se muestran tanto en la tabla IV-1 así como, en el difractograma indexado de la figura IV-2.

Plano	Posición 2θ [°]
(100)	31.75
(002)	34.40
(101)	36.23
(102)	47.51
(110)	56.56
(103)	62.82
(200)	66.34
(112)	67.91
(201)	69.04
(004)	72.52

Tabla IV-1. Planos y sus correspondientes posiciones en 2θ del ZnO.

Con estos cálculos, se confirma la consistencia entre la información experimental y la teórica.

Una vez caracterizada y confirmada la estructura del material mediante la técnica de difracción, se observó la morfología de las partículas con ayuda del microscopio electrónico de barrido (SEM). Las partículas tienen una geometría esférica tal y como se muestra en la figura IV-3:

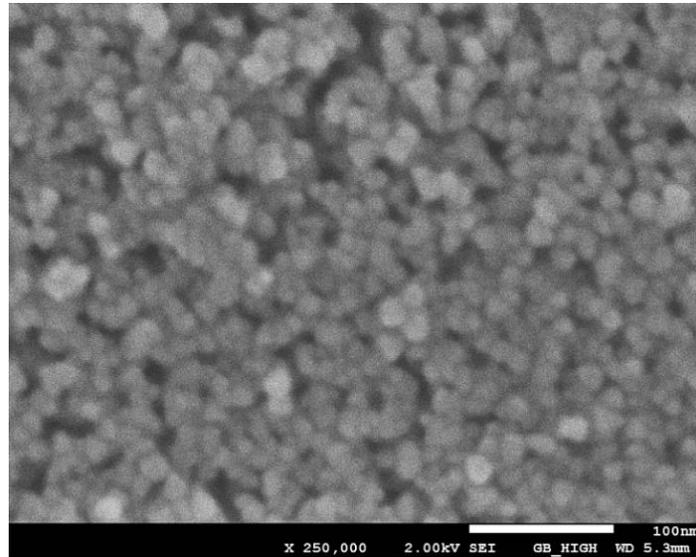


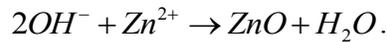
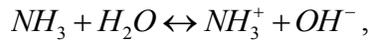
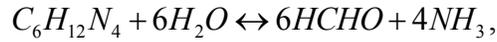
Figura IV-3. Imagen de SEM de película semilla (partículas esféricas).

La imagen se analiza con ayuda del software “*ImageJ*” donde, con base en la escala proporcionada por el equipo de SEM (en el extremo inferior derecho de la imagen) se define la escala y se miden las partículas nanométricas, obteniéndose un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 17 nm, lo que nos permite trabajar en el régimen nanométrico.

4.2 Estructuras submicrométricas de óxido de cinc

Se crecieron estructuras submicrométricas de ZnO en la película semilla depositada sobre el sustrato de ITO, utilizando una disolución equimolar al 0.025 M de nitrato de cinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y hexametilentetramina, HMT ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) en agua desionizada.

El uso de HMT para la obtención de ZnO, se fundamenta en la degradación térmica de ésta amina a 80 °C, la cual, libera iones hidroxilo¹⁶ que reaccionan con los iones Zn²⁺ para formar ZnO [28], esto se describe con la siguiente secuencia de reacciones:



Adicionalmente, se ha propuesto que el HMT contribuye al crecimiento anisotrópico de los cristales de ZnO, ya que, al ser una cadena polimérica y un agente quelante no polar, se fija en las caras no polares del cristal de ZnO, dejando únicamente el plano (001) “abierto” a iones Zn²⁺ (parcialmente positivo) permitiendo así, un crecimiento epitaxial de éste cristal [31, 32]. Dicho mecanismo se esquematiza en la figura IV-4:

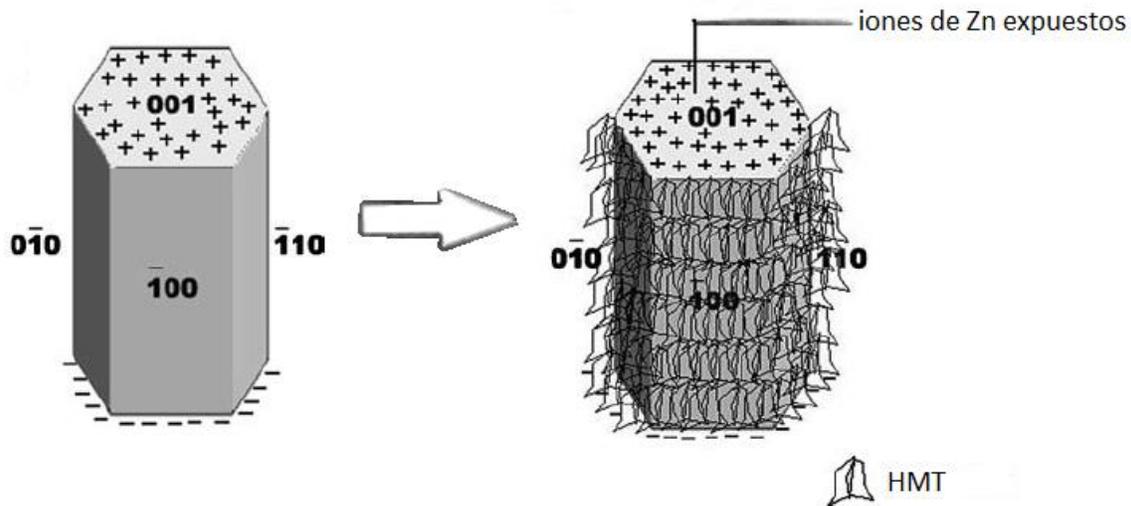


Figura IV-4. Esquema de mecanismo de crecimiento de cristales de ZnO [31, 32].

Durante el desarrollo experimental, se ensayaron dos acomodos distintos del sustrato para el proceso de crecimiento de estructuras. El primero consiste en colocar el sustrato dentro de la disolución, con la película semilla boca abajo para promover el crecimiento de alambres, de acuerdo al mecanismo descrito previamente; mientras que en el segundo

¹⁶ Grupo hidroxilo – Grupo funcional que contiene un átomo de oxígeno enlazado covalentemente con un hidrógeno.

acomodo, el sustrato se coloca con la película semilla boca arriba. Esta variación en el cambio de posición del sustrato, obedece a la inesperada observación de estructuras tipo “erizo”, ya que en un principio, solamente se colocaba el sustrato, dentro de la disolución, con la película semilla boca abajo, de donde crecían alambres, sin embargo, en las primeras caracterizaciones de SEM, se observó que en la parte trasera del sustrato se depositaban estructuras tipo erizo, las cuales, de acuerdo a la literatura, se pueden obtener mediante el uso de surfactantes [31], el control de pH [48] o mediante el uso de distintos disolventes [47] y sin embargo, se encontró que en el proceso utilizado en éste trabajo, se obtenían bajo las mismas condiciones que los alambres, solo que por nucleación de partículas de ZnO con distintas orientaciones en la misma disolución. Por lo que se decidió colocar la película semilla boca arriba, para que dichas estructuras generadas en disolución, se depositaran sobre la película y poder así también, estudiar el desempeño de estas estructuras generadas, como capa de transferencia electrónica.

De forma análoga a la caracterización de la película semilla nanométrica, para éste caso, también se realiza una prueba de difracción de rayos X, con la finalidad de demostrar, que la reacción se está desarrollando correctamente y se está obteniendo el compuesto de ZnO. Los difractogramas obtenidos, tanto para el sustrato colocado boca arriba, como para el sustrato colocado boca abajo, se muestran en las figuras IV-5 y IV-6 respectivamente:

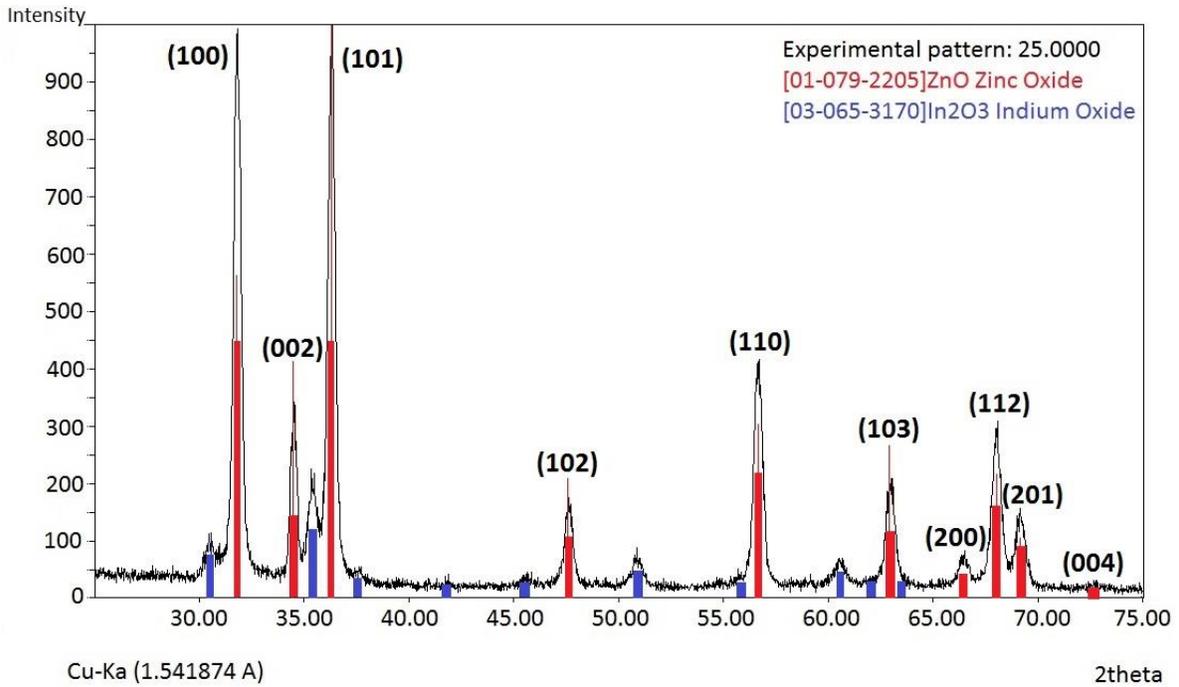


Figura IV-5. Patrón de difracción de estructuras de ZnO obtenidas (picos indexados con patrón rojo) en el sustrato colocado boca arriba con la contribución adicional del In_2O_3 presente en el ITO (picos con patrón azul).

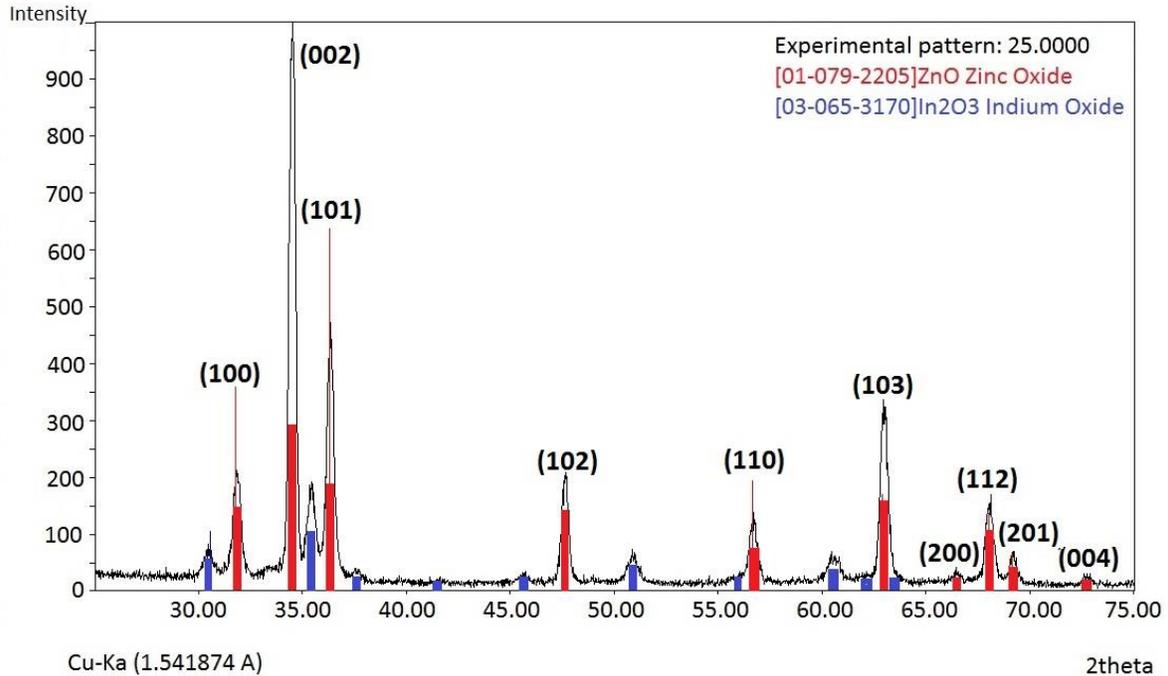


Figura IV-6. Patrón de difracción de estructuras de ZnO obtenidas (picos indexados con patrón rojo) en el sustrato colocado boca abajo con la contribución adicional del In_2O_3 presente en el ITO (picos con patrón azul).

Del análisis de ambos difractogramas con ayuda del software “*match*”, se obtienen los picos de difracción característicos del ZnO en las mismas posiciones que los de la figura IV-1 y tabulados en la tabla IV-1, con la contribución adicional del ITO reportada desde el principio. Sin embargo, las intensidades para algunos planos {001} varían respecto al difractograma de la película semilla inicial, esto debido a que dichos planos presentan un crecimiento anisotrópico por el proceso de síntesis descrito anteriormente.

En particular, en la figura IV-6 se ve el plano (002) con una mayor intensidad respecto de los demás picos, lo que nos da nociones de un crecimiento del cristal en esta dirección, dicha conjetura es consistente con la propuesta, previamente explicada, de crecimiento del cristal asistido por el HMT, ya que el plano (002) es un plano “*múltiplo*” del plano (001) el cual de acuerdo a la figura IV-4, es el plano que queda libre de HMT para que se dé el crecimiento epitaxial, a lo largo del eje *c* del cristal.

Con la finalidad de confirmar el crecimiento ordenado de las partículas, las muestras se sometieron a caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, obteniéndose las siguientes imágenes:

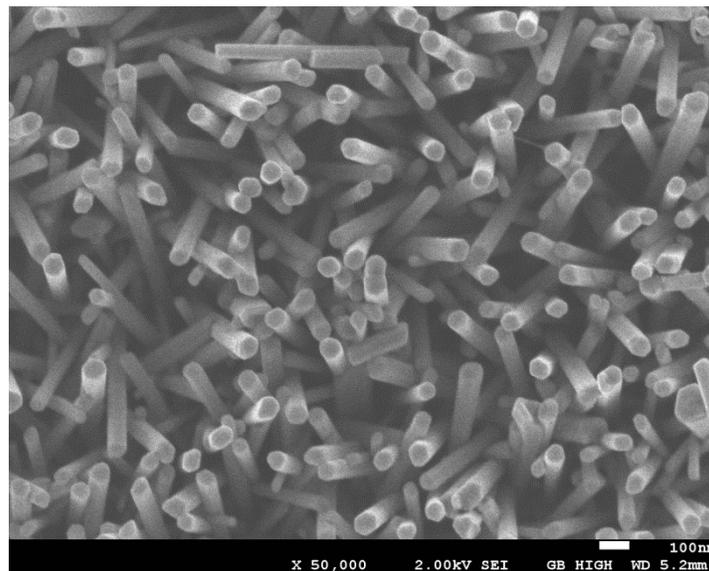


Figura IV-7. Imagen de SEM de crecimiento de cristal de ZnO en sustrato puesto con la película semilla boca abajo.

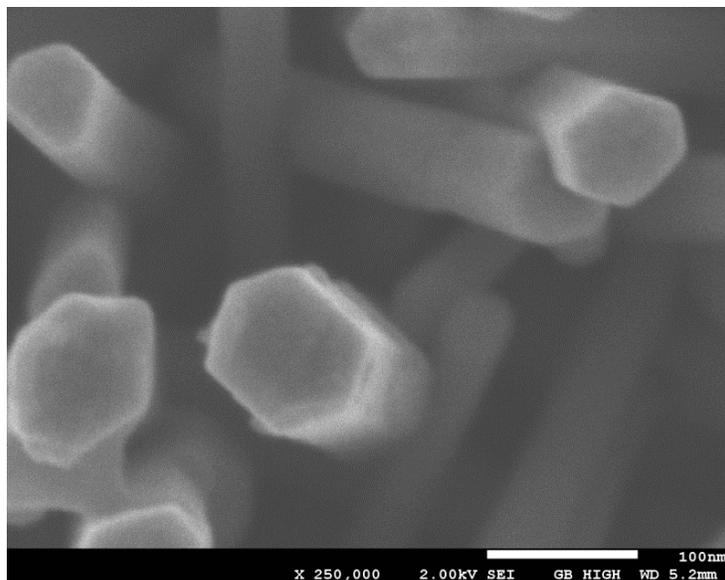


Figura IV-8. Acercamiento de alambres de ZnO.

En las figuras IV-7 y IV-8 se observa que al colocar dentro del vial, la película semilla en el sustrato boca abajo, se obtiene un crecimiento del cristal de ZnO con una distribución quasi – normal a la superficie del sustrato, en forma de alambres con “*diametros*” promedios de 103.5 nm, de acuerdo al análisis realizado con el software “*ImageJ*”. De la figura IV-8 se observa que a lo largo del proceso de crecimiento, se mantiene la geometría hexagonal del cristal de ZnO encontrada en los difractogramas obtenidos.

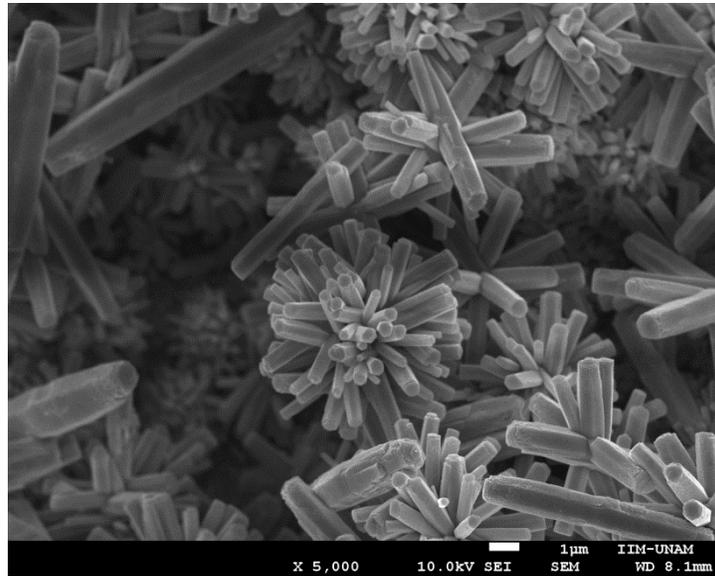


Figura IV-9. Imagen SEM de crecimiento de cristal de ZnO en sustrato puesto con la película semilla boca arriba.

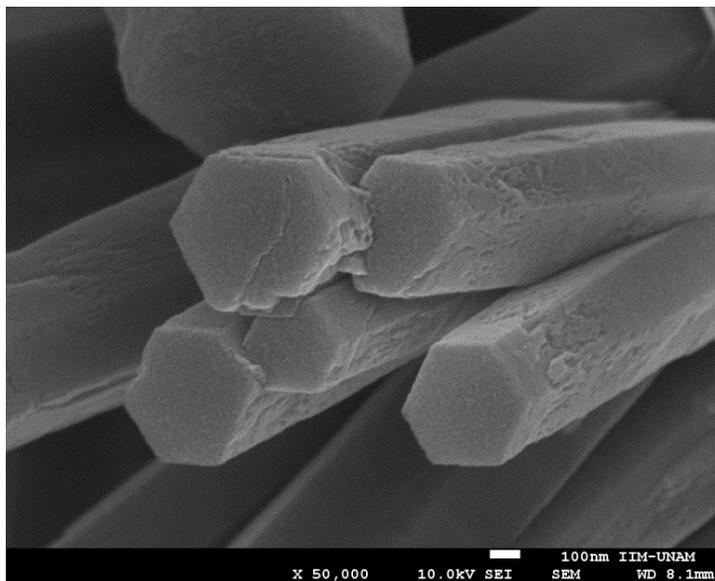


Figura IV-10. Acercamiento de submicroestructura de ZnO.

De las imágenes IV-9 y IV-10 se observa que al colocar el sustrato con la película semilla boca arriba, se obtienen estructuras tipo “erizo” con diámetros promedio de 394.87 nm, analizados con ayuda del software “ImageJ”. Del acercamiento en la figura IV-10 se observa que también se mantiene la geometría hexagonal que desde principio tuvo la partícula semilla de ZnO.

De los estudios realizados por difracción de rayos X, se observó la obtención de una estructura tipo Wurzita¹⁷ para el ZnO, lo que resulta benéfico, en principio para su aplicación como material de transferencia electrónica en una celda, debido a las propiedades piezo y piroeléctricas que brinda la coordinación tetraedral de los planos alternados de O²⁻ y Zn²⁺ a lo largo del eje *c* en la estructura hexagonal [31]. Otra característica importante del tipo de estructura obtenida, es su superficie polar, cuyo plano más común, en el estado basal, es el plano (001), un extremo de este plano es parcialmente positivo debido a la existencia de iones de cinc, mientras que el otro extremo es parcialmente negativo debido a los iones de oxígeno que ocupan ciertos sitios de la red, generando superficies positivas y negativas de uno y otro lado de la estructura, esta variación en la carga, produce un momento dipolar que conlleva a una polarización a lo largo del eje *c* y una variación en la energía. Estas características polares y energéticas de la estructura, son las que promueven un crecimiento anisotrópico del cristal en dirección del eje *c*.

Respecto de las morfologías obtenidas y posteriormente visualizadas mediante SEM, es importante señalar que de acuerdo a la literatura [31], se ha demostrado que los reactivos utilizados como precursores, en particular, aquellos que proporcionan los iones de cinc a la reacción, afectan la morfología final de las partículas, esto debido a que se dan variaciones en el pH de la solución de crecimiento, así mismo, el uso de reactivos adicionales como surfactantes y copolímeros, tienen efectos en el producto, pudiéndose obtener alambres, obeliscos, erizos, cinturones y demás estructuras, incorporando estas variaciones al proceso. Resulta interesante hacer notar que en el proceso de síntesis utilizado en éste trabajo, se lograron obtener dos morfologías distintas bajo las mismas condiciones.

Para el caso particular de los erizos, en el proceso utilizado en este trabajo, se prescindió del uso de cualquier copolímero, por lo que se deduce que el mecanismo se da de la siguiente manera: primero se da la nucleación de las partículas de ZnO en la disolución, y posteriormente, el HMT cumple la función de cualquier copolímero o surfactante [51], dándose el crecimiento de acuerdo al mecanismo descrito al principio de ésta sección,

¹⁷ Para mayor referencia, ver Anexo 1, figura A1.

únicamente que de forma *concéntrica* a partir del núcleo generado, en lugar de hacerlo de forma quasi-normal al sustrato, como en el caso de los alambres [10]. Este resultado nos da la posibilidad de evitar el uso de reactivos y pasos adicionales en la ruta de síntesis, contribuyendo así al proceso de crecimiento de estructuras con la cantidad indispensable de precursores.

4.3 Comparativo de absorbanza entre estructuras de ZnO

Puesto que el óxido de cinc, en la arquitectura invertida de una OPV, se encuentra como una capa intermedia entre el sustrato y la capa fotoactiva, es necesario que la radiación, que es útil para el funcionamiento y activación de la capa activa, llegue hasta ésta, con la menor cantidad de pérdidas. Por tal motivo, el óxido de cinc debe permitir el paso de la luz cuyas longitudes de onda permitan el correcto funcionamiento de la capa activa.

En el caso del P3HT, se tiene una longitud de onda óptima de operación alrededor de 600 – 650 nm, debido a su band gap de 1.9 eV [24], esto quiere decir que en éstas longitudes de onda, el P3HT absorbe radiación y genera excitones. En la figura IV-11, se presentan los espectros UV-Vis de las diferentes morfologías del ZnO. Como se puede observar, el ZnO presenta absorción en longitudes de onda menores a 450 nm, permitiendo el paso de longitudes de onda mayores, en particular, en el intervalo del 600 – 650 nm lo que permite el correcto funcionamiento de la celda.

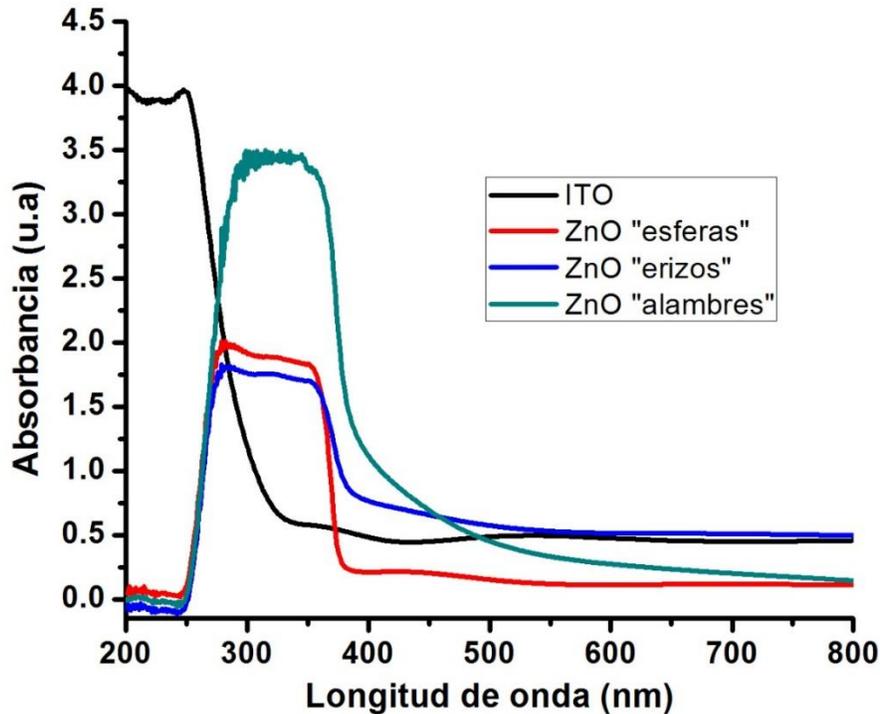


Figura IV-11. Espectros de absorción UV-Vis de un sustrato únicamente con la película de ITO y los demás sustratos con las distintas morfologías de ZnO (con la contribución del ITO restada).

En la figura IV-11, se observa que las distintas morfologías generan un corrimiento de la absorción del ZnO, hacia mayores longitudes de onda. Este fenómeno, obedece a un cambio en el tamaño de partícula, ya que la distribución de carga en el material se ve afectada, extendiendo o reduciendo la absorción. A este fenómeno se le conoce como el “*efecto cuántico de tamaño*” el cual, se debe a las dimensiones de las partículas. En el caso donde las partículas reducen su tamaño, se da una discretización de las bandas de energía del material y se observa un corrimiento del espectro al ultravioleta, en el caso contrario, cuando la partícula aumenta de tamaño, el espectro se correrá al infrarrojo. Con esto en mente, tenemos la posibilidad de sintetizar materiales “*a la medida*” de nuestras necesidades para su aplicación optoelectrónica.

Finalmente, en la figura IV-12, se presentan cuatro espectros de absorción realizados en diferentes puntos de la celda ensamblada con partículas esféricas, ésta medición, se llevó a cabo únicamente en una sola de las celdas, puesto que el objetivo, simplemente es comprobar de manera experimental, que se presenta absorción en el intervalo de 600 – 650 nm correspondiente al polímero fotoactivo. Adicionalmente, se observan los espectros, que en la figura IV-11, ya habían sido reportados, pertenecientes al ITO y al ZnO depositados en la celda, los cuales absorben en longitudes de onda menores a 450 nm, por lo que el polímero, no se ve afectado, en particular, por la absorción del ZnO, sirviendo este último como ventana de paso para la radiación.

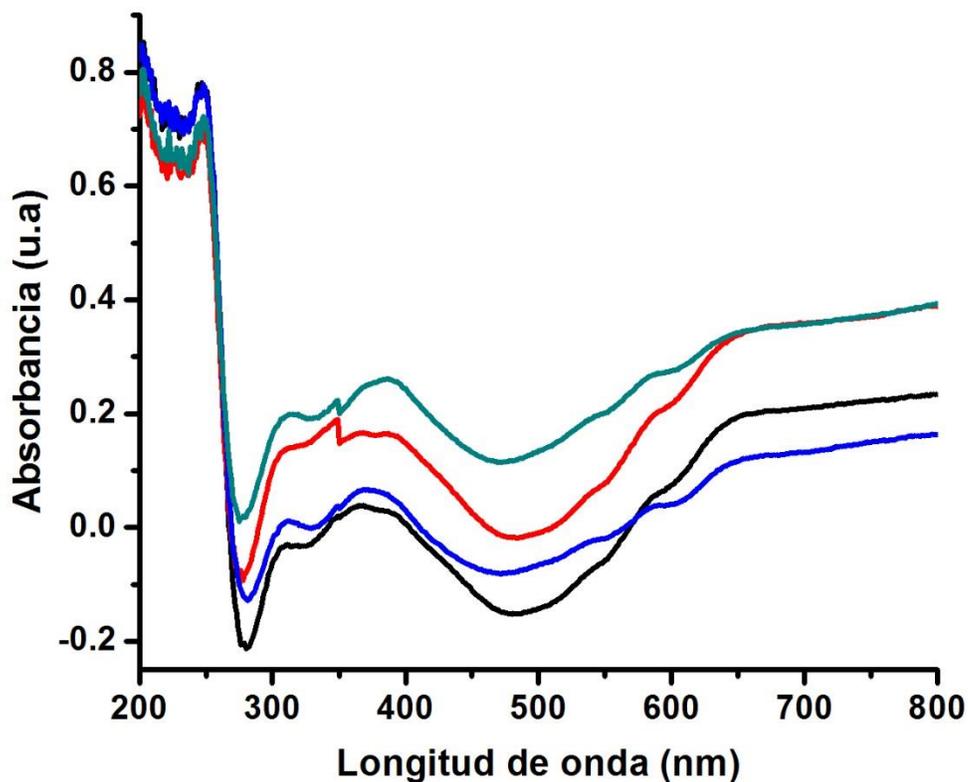


Figura IV-12. Espectros de absorción tomados en 4 puntos distintos de una misma OPV ensamblada.

4.4 Obtención de curva $J - V$

De acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.2 *Ensamble de OPV*, se fabricaron tres celdas, cuya estructura se esquematiza en la figura IV-13.

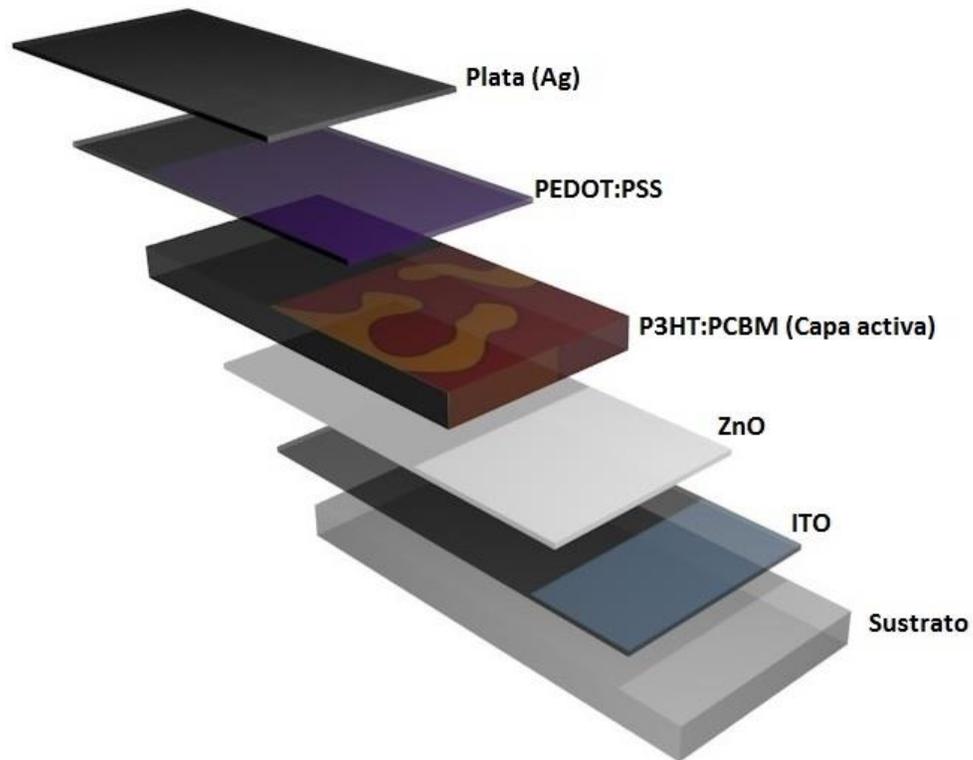


Figura IV-13. Esquema de la OPV ensamblada de arquitectura invertida [34, 52].

Para cada celda, se varía la capa de transferencia electrónica con las tres morfologías de ZnO obtenidas. En la figura IV-14, se muestra el diseño final de las celdas ensambladas.



Figura IV-14. Diseño de OPV's ensambladas.

Sobre cada sustrato, como depósito final en la parte superior, se evaporan cuatro electrodos de plata, de los cuales se miden aquellos con un área de 0.09 cm^2 (electrodos pequeños en la figura IV-14). La finalidad de evaporar varios electrodos pequeños en un sustrato, en lugar de un solo electrodo de mayor área, es disminuir la probabilidad de generar algún corto circuito en un depósito más amplio, debido a deficiencias en los depósitos previos de los demás materiales, evitando así comprometer tanto la celda completa como las estructuras bajo estudio.

Una vez ensambladas las celdas, se irradian con una lámpara de Xenón libre de oxígeno, bajo condiciones de iluminación AM 1.5¹⁸ equivalente a 100 mW/cm^2 , con la finalidad de medir su foto – respuesta. Adicionalmente, con ayuda de la fuente de poder Keithley, se le suministran a la celda voltajes desde -0.1 a 1.0 V en pasos de 0.01 V y se mide la corriente producida por la celda. Los datos de cada estructura medida: esferas, erizos y alambres, se grafican y se muestran en la figura IV-15.

¹⁸ Air Mass 1.5 es el parámetro estándar de caracterización de dispositivos fotovoltaicos. Su valor de 100 mW/cm^2 está definido por la radiación solar que llega a la Tierra, a nivel del mar, en un ángulo aproximado de $\sim 45^\circ$, contemplando el camino óptico que debe cruzar la luz a lo largo de la atmósfera.

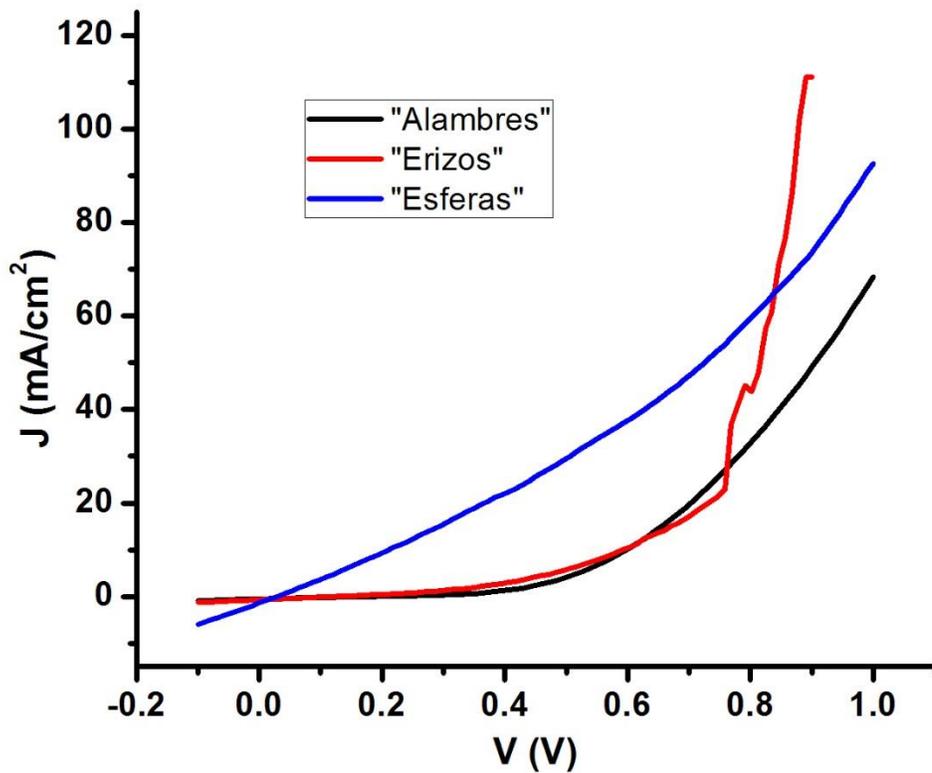


Figura IV-15. Curva $J - V$ de las OPVs ensambladas con las distintas morfologías de ZnO.

Con base en la teoría descrita anteriormente en la sección 2.1 de éste trabajo y las curvas mostradas arriba, observamos que todas muestran un comportamiento exponencial, lo cual, refleja una respuesta tipo diodo, tal y como se espera de un dispositivo fotovoltaico. De acuerdo a la curva típica mostrada en la sección 2.1, las curvas de la figura IV-15 se analizan en una región cercana al origen (0,0) de los ejes J y V , dichas curvas se presentan en la figura IV-16.

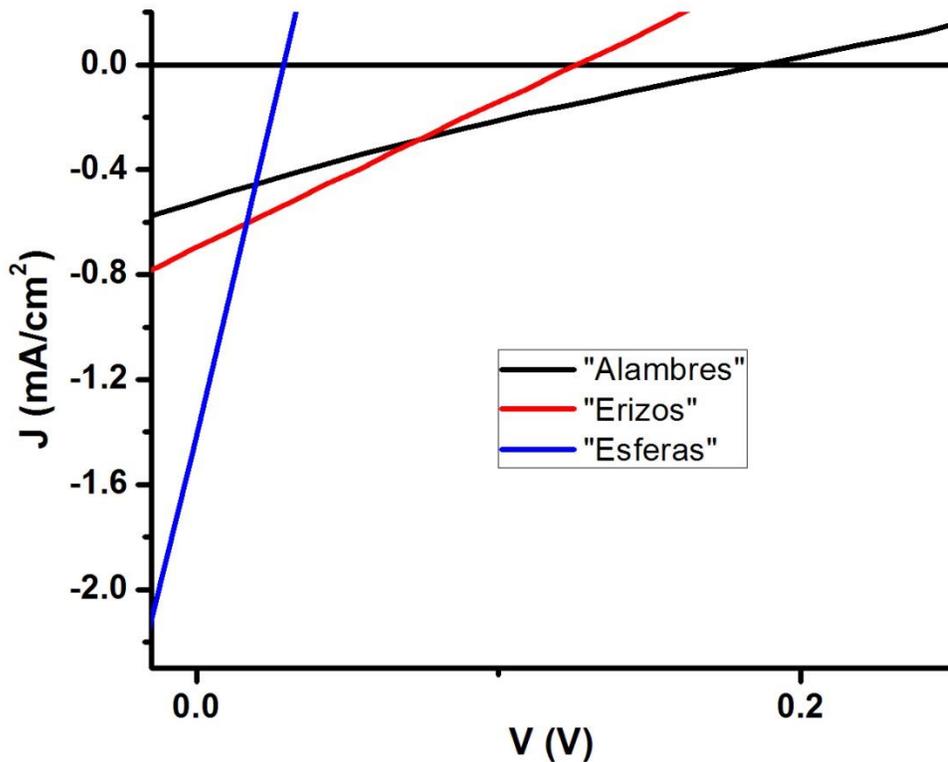


Figura IV-16. Curva J – V de OPVs en región cercana al origen.

De éstas curvas obtenidas, se identifican, para cada morfología utilizada, los valores V_{oc} , J_{sc} , V_{max} y J_{max} ¹⁹, todas irradiadas con una lámpara de Xenón con una potencia de entrada $P_{in} = 100 \text{ mW/cm}^2$. Identificándose y calculándose los valores mostrados en la siguiente tabla:

Morfología	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{max} [V]	J_{max} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
Esférica	0.032	-1.460	0.010	-0.926	20%	0.0093%
Alambres	0.186	-0.527	0.087	-0.247	22%	0.021%
Erizos	0.131	-0.699	0.065	-0.333	24%	0.022%

Tabla IV-2. Datos calculados para el desempeño de cada celda con su respectiva morfología.

¹⁹ Para obtener los valores V_{max} y J_{max} , de la serie de datos obtenidos en la medición con la fuente de poder, se localizan los valores V_{oc} (cuando $J = 0$) y el valor de J_{sc} (cuando $V = 0$). Y de los datos que se encuentren acotados dentro de estos dos valores, se ubica el voltaje máximo (V_{max}), después del cual los voltajes comienzan a disminuir nuevamente, y su correspondiente valor J (J_{max}).

De los resultados presentados en la tabla IV-2, se observa que la mejor eficiencia fue entregada por la celda cuya capa de transferencia tiene al ZnO como “erizos”.

Siguiendo la tendencia de los resultados, se observa que las partículas esféricas tuvieron un menor desempeño, comparado con las otras dos morfologías, esto debido a su poca superficie de contacto con la capa activa del material, lo que generaba pocas interfases entre la capa activa y la capa de transferencia.

Por otro lado, en el caso de los alambres, se observa que el desempeño de la celda mejora más del doble, lo que sugiere una relación entre la superficie de contacto y la eficiencia del dispositivo, ya que se realizó un crecimiento anisotrópico de la partícula esférica inicial, aumentando la superficie de contacto entre la capa activa y la capa de transferencia, lo que facilita el traslado de carga al encontrarse más próxima una interfase con la capa de transferencia.

Finalmente, para los erizos, el fenómeno es parecido al caso de los alambres, sin embargo resulta contradictorio que la eficiencia tenga una ligera mejora, considerando que los erizos tienen un origen concéntrico, lo cual representa superficie de contacto “*desperdiciada*”, aunado al hecho de que estas estructuras son cerca de 10 veces más grandes que los alambres.

Es importante mencionar, que ambas morfologías, tanto alambres como erizos, se encuentran muy próximas respecto de sus valores de eficiencia, por lo que el estudio de nuevas técnicas de fabricación, depósito y el uso de nuevos materiales, podría dar mayor precisión en la medición de las propiedades entre ambas morfologías, así como incrementar la eficiencia de las celdas.

En general, pese a haberse observado una foto-respuesta en los dispositivos, las eficiencias obtenidas fueron demasiado bajas. Esto en comparación con resultados presentados en la literatura, para sistemas OPV de arquitectura invertida, con eficiencias de entre 0.5 a 3% [34, 35, 37, 38] para capas de transferencia con partículas de ZnO. Para el caso de estructuras tipo alambre crecidas en las capas de transferencia, se encontraron artículos que reportan eficiencias de entre 0.8 a 5% [9], lo que muestra una mejora en el desempeño de los dispositivos con el uso de estas estructuras. Resulta interesante señalar, que de la

literatura consultada, no se encontraron reportes de estructuras tipo erizo utilizadas en sistemas OPV como capas de transferencia, por lo que no se tiene forma de comparar el desempeño de estas estructuras con lo realizado por otros equipos de trabajo.

Capítulo 5

Conclusiones

En éste trabajo, se ensamblaron y caracterizaron celdas solares orgánicas, basadas en P3HT como material donador y PCBM como material aceptor. Las celdas se fabricaron con una arquitectura invertida para obtener celdas con mayor estabilidad en condiciones ambientales y facilitar así el proceso de manufactura evitando el uso de vacío o atmosferas inertes.

- Mediante estudios por difracción de rayos X, se observó la obtención de una estructura tipo Wurzita²⁰ (hexagonal) para el ZnO, lo que propicia propiedades piezoeléctricas en el material; esto permite aplicarlo como capa de transferencia electrónica. Además de contar con superficies polarizadas para promover un crecimiento anisotrópico del cristal en dirección del eje *c*.
- Del análisis de SEM, llevado a cabo mediante electrones secundarios para observar la morfología, se observó que el crecimiento se da en el eje *c* de acuerdo a lo previsto y que la estructura hexagonal del cristal se mantiene a lo largo del proceso de crecimiento.
- Adicionalmente, de la técnica de espectroscopía Uv-Vis, se observa que el tamaño de partícula modificará la absorción que presenta el material, en el caso particular de éste trabajo, la absorción del ZnO se corrió al infrarrojo al tener crecimientos del cristal, sin representar un inconveniente para el funcionamiento de la celda.
- Finalmente, como resultado de la caracterización eléctrica realizada en las celdas, se obtuvo una respuesta del tipo diodo, tal y como se esperaba para estos dispositivos. Dentro de las morfologías utilizadas, el mejor desempeño, respecto de los medidos en las otras celdas ensambladas, correspondió a las partículas tipo “erizo”, sin embargo, su eficiencia y su factor de llenado, estuvieron muy próximos a los valores obtenidos para los alambres, por lo que caracterizaciones con equipos más especializados y de mayor resolución, serían ideales para obtener cifras más significativas en los resultados.

²⁰ Para mayor referencia, ver Anexo 1, figura A1.

Considero que la técnica empleada en éste trabajo fue adecuada, sin embargo se requiere mejorar el depósito de películas y el ensamble de las celdas, con la finalidad de mejorar sustancialmente la eficiencia de éstos dispositivos, los cuales en general, de acuerdo a la literatura, tienen eficiencias de entre 5 – 10 %. Sin embargo, los resultados plasmados en este trabajo, muestran la importancia que tiene la morfología de la capa de transferencia electrónica en el caso particular de las celdas solares orgánicas, así como su penetración en la capa activa para mejorar las interfases entre uno y otro material.

5.1 Perspectivas y consideraciones adicionales

Con la finalidad de comprender mejor el comportamiento integral de éste tipo de dispositivos, adicional a los resultados obtenidos en éste trabajo, es importante profundizar en el estudio de los demás componentes de la celda, tanto de forma individual, como su funcionamiento en conjunto. Dentro de estas consideraciones, se puede contemplar:

a) La modificación del band gap del donador (polímero conductor – P3HT) para ampliar su absorción a más longitudes de onda del espectro solar.

b) Modificar los valores HOMO y LUMO del donador y aceptor respectivamente, para aumentar los valores de eficiencia, cuidando únicamente que la diferencia entre dichos niveles energéticos, sea la suficiente para garantizar la transferencia de carga, y en general,

c) Buscar una óptima alineación de los niveles energéticos entre los componentes de toda la celda, ya sea mediante la modificación de los compuestos utilizados actualmente, o bien, el uso y experimentación con nuevos materiales.

d) De forma complementaria, y con la finalidad de lograr su exitosa aplicación como suministro cotidiano de energía, otro rubro importante a estudiar para este tipo de celdas, y que por lo regular se deja de lado al enfocar esfuerzos en desarrollar dispositivos con mayor eficiencia, es su estabilidad y tiempo de vida útil, ya que debido a la naturaleza *polimérica* de sus componentes, estos tienden a degradarse más rápidamente en comparación a sus contrapartes inorgánicas (e.g. silicio) y la *vida real* requiere amplios tiempos operativos por parte de los dispositivos para que su uso sea considerado por el usuario. Con el objetivo de cubrir este rubro comercial, se deben tener en mente tiempos de vida útil y costos de

fabricación desde el nivel de laboratorio, así como inventario de material y procedimientos, para identificar posibles obstáculos en una producción en masa, esto dará la posibilidad de controlar costos reales como los de manufactura, instalación y distribución. Teniendo de esta forma un estimado del desempeño comercial del producto: $\left(\frac{\text{eficiencia}}{\text{costo real}}\right)(\text{vida útil})$ [55].

e) Finalmente, es preciso poner en el panorama, la importancia del impacto ambiental de estos dispositivos. Si bien el beneficio inmediato que brinda su uso es visible y hasta cierto punto, *lógico*, resulta importante tener en mente, a la par del desarrollo de estas celdas, su ciclo completo de vida; su uso, re-uso y finalmente reciclaje (o en su defecto manejo de desechos) una vez terminado su tiempo de vida útil. Para este fin, se debe llevar a cabo un análisis del ciclo de vida, basado en indicadores estándar, como el *Eco – indicador 99*, y parámetros adicionales como: las emisiones equivalentes de CO₂²¹ y un balance de la energía consumida durante el proceso de manufactura del dispositivo y la generación y “*devolución*” de esta misma cantidad de energía por parte del dispositivo una vez en uso productivo, este valor puede ser calculado con ayuda del “*tiempo de retorno de energía*” (Energy pay-back time). Con base en lo expuesto anteriormente, se deben considerar éstos puntos críticos para estudiar y desarrollar integralmente, futuros proyectos de éste tipo de tecnologías.

²¹ 37 grs. Por kWh para el caso de tecnología fotovoltaica, que resulta el menor en comparación con las demás tecnologías: carbón – 900 grs, gas natural – 439 grs, energía nuclear – 40 grs. [54]

Anexos

Anexo 1 – Fichas de datos de difracción

Óxido de cinc

Entry # 00-079-2205			
Phase classification			
Name	Zinc Oxide		
Formula	ZnO		
Pearson symbol	hP4		
I/Ic	5,41		
Quality	C (calculated)		
Bibliographic data			
Publication Reference	, "U Parameters for the Wurtzite structure of ZnS and ZnO using powderneutron diffraction", Calculated from ICSD using POWD-12++ 45, 1867 (1997)		
Crystal structure			
Published crystallographic data			
Space group	P63mc (186)		
Crystal system	hexagonal		
Cell parameters	a=3.2501 Å c=5.2071 Å		
Cell volume	47.63 Å ³		
Z	2		
Diffraction data			
Published diffraction lines			
d [Å]	Int.	hkl	Remark
2.81467	564	1 0 0	
2.60355	415	0 0 2	
2.47608	999	1 0 1	
1.91127	211	1 0 2	
1.62505	305	1 1 0	
1.47738	268	1 0 3	
1.40733	40	2 0 0	
1.37856	217	1 1 2	
1.35859	106	2 0 1	
1.30177	17	0 0 4	
1.23804	33	2 0 2	
1.18153	17	1 0 4	
1.09315	67	2 0 3	

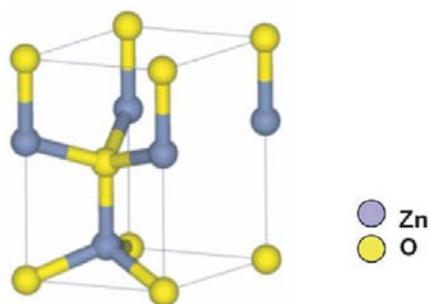


Figura A1. Estructura tipo Wurzita del ZnO [31].

Óxido de Indio

Entry # 00-065-3170

Phase classification

Name Indium Oxide
Formula In_2O_3
Pearson symbol cI80
I/Ic 13.22
Quality C (calculated)

Bibliographic data

Publication

Reference , Calculated from NIST using POWD-12++ 7, (1925)

Crystal structure

Published crystallographic data

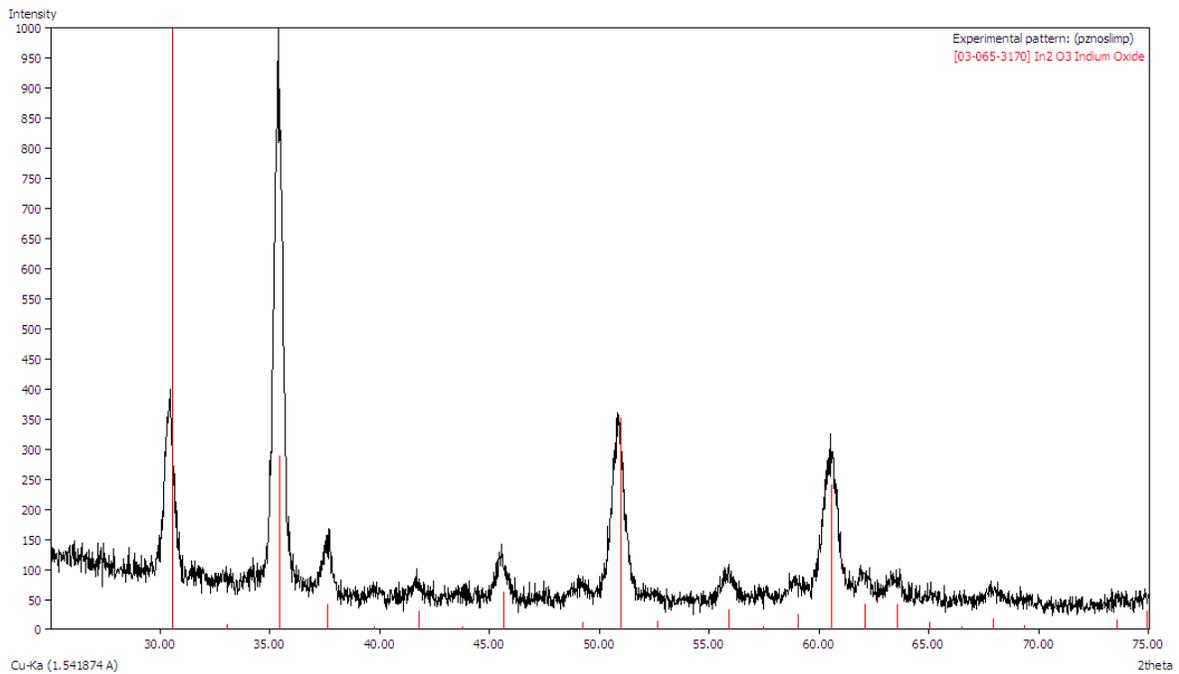
Space group Ia-3 (206)
Crystal system cubic
Cell parameters $a=10.14 \text{ \AA}$
Cell volume 1042.59 \AA^3
Z 16

Diffraction data

Published diffraction lines

d [Å]	Int.	hkl	Remark
5.07	2	2 0 0	
4.13964	119	2 1 1	
3.58503	1	2 2 0	
2.92717	999	2 2 2	
2.71003	10	1 2 3	
2.535	290	4 0 0	
2.39002	44	4 1 1	
2.26737	7	4 2 0	
2.16186	33	3 3 2	
2.06982	6	4 2 2	
1.98862	64	1 3 4	
1.8513	14	1 2 5	
1.79252	353	4 4 0	
1.739	16	4 3 3	
1.69	3	6 0 0	
1.64493	34	6 1 1	
1.60327	7	0 2 6	
1.56464	27	1 4 5	

Se corrió una prueba de difracción de rayos X en el sustrato solo (sin película semilla de ZnO) y se obtuvo el siguiente difractograma:



Patrón de difracción de película de ITO.

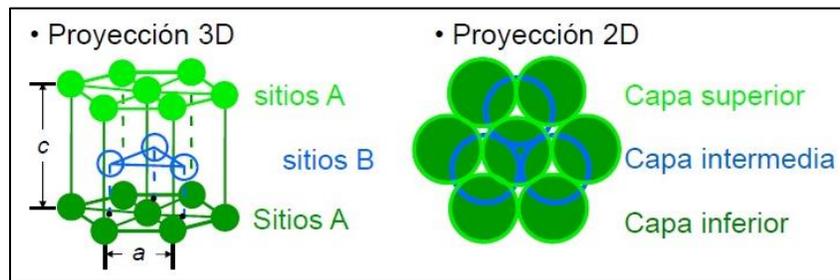
Con lo que se confirma que los picos adicionales a los de óxido de cinc de la figura IV-2, corresponden al óxido de indio (In_2O_3) presente en la película de ITO del sustrato.

Anexo 2 – Cálculo de factor de estructura

El factor de estructura es la función que describe la dispersión de un haz incidente debido a su interacción con la materia. Dicha función está dada por la siguiente ecuación:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_0 e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1)$$

Con base en el apilamiento AB de la estructura hexagonal, de acuerdo al siguiente esquema:



Y las posiciones de los átomos en cada capa: $A = (0,0,0)$ y $B = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$, de la ecuación general (1) para el factor de estructura, podemos deducir la ecuación (2) para el caso particular de la estructura hexagonal:

$$F_{hkl} = f_0 e^{2\pi i(0+0+0)} + f_0 e^{2\pi i\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2}\right)}$$

$$\Rightarrow F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_0 \left(1 + e^{2\pi i\left(\frac{1}{3}(2hx_j + ky_j) + \frac{1}{2}lz_j\right)} \right) \quad (2)$$

Como la intensidad que observamos en el difractograma es el producto del factor de estructura por su conjugado ($I = F \cdot F^*$) obtenemos:

$$\begin{aligned}
|F_{hkl}|^2 &= f \left(1 + e^{2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right) \times f \left(1 + e^{-2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right) \\
&= f^2 \left(2 + e^{2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} + e^{-2\pi i \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right)
\end{aligned}$$

Utilizando la relación de Euler $(e^{ix} + e^{-ix}) = 2 \cos x$ y la identidad $\cos 2a = 2 \cos^2 a - 1$ obtenemos:

$$\begin{aligned}
|F_{hkl}|^2 &= f^2 \left(2 + 2 \cos 2\pi \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right) \\
&= f^2 \left[2 + 2 \left(2 \cos^2 \pi \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right) - 1 \right) \right] \\
&= f^2 \left[4 \cos^2 \pi \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right] \\
\Rightarrow |F_{hkl}|^2 &= 4 f^2 \cos^2 \pi \left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \tag{3}
\end{aligned}$$

De la ecuación (3) obtenida, y debido al comportamiento trigonométrico del coseno, su valor será cero, es decir habrá extinciones de los haces incidentes, en valores fraccionarios de $\pi \left(\frac{1}{2}\pi, \frac{3}{2}\pi, \dots \right)$. Por otro lado, para valores enteros de $\pi \left(0, \pi, 2\pi, \dots \right)$ tendremos una alternancia entre ± 1 , lo cual producirá reflexiones, y estos serán los picos que se reflejen en el difractograma. Con esto obtenemos la siguiente regla de selección para una estructura HCP:

Reflexiones	Extinciones
$h+2k = 3n+/-1$ con l impar	$h+2k = 3n$ con l impar
$h+2k = 3n+/-1$ con l par	
$h+2k = 3n$ con l par	

Referencias y bibliografía

- [1] M.A. Sánchez-García, A. Maldonado, L. Castañeda, R. Silva-González, M. de la Luz Olvera, Characteristics of SnO₂: F thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis: Effect of water content in solution and substrate temperature.
- [2] S.A. Yousaf and S. Ali, The effect of fluorine doping on optoelectronic properties of tin-dioxide thin films.
- [3] D.J. Kwak, B.H. Moon, D.K. Lee, C.S. Park, Y.M. Sung, Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application
- [4] A.B. Djurisic, X. Liu, Y.H. Leung, Zinc oxide films and nanomaterials for photovoltaic applications.
- [5] Q. Peng, Y. Qin, ZnO nanowires and their application for solar cells.
- [6] F. J. Solís Pomar, Síntesis de nano estructuras en 1D de ZnO para su uso en aplicaciones de energía y ambientales.
- [7] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, Self assembly of ZnO: From nanodots to nanorods.
- [8] A. Bayek, M. Ghoul, A. Souissi, I. B. Assaker, H. Lecoq, S. Nowak, S. Chaguetmi, S. Ammar, M. Oueslati, R. Chtourou, Structural and optical properties of ZnS/ZnO core/Shell nanowires grown on ITO glass.
- [9] S. Erten-Ela. Photovoltaic performance of ZnO nanorod, and ZnO:CdO Nanocomposite layers in Dye-sensitized Solar Cells (DSSCs)
- [10] J.B. Baxter, A.M. Walker, K. van Ommering, E.S. Aydil, Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells.
- [11] O.V. Kharissova, U.O. Méndez, La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones.
- [12] S.Y. Son, Y.J. Noh, C. Bok, S. Lee, B.G. Kim, S.I. Na, H.I. Joh, One-step synthesis of carbon nanosheets converted from polycyclic compound and their direct use as transparent electrodes of ITO-free organic solar cells.
- [13] M. P. Bhatt, H.D. Magurudeniya, P. Sista, E.E. Sheina, M. Jeffries-EL, B.G. Janesko, R.D. McCullough, M. C. Stefan, Role of the transition metal in Grignard metathesis polymerization (GRIM) of 3-hexylthiophene.

- [14] M.C. Iovu, E.E. Sheina, R.D. McCullough, Grignard metathesis (GRIM) method for the synthesis of regioregular poly(3-alkylthiophenes) with well-defined molecular weights.
- [15] L. Zhai, R.D. McCullough, Regioregular polythiophene/gold nanoparticle hybrid material.
- [16] R.C. Cabriaes Gómez, Luminiscencia en polímeros semiconductores.
- [17] R.D. McCullough, R.D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, Design, synthesis and control of conducting polymers architecture: Structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes).
- [18] R.D. McCullough, R.D. Lowe, Enhanced electrical conductivity in region selectively synthesized poly(3-alkylthiophenes).
- [19] F.P. Vinzenz Koch, Synthesis and physical chemistry of poly(3-hexylthiophene) a “monomer-up approach”.
- [20] Z. Xu, L.M. Chen, M.H. Chen, G. Li, Y. Yang, Energy level alignment of poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁butyric acid methyl ester bulkheterojunction.
- [21] C. Yang, J.K. Lee, A.J. Heeger, F. Wudl, Well-defined donor-acceptor rod-coil diblock copolymers based on P3HT containing C₆₀: the morphology and role as a surfactant in bulk-heterojunction solar cells.
- [22] L.J.A. Koster, D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulkheterojunction solar cells.
- [23] G. Sonmez, C. K. F. Shen, Y. Rubin, F. Wudl, The unusual effect of band gap lowering by C₆₀ on a conjugated polymer.
- [24] E. Bundgaard, F. C. Krebs, Low band gap polymers for organic photovoltaics.
- [25] W. C.H. Choy, Organic Solar Cells: Materials and device physics.
- [26] L.E. Green, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, P. Yang, Low-temperature wafer-scale production ZnO nanowire arrays.
- [27] L. Vayssieres, K. Keis, S.E. Lindquist, A. Hagfeldt, Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented micro rod array of ZnO.

- [28] L. Vayssieres, growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions.
- [29] R. E. Smalley, Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge.
- [30] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.
- [31] S. Baruah, J. Dutta, Hydrothermal growth of ZnO nanostructures.
- [32] A. Sugunan, H.C. Warad, M. Boman, J. Dutta, Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine.
- [33] C.H. Ku, H.H. Yang, G.R. Chen, J.J. Wu. Wet-chemical route to ZnO nanowire-layered basic zinc acetate/ZnO nanoparticle composite film.
- [34] J.C. Wang, W.T. Weng, M.Y. Tsai, M. K. Lee, S.F. Horng, T.P. Perng, C.C. Kei, C.C. Yu, H.F. Meng, Highly efficient flexible inverted organic solar cells using atomic layer deposited ZnO as electron selective layer.
- [35] I. Khatri, J. Bao, N. Kishi, T. Soga, Similar device architectures for inverted organic solar cells and laminated solid-state Dye-sensitized solar cells.
- [36] L.M.Chen, Z. Xu, Z. Hong, Y. Yang, Interface investigation and engineering – achieving high performance polymer photovoltaic devices.
- [37] S. Schumann, R. Da Campo, B. Illy, A.C. Cruickshank, M.A. McLachlan, M.P. Ryan, D.J. Riley, D.W. McComb, T.S. Jones, Inverted organic photovoltaic devices with high efficiency and stability based on metal oxide charge extraction layers.
- [38] C. Zhang, H. You, Z. Lin, Y. Hao, Inverted organic photovoltaic cells with solution-processed Zinc Oxide as electron collecting layer.
- [39] T.H. Lai, S.W. Tsang, J.R. Manders, S. Chen, F. So, Properties of interlayer for organic photovoltaics.
- [40] J. Huang, Z. Yin, Q. Zheng, Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells.
- [41] V.D. Mihailetschi, H. Xie, B. de Boer, L.J. Anton Koster, P.W.M. Blom, Charge transport and photocurrent generation in Poly(3-hexylthiophene):Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells.

- [42] J.M. Chiu, Y. Tai, Improving the efficiency of ZnO-based Organic Solar Cells by self-assembled monolayer assisted modulation on the properties of ZnO acceptor layer.
- [43] O. Nahor, T. Segal-Peretz, L. Neeman, D. Oron, G.L.Frey, Controlling morphology and charge transfer in ZnO/polythiophene photovoltaic films.
- [44] I. Gonzalez-Valls, M. Lira-Cantu, Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review
- [45] S. Samuel M, L. Bose, George K.C., Optical properties of ZnO nanoparticles.
- [46] V. Srikant, D.R. Clarke, On the optical band gap of zinc oxide.
- [47] Z. Hu, G. Oskam, P.C. Searson, Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles.
- [48] S. Baruah, J. Dutta, pH-dependent growth of zinc oxide nanorods.
- [49] L.E. Greene, M. Law, D.H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, P. Yang, General Route to vertical ZnO nanowires arrays using textured ZnO seeds.
- [50] S. Talam, S.R. Karumuri, N. Gunnam, Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles.
- [51] Z. Zhang, J. Mu, Hydrothermal synthesis of ZnO nanobundles controlled by PEO-PPO-PEO block copolymers.
- [52] D. Romero-Borja, J.L. Maldonado, O. Barbosa García, M. Rodríguez, E. Pérez-Gutiérrez, R. Fuentes-Ramírez, G. de la Rosa, Polymer solar cells based on P3HT:PC₇₁BM doped at different concentrations of isocyanate – treated graphene.
- [53] D. Segets, J. Gradl, R.K. Taylor, V. Vassilev, W. Peukert, Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticles size distribution, solubility and surface energy.
- [54] N. Espinosa, R. García-Valverde, A. Urbina, F.C. Krebs, A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods under ambient conditions.
- [55] S. Fonash, Solar cell device physics.
- [56] K. Jäger, O. Isabella, A.H.M. Smets, R.A.C.M.M. van Swaaij, M. Zeman, Solar Energy: Fundamentals, technology and systems.