

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS TIPO
HIBRIDAS ÓXIDO DE TITANIO TiO_2 , POLI (3-HEXILTIOFENO) (P3HT) E
IMPLEMENTACIÓN DEL OLIGÓMERO TBT-25 EN SU INTERFACE.**

JENNY PAOLA PARRA CAÑAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS TIPO
HIBRIDAS ÓXIDO DE TITANIO TiO₂, POLI (3-HEXILTIOFENO), (P3HT) E
IMPLEMENTACIÓN DEL OLIGÓMERO TBT-25 EN SU INTERFAcE.**

JENNY PAOLA PARRA CAÑAS

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director

Gilles Henri Gauthier, Doctor

Director

Luiz Alberto Cury, Doctor

Codirector

Weber Hanry Morais e Feu, Doctor

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

Dedicado a:

A mis padres y hermanos Sofía Cañas Cañas, Carlos Parra Ruiz, Erick, Manuel y Rosa por las palabras de confort en mis momentos más oscuros, cuando el aliento me faltaba y el mundo carecía de sentido.

A Jhohan Pardo por ayudarme a sortear todos los obstáculos que a lo largo de este recorrido se han presentado.

A mis amigos más importantes Samary, Ricardo, Nidia, Carlos, Maleja, Paloma, Barbara, Cynthia y Thiago, que estuvieron allí en cada uno de mis logros.

A Weber Fedu por inspirarme en los momentos difíciles y darme la fuerza para no desfallecer en las arduas jornadas.

Finalmente a todos aquellos que de una u otra manera estuvieron siempre para mí, este logro es de ustedes también.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Industrial de Santander** por darme la oportunidad de emprender esta aventura en mi vida.

Al **Departamento de Física** de la Universidad Federal de Minas Gerais por haberme escogido y suministrado las condiciones para el desarrollo de este trabajo.

Al profesor **Gilles Henri Gauthier** por darme la oportunidad, no sólo de conocer un país diferente y con él un nuevo mundo, sino por confiar en que soy una profesional integra e integral, capaz de representar a la UIS con excelencia y eficiencia.

Al profesor **Luiz Alberto Cury** por toda la paciencia y por compartir su conocimiento conmigo, haciéndome una mejor persona en el proceso, apasionada por su trabajo, inspirada en la construcción de un mundo más sostenible.

A todos los amigos entrañables que dejé en Brasil, quienes me acogieron bajo su regazo en un país totalmente desconocido para mí.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
1.1 ESTRUCTURA DE LOS DISPOSITIVOS	19
1.2 CORROSIÓN Y LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS.	21
1.3 SINTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂ .	22
1.3.1 Sinterización de Películas de TiO ₂ por el método sol-gel:	22
1.3.2 Sinterización de Películas de TiO ₂ con nanotubos de carbonos funcionalizados NTC B04.	23
1.4 ESTUDIOS PRELIMINARES DE LA CAPA DE TiO ₂	24
1.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	24
1.4.2 Espectroscopia Ramán	25
1.4.3 Elipsometría Espectroscópica.	25
1.5 DEPOSICIÓN DEL POLÍMERO P3HT Y EL OLIGÓMERO TBT-25	26
1.6 EVAPORACIÓN DE ORO.	28
1.7 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LA ESTRUCTURA FOTOVOLTAICA.	29
1.7.1 Espectroscopia ultravioleta visible UV/vis	29
1.7.2 Fotoluminiscencia (PL)	29
1.8 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS DISPOSITIVOS.	30
1.9 OPTIMIZACIÓN DE LA EFICIENCIA	32
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
2.1 RESISTIVIDAD CON Y SIN NTC BO ₄	33
2.2 ESTUDIOS PRELIMINARES DE LA CAPA DE TiO ₂	34
2.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	34

2.2.2 Espectroscopia (RAMAN)	35
2.2.3 Elipsometría Espectroscópica.	35
2.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LA ESTRUCTURA FOTOVOLTAICA.	36
2.3.1 Espectroscopia ultravioleta visible UV/vis.	36
2.3.2 Fotoluminiscencia (PL)	37
2.4 ABSORBANCIA VERSUS ESPESOR.	38
2.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS.	39
2.5.1 Estructura con FTO/TiO ₂ /P3HT/Au	39
2.5.2 Estructura con FTO/TiO ₂ /TBT25/P3HT/Au	40
2.5.3 Estructura con ITO/TiO ₂ /TBT25/P3HT/Au	42
2.5.4 Estructura con ITO/TiO ₂ /P3HT/Au	44
3. CONCLUSIONES	47
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	48
BIBLIOGRAFIA	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Charge carrier generation in OPVs	20
Figura 2 Estructura de los dispositivos: a) vista superior de una muestra con cuatro dispositivos; la parte activa del dispositivo es el área sombreada. b) y c) vista frontal: Vidrio (A), FTO o ITO (B), capa densa de TiO ₂ seguida de capa porosa (C), P3HT, (D), T BT25 (F), Au (E).	20
Figura 3 Diagrama de flujo del proceso de preparación y caracterización de los dispositivos fotovoltaicos híbridos	21
Figura 4 Etapas para la corrosión de FTO o ITO.	22
Figura 5 a) Cambio de espesor en la etapa de drenaje provocado por la tensión superficial del sol b) adición de sustrato de vidrio a la muestra, buscando que el cambio de espesor ocurra en el vidrio.	23
Figura 6 Imagen de la muestra F1 dispositivo 1 tomada por el microscopio óptico, que permite calcular el área de la muestra.	27
Figura 7 vista superior de 6 dispositivos con cuatro celdas sobre cada uno.	29
Figura 8 Gráfica J-V para una celda OPV típica. Geométricamente, el factor de llenado (FF) puede visualizarse como la razón de áreas del rectángulo amarillo y el rectángulo punteado (P _{max} /V _{oc} J _{sc}).	31
Figura 9 Curva de rectificación característica de una celda fotovoltaica en la oscuridad y bajo iluminación.	31
Figura 10 Curva V-I a) FTO/TiO ₂ b) FTO/TiO ₂ -NTC BO4	33
Figura 11 Imágenes de AFM para una película de TiO ₂ sobre ITO con una capa densa de 20 nm sinterizada a 500°C y cuatro capas porosas de 80nm sinterizadas a 450°C.	34
Figura 12 Espectro RAMAN de una película de TiO ₂ sobre FTO.	35

Figura 13 Resultados del grosor por elipsometria espectroscópica para diferentes números de capas de TiO ₂ .	36
Figura 14 Espectros de absorción de la estructura completa FTO/TiO ₂ /TBT-25/P3HT/Au, las películas de TBT-25/P3HT y el P3HT sobre vidrio.	36
Figura 15 Espectros de fotoluminiscencia de la estructura completa FTO/TiO ₂ /TBT-25/P3HT/Au, las películas de TBT-25/P3HT y el P3HT sobre vidrio.	37
Figura 16 Espectros de absorción a temperatura ambiente con velocidades de rotación desde 800 rpm (curva negra), hasta 2400 rpm (curva celeste) con intervalos de 400 rpm entre sí.	39
Figura 17 a) Curva de corriente versus tensión del dispositivo FTO/TiO ₂ /P3HT/Au, b) Curva de corriente versus tensión del dispositivo FTO/TiO ₂ /TBT25/P3HT/Au: las curvas negras son en la oscuridad, las roja son bajo iluminación y las verdes son las curvas de potencia (V X I de la curva roja).	42
Figura 18 a) Curva de corriente versus tensión del dispositivo ITO/TiO ₂ /P3HT/Au, b) Curva de corriente versus tensión del dispositivo ITO/TiO ₂ /TBT25/P3HT/Au: las curvas negras son en la oscuridad, las rojas son bajo iluminación y las verdes son los valores de potencia.	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Muestras y número de capas de TiO ₂ sobre sustratos de vidrio.	26
Tabla 2 Variables para la deposición de P3HT en el dispositivo FTO o ITO/TiO ₂ compacto/TiO ₂ poroso/P3HT/Au	27
Tabla 3 Variables para la deposición de P3HT y TBT25 en el dispositivo FTO o ITO/TiO ₂ compacto/TiO ₂ poroso/TBT25/P3HT/Au	28
Tabla 4 Resultados de la caracterización eléctrica de los dispositivos de estructura FTO/TiO ₂ /P3HT/Au.	40
Tabla 5 Resultados de la caracterización eléctrica del dispositivo de estructura FTO/TiO ₂ /TBT25/P3HT/Au.	41
Tabla 6 Resultados de la caracterización eléctrica del dispositivo de estructura ITO/TiO ₂ /TBT25/P3HT/Au	43
Tabla 7 Resultados de la caracterización eléctrica del dispositivo de estructura ITO/TiO ₂ /P3HT/Au	44

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS TIPO HIBRIDAS ÓXIDO DE TITANIO TiO_2 , POLI (3-HEXILTIOFENO), (P3HT) E IMPLEMENTACIÓN DEL OLIGÓMERO TBT-25 EN SU INTERFACE.

AUTOR: JENNY PAOLA PARRA CAÑAS**

PALABRAS CLAVES: celdas fotovoltaica TiO_2 /P3HT, oligómero TBT-25, eficiencia, fuente de energía alternativa.

DESCRIPCIÓN: El presente escrito es para caracterizar el proceso por el cual se indagó el efecto que tiene el oligómero TBT-25 sobre la eficiencia de celdas fotovoltaicas híbridas TiO_2 /P3HT al incluirse entre la interface del óxido de titanio TiO_2 y el polímero poli(3h3-exilbiofeno P3HT). Se logró por primera vez la funcionalidad de diversos prototipos en los cuales se exploraron factores como la el grosor de la película hasta el efecto de la fotoxidación sobre el oligómero. Este trabajo abre las puertas para continuar con la investigación, intentando mejorar la eficiencia de conversión de las celdas y probando nuevas estructuras y polímeros como capa de acomodación entre los materiales TiO_2 y P3HT. El presente escrito es para caracterizar el proceso por el cual se indagó el efecto que tiene el oligómero TBT-25 sobre la eficiencia de celdas fotovoltaicas híbridas TiO_2 /P3HT al incluirse entre la interface del óxido de titanio TiO_2 y el polímero poli(3h3-exilbiofeno P3HT). Se logró por primera vez la funcionalidad de diversos prototipos en los cuales se exploraron factores como la el grosor de la película hasta el efecto de la fotoxidación sobre el oligómero. Este trabajo abre las puertas para continuar con la investigación, intentando mejorar la eficiencia de conversión de las celdas y probando nuevas estructuras y polímeros como capa de acomodación entre los materiales TiO_2 y P3HT.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director:, Gilles Henri Gauthier Ph.D; Codirector: Luiz Alberto Cury.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF HYBRID PHOTOVOLTAIC CELLS MADE OF TITANIUM OXIDE TiO_2 / POLY (3-HEXYLTHIOPHENE) P3HT OLIGOMER, AND IMPLEMENTATION OF THE TBT-25 OLIGOMER AT ITS INTERFACE .

AUTHOR: JENNY PAOLA PARRA CAÑAS**

KEYWORDS: TiO_2 /P3HT photovoltaic cell, TBT-25 oligomer, efficiency, alternative energy source.

DESCRIPTION: The goal of this work was to characterize the effect of TBT-25 oligomer at the interface between titanium oxide TiO_2 and the polymer poly(3H3-exilbiofeno P3HT) on the efficiency of hybrid photovoltaic cells TCO2/P3HT. We achieved for the first time the functionality of several prototypes in which factors as the thickness of the film or the photo-oxidation of the oligomer were explored. This work opens many opportunities for further research, aiming to improve the conversion efficiency of the cells by testing new structures and polymers as accommodation layer between TiO_2 and P3HT. The goal of this work was to characterize the effect of TBT-25 oligomer at the interface between titanium oxide TiO_2 and the polymer poly(3H3-exilbiofeno P3HT) on the efficiency of hybrid photovoltaic cells TCO2/P3HT. We achieved for the first time the functionality of several prototypes in which factors as the thickness of the film or the photo-oxidation of the oligomer were explored. This work opens many opportunities for further research, aiming to improve the conversion efficiency of the cells by testing new structures and polymers as accommodation layer between TiO_2 and P3HT. . We achieved for the first time the functionality of several prototypes in which factors as the thickness of the film or the photo-oxidation of the oligomer were explored. This work opens many opportunities for further research, aiming to improve the conversion efficiency of the cells by testing new structures and polymers as accommodation layer between TiO_2 and P3HT.

* Thesis

** Faculty of Engineering physic-chemical. School of Chemical Engineering. Director: Gilles Henri Gauthier Ph.D; Co-director: Luiz Alberto Cury ,Dr, Chemical engineer.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo socioeconómico a nivel mundial ha traído consigo una creciente demanda energética que, a su vez, se relaciona con el calentamiento global y el agotamiento de las reservas de petróleo. Según la Agencia Nacional de Petróleo (ANP), si los niveles de consumo de petróleo continúan como hasta ahora, las reservas de petróleo durarían unos 40 años; consecuencia de esto las emisiones de gas carbónico (CO_2) en los últimos 30 años fueron de 715,3 trillones de toneladas, surgiendo así la necesidad de que se investigue en el desarrollo de energías alternativas más limpias, que ayuden a la disminución del efecto invernadero; entre ellas se encuentran las energías renovables: energía eólica, geotérmica, hidráulica y solar que provienen de fuentes como el viento, el calor de la tierra, los ríos, los mares y el sol respectivamente. El calor y la luz del sol pueden ser aprovechadas por medio de colectores térmicos y celdas fotovoltaicas que se encargan de transformar la energía del sol en energía térmica y eléctrica, esta última siendo el objeto de estudio del presente trabajo.

Una celda fotovoltaica está formada por materiales semiconductores que forman una unión p-n, capaz de producir una barrera de potencial que hace posible el efecto fotovoltaico. Este efecto convierte la energía luminosa que transporta los fotones de la luz en energía eléctrica, capaz de impulsar los electrones despididos del material semiconductor a través de un circuito exterior, descubierto por primera vez en 1839 por el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel, llevando a la construcción de la primera celda solar en 1883 por Charles Fritts, quien utilizó materiales de selenio (Se) y oro (Au) para su construcción, logrando una eficiencia de 1% [1]. En 1954, los laboratorios Bell por Chapin, Fuller y Pearson, crearon la celda solar de silicio (Si), con una eficiencia de conversión de 6% [2]; más recientemente, se produjeron celdas solares a escala industrial de

silicio monocristalino, policristalino y amorfo, que presentan eficiencias de conversión de 30%, 14% y 5-10%, respectivamente [3].

Uno de los principales problemas de estas celdas es su baja eficiencia comparada con su alto costo de producción; por esto se hace necesario encontrar formas más económicas de producción. Una solución sería la disminución de costos de producción del silicio, ya que el 90% de las celdas son producidas con este material [4]. otra sería la utilización de nuevos materiales más económicos como los semiconductores orgánicos.

A mediados de los años 50 se observó el efecto fotovoltaico de diversos semiconductores orgánicos sobre sustratos inorgánicos, alcanzando eficiencias en el rango de $(10^{-3}-10^{-1})$ % [5]. En 1990 se descubrió la transferencia de carga fotoinducida entre polímero y fullereno [6] permitiendo la elaboración de heterouniones dispersas (*bulk heterojunctions*) constituidas por polímero y fullereno. Estas celdas solares híbridas formadas por una heterounión de materiales inorgánicos/orgánicos, combinan las propiedades eléctricas y ópticas del semiconductor inorgánico, con las propiedades mecánicas y de fácil procesabilidad del material orgánicos. Entre estos últimos se encuentran los polímeros conjugados. Estos están constituidos por cadenas carbonadas de enlaces sencillos (σ) y dobles (π) alternados, los últimos siendo generados por el solapamiento de los orbitales p_z que, a su vez, originan los orbitales ocupados π y vacíos π^* que se abren obedeciendo a la inestabilidad de Peierls [7, 8]. Esta inestabilidad hace que los orbitales moleculares tengan características análogas a las de las bandas de valencia y de conducción encontradas en los semiconductores inorgánicos, con una brecha (gap) que varía de 1.5 a 3.2 eV. Eso permite una absorción o emisión de luz en el espectro visible con longitudes de onda de 400 a 700 nm [9] siendo así materiales de potencial aplicación en LEDs y celdas fotovoltaicas híbridas.

En 1991, O'Reagan y Grätzel crean el primer dispositivo solar híbrido basado en una capa de dióxido de titanio (TiO_2) nano estructurado sensibilizado con un colorante orgánico en contacto con un electrolito líquido [10], el cual causaba la corrosión del electrodo metálico (Aluminio o plata). Debido a esto se llegó a su sustitución por semiconductores orgánicos sólidos [11], electrolitos poliméricos [12] y polímeros semiconductores [13].

Dentro de estos polímeros semiconductores se encuentra el poli(3-hexiltiofeno) [P3HT]. Su síntesis tradicional se reporta por oxidación directa del monómero respectivo con cloruro férrico como oxidante [14]. El P3HT es un polímero conjugado de tipo p que tiene alta movilidad de huecos (10^{-4} - 10^{-2} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)[15] y absorbe en el espectro de luz visible (400-800 nm), siendo utilizado con gran frecuencia como la capa activa de la OPVs (Organic Photovoltaics); esta capa es la que se encarga de generar el par electrón-hueco (excitón) al absorber los fotones provenientes de la luz solar no reflejada que atraviesa la capa de TiO_2 la cual, al ser transparente, evita la reflexión de la misma, aumentando la cantidad de fotones que llega al P3HT. Estos fotones son transformados en energía acumulada en los excitones, los cuales viajan y se separan gracias a un proceso de difusión en la interface, entre el material dador (P3HT) y el aceptor (TiO_2), obteniéndose dos cargas libres dentro de la capa activa que son recolectadas en los electrodos compuestos por el ánodo (óxido de indio dopado con estaño ITO u óxido de indio dopado con flúor FTO) y el cátodo (oro Au), para luego ser aprovechadas en la generación de corriente con la ayuda de un circuito externo (este funcionamiento se ilustrara más adelante en la figura 1).

El óxido de estaño SnO_2 tiene como principales características: buena conductividad eléctrica, alta transparencia (por encima de 80% en promedio, y aún mayor que 90% para ciertos dopajes) a la radiación electromagnética visible, altamente reflectante a la radiación infrarroja, sustancialmente inerte químicamente, además de una buena adherencia al vidrio. Es estudiado en

presencia de materiales dopantes, principalmente con antimonio (Sb), flúor (F), zinc (Zn) e indio (In). Generalmente el dopaje es usado para disminuir la resistencia de las capas que pueden pasar de 10^{-3} a 10^{-4} Ω cm [16].

El óxido de indio dopado con estaño es una solución sólida de óxido de indio y óxido de estaño, típicamente 90% In_2O_3 , 10% en peso de SnO_2 . Es transparente e incolora en capas delgadas. Es uno de los óxidos conductores más utilizados debido a sus dos propiedades principales, su conductividad eléctrica y transparencia óptica, así como la facilidad con la que se puede depositar como una película fina. ITO se utiliza a menudo para hacer capas conductoras transparentes para las pantallas, tales como las de cristal líquido, planas, de plasma, táctiles y aplicaciones de tinta electrónica. Películas delgadas de ITO también se utilizan en diodos orgánicos emisores de luz, células solares, recubrimientos antiestáticos y blindajes EMI. En diodos orgánicos emisores de luz, el ITO se utiliza como ánodo [17].

Los metales con elevada función de trabajo como el oro Au (5.1 eV) son los electrodos más apropiados para este tipo de dispositivos fotovoltaicos de heterounión $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$. Esto debido a que el Oro (Au) queda del lado de recolecta de huecos y su función de trabajo se encuentra muy próxima a la banda HOMO del polímero P3HT (5.25 eV), lo que facilita la transferencia de huecos.

Sin embargo el uso de polímeros conjugados conduce a un nuevo problema, las eficiencias de conversión son relativamente bajas (0,05 a 0,6 %) [18] comparadas con las celdas fotoelectroquímicas de Grätzel. Diversas propuestas se hicieron con el objetivo de mejorar esta eficiencia, como la síntesis de nuevos colorantes. Aun así, las eficiencias continúan limitadas a valores inferiores a 2,6% [19]. En principio, estas bajas eficiencias fueron atribuidas a la resistencia que opone el polímero a su infiltración en la matriz de óxido nanoestructurado, causada por la hidrofobicidad (poca afinidad) entre el material TiO_2 y el polímero [20]. La infiltración

es función de la estructura química del polímero y el espesor de la matriz del óxido [21]; la utilización de polímeros conjugados que pueden ser preparados en soluciones acuosas y el aumento en el área superficial de la interfaz óxido/polímero son alternativas para aumentar la infiltración entre estas dos fases.

Al ser el P3HT un polímero que se disuelve solo en solventes orgánicos, en la École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (Escuela Nacional de Química de Montpellier), de Francia, se estudió la síntesis de nuevos oligómeros y polímeros que contengan terminaciones imidazol en las ramificaciones de su cadena principal, buscando mejorar la infiltración del poli(3-hexiltiofeno) P3HT a la matriz de óxido de titanio TiO_2 , con el propósito de mejorar la transferencia de cargas que ocurre en la interface del material dador (P3HT) y el aceptor (TiO_2). Entre los oligómeros sintetizados se encuentra un compuesto llamado TBT-25. Este oligómero se encuentra en estudio y caracterización por estudiantes del Laboratorio de Materiales Semiconductores del Departamento de Física de la Universidad Federal de Minas Gerais en la cual se desarrolló esta investigación.

El presente trabajo tiene como objeto describir el proceso mediante el cual fueron elaboradas y caracterizadas celdas fotovoltaicas híbridas TiO_2 /P3HT, que tengan un comportamiento tipo diodo como lo enuncia la teoría, analizando la utilización del oligómero TBT-25 en la interface entre los dos materiales TiO_2 y P3HT.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

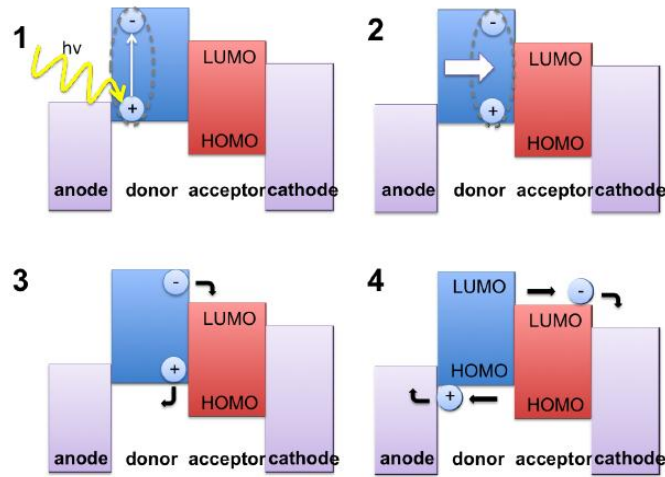
1.1 ESTRUCTURA DE LOS DISPOSITIVOS

El mecanismo de funcionamiento de las cuatro estructuras se ilustra en la Figura 1 y se puede resumir de la siguiente manera:

Un electrón en el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del material orgánico (P3HT), absorbe un fotón y se excita en el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO), creando un excitón (par electrón-hueco enlazado) (1), que viaja a la interfaz de dos materiales (donante de electrones P3HT y aceptor de electrones TiO_2) (2) y se disocia en la misma (3). Los portadores de carga libres recién separados se difunden hacia a los electrodos óxido de indio dopado con fluor (FTO) o óxido de indio dopado con estaño (ITO) y Oro (Au) en los extremos opuestos de la OPV, produciéndose un flujo a través de un circuito externo, lo que genera una corriente (4).

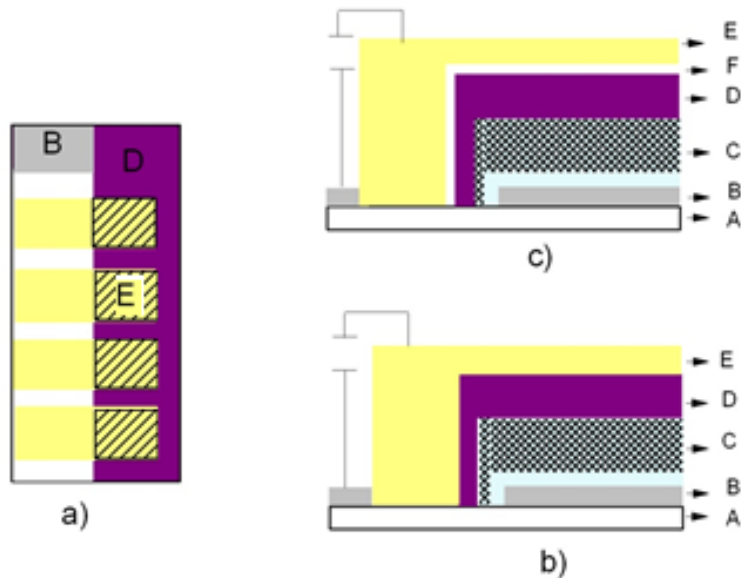
Se realizaron cuatro tipos de OPV siguiendo el diagrama de flujo mostrado en la Figura 3. Los dos primeros estaban compuesto por cinco capas, FTO/ TiO_2 compacto/ TiO_2 poroso/P3HT/Au, ITO/ TiO_2 compacto/ TiO_2 poroso/P3HT/Au y los otros dos por seis capas FTO/ TiO_2 compacto TiO_2 poroso/P3HT/TBT-25/Au ITO/ TiO_2 compacto/ TiO_2 poroso/P3HT/TBT-25/Au. Estos son representados en la Figura 2.

Figura 1 Charge carrier generation in OPVs



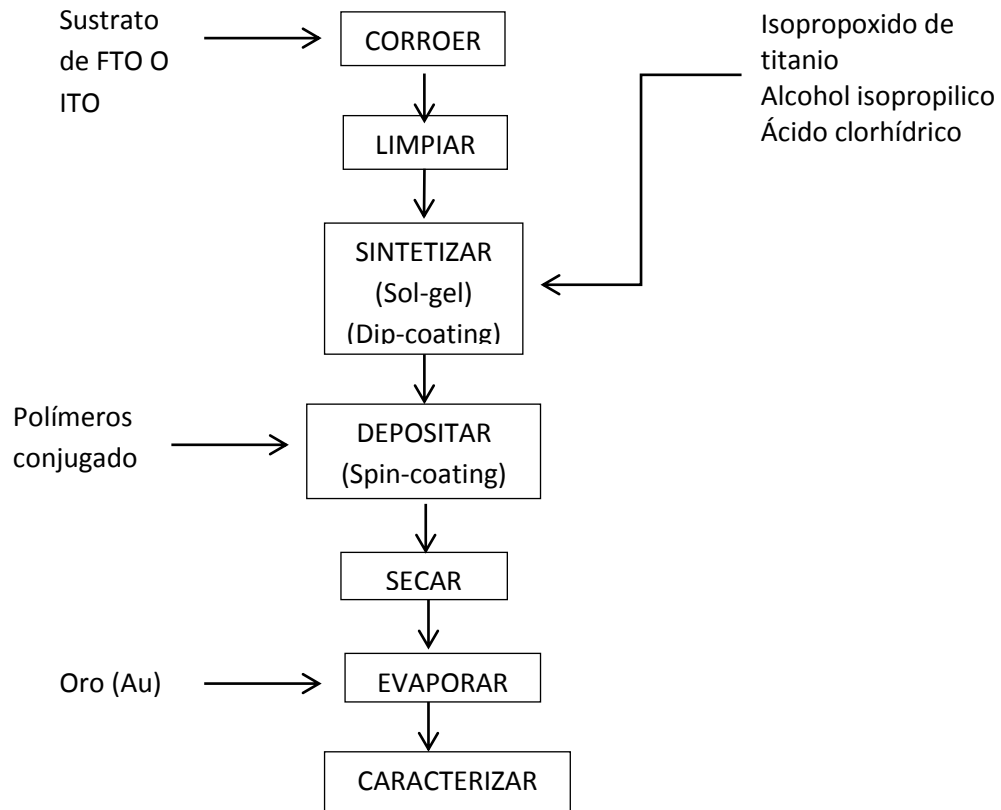
Tomado de [Synthesis and Characterization of P3HT:PCBM Organic Solar Cells]

Figura 2 Estructura de los dispositivos: a) vista superior de una muestra con cuatro dispositivos; la parte activa del dispositivo es el área sombreada. b) y c) vista frontal: Vidrio (A), FTO o ITO (B), capa densa de TiO_2 seguida de capa porosa (C), P3HT, (D), T BT25 (F), Au (E).



Fuente: Autor

Figura 3 Diagrama de flujo del proceso de preparación y caracterización de los dispositivos fotovoltaicos híbridos

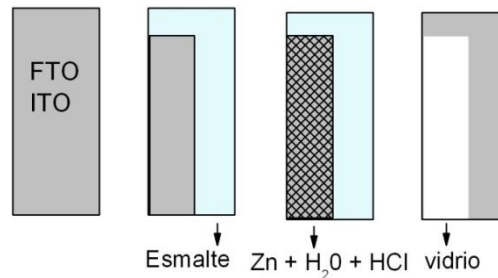


Fuente: Autor

1.2 CORROSIÓN Y LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS.

Los sustratos de óxido de estaño dopado con indio (ITO) y con flúor (FTO) fueron estructurados químicamente para evitar cortos circuitos, con la perforación del polímero al momento de hacer los contactos; para tal propósito se adicionó polvo fino de zinc (Zn), agua desionizada y ácido clorhídrico, cubriéndose con cinta pegante la parte de la muestra que se desea corroer (la parte gris de la segunda muestra en la Figura 4) y protegiendo con esmalte la restante.

Figura 4 Etapas para la corrosión de FTO o ITO.



Fuente: Autor

Una vez terminado el proceso de corrosión, los substratos fueron limpiados para remover moléculas de grasa, polvo y otros residuos que afectan la eficiencia de la celda o promueven presencia de cortos circuitos.

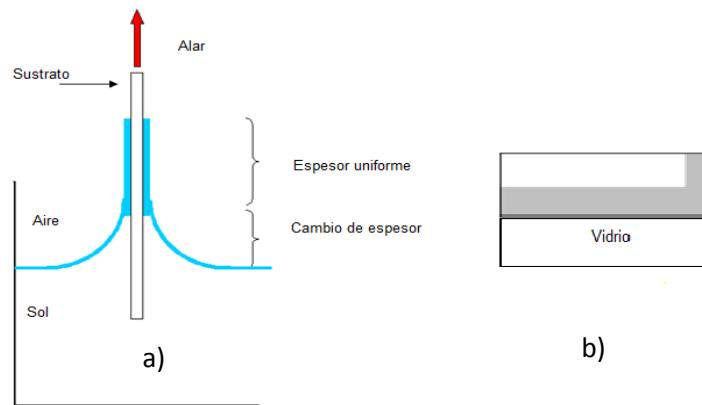
Las muestras corroídas se pusieron en un vaso de precipitado, se cubrieron con acetona y se pusieron en ultrasonido por cinco minutos tres veces (o hasta retirar por completo el esmalte); posteriormente se sumergieron en alcohol isopropílico y agua desionizada dos veces cada una por 10 minutos. Después fueron secados con nitrógeno N₂ y utilizados en las siguientes etapas de fabricación del dispositivo. Este método no causa alteraciones significativas en la rugosidad de los filmes como ocurre al utilizar agua regia, ni depende de equipamientos costosos como el método de plasma de oxígeno [22].

1.3 SINTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂.

1.3.1 Sinterización de Películas de TiO₂ por el método sol-gel: Las películas de TiO₂ fueron preparadas por el método sol-gel [19]; se mezclaron, taparon y se mantuvieron en agitación magnética durante 2 horas 50mL de alcohol isopropílico C₃H₈O 99,5% (Cromolíne Química fina), 5mL de isopropóxido de titanio C₁₂H₂₈O₄Ti 97% (ALDRICH) y 2mL de ácido clorhídrico HCl al 32% (Vetec Química fina), que

fueron depositados por la técnica dip-coating, con una velocidad de 30mm/min, sobre el sustrato de ITO o FTO ya tratado. Se adhirió un vidrio en la parte inferior del sustrato para evitar el cambio de espesor provocado por la tensión superficial del sol durante la etapa de drenaje [23] (ver Figura 5).

Figura 5 a) Cambio de espesor en la etapa de drenaje provocado por la tensión superficial del sol b) adición de sustrato de vidrio a la muestra, buscando que el cambio de espesor ocurra en el vidrio.



El sustrato se sumergió cinco veces en el sol, para obtener un grosor de material depositado de 100nm; la primera película se sinterizó a 500°C por dos horas; con el fin que sea más densa, lo que permite evitar cortos circuitos. Las otras cuatro fueron sinterizadas a 450°C durante dos tiempos diferentes, 30 min y 2 h, buscando cuál de los dos generaran una superficie más porosa. Entre cada una de las películas se realizó un secado a 80°C por 10 minutos para conseguir una buena adherencia, ayudando el apropiado crecimiento de las películas.

1.3.2 Sinterización de Películas de TiO₂ con nanotubos de carbonos funcionalizados NTC B04. Para aumentar la porosidad de la capa de TiO₂ durante la preparación del sol se agregaron y dispersaron en ultrasonido por 20 minutos 2,2mg de nanotubos de carbono funcionalizados NTC B0₄ (producidos por

el laboratorio de nanomateriales del Instituto de Ciencias Exactas ICEX) en los 50mL de alcohol isopropilico y se siguió el proceso para preparar las películas.

Con el propósito de saber cómo la adición de NTC B₀₄ afecta la resistencia eléctrica de la capa de TiO₂, se realizó una prueba de resistividad de dos muestras, con y sin NTC B₀₄, ya que la resistencia del material es una propiedad que limita la corriente y por tanto disminuiría la eficiencia de la OPV.

Las mediciones de resistencia eléctrica de las dos estructuras realizadas con el fin de aumentar el área superficial del TiO₂, fueron hechas con una Fuente Keithley 237 con el que se aplicó voltaje dentro de un rango de -50mV a 50mV, midiéndose la corriente, el resultado siendo graficado con el software Labview. Estos ensayos se hicieron con iluminación en el laboratorio y en la oscuridad para observar la influencia de este parámetro sobre el material.

Para saber el estado de la capa de TiO₂ se realizaron los siguientes estudios preliminares a la construcción del dispositivo completo, descartando así posibles falencias en la estructura hasta el momento.

1.4 ESTUDIOS PRELIMINARES DE LA CAPA DE TIO₂

1.4.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) Con el objeto de observar la porosidad de la película de TiO₂, se utilizó la microscopía de fuerza atómica (AFM – Atomic Force Microscopy) en la que una sonda extremadamente fina (~100 Å de diámetro) barre la superficie de la muestra. La sonda es montada sobre la extremidad libre de una palanca que mide cerca de 100 a 200 μm de longitud. Cuando la sonda se aproxima a la muestra, la palanca es deflectada, emitiendo una señal que es monitoreada por un detector a medida que la sonda barre la muestra. Esta señal de deflexión es utilizada por el computador para generar un

mapa de la topografía de la superficie de la muestra [24]. Las imágenes de topografía del TiO₂ tomaron con un microscopio AFM Solver Pro marca NTMDT con punta de silicio dopado.

1.4.2 Espectroscopia Ramán Se realizó un análisis por espectroscopia Ramán, una técnica fotónica de alta resolución, que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material, compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación. Este se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático [25]. Esta técnica se hizo con un equipo Horiba Jobin-Yvon T64000 acoplado a un microscopio óptico. Se utilizó para analizar una muestra de TiO₂ sobre FTO queriendo saber en qué fase se encontraba después del método de sinterización utilizado.

1.4.3 Elipsometría Espectroscópica. La elipsometría es una técnica óptica para la caracterización de superficies y recubrimientos de medios, basada en la medida del cambio de la polarización de la luz al ser reflejada o transmitida por la superficie o el recubrimiento utilizado. La elipsometría espectroscópica (Spectroscopic Ellipsometry, SE), consiste en la obtención de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ para diferentes longitudes de onda. El intervalo espectral en el que trabajan los elipsómetros comerciales es 150 nm a 33 μ m [26]. Se usó un elipsómetro (Inc. Elipsômetro J.A Wollan Co., modelo M2000), para medir el grosor de tres muestras de TiO₂ que fueron sinterizadas sobre sustratos de vidrio, manteniendo fija la velocidad de inmersión (30mn/min) y aumentando el número de capas (ver Tabla 1), esto con el fin de encontrar el número de capas necesarias para obtener un grosor de TiO₂ de 100nm.

Tabla 1 Muestras y número de capas de TiO₂ sobre sustratos de vidrio.

Muestra	Número de capas
P1	1
P2	3
P3	5

Fuente: Autor

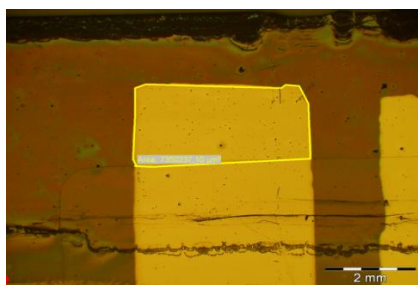
1.5 DEPOSICIÓN DEL POLÍMERO P3HT Y EL OLIGÓMERO TBT-25

Los polímeros conjugados P3HT y el oligómero TBT-25 fueron disueltos en solventes orgánicos y depositados por la técnica de spin-coating [23], usando un spinner (WS-65SZ-GNPP/LITE) dentro de una sala limpia.

Para el P3HT en un principio se utilizó cloroformo (CHCl₃) como solvente, el cual fue cambiado después por 1,2-diclorobenceno (C₆H₄Cl₂) debido a que este último es un solvente aromático clorado de elevado momento dipolar y constante dieléctrica, que favorece la solubilidad del polímero P3HT [27].

Para el oligómero TBT25 se usó Etanol (C₂H₆O), buscando una alta absorbanza de luz solar; una baja resistividad, recombinación de cargas y repulsión en la interface entre el TiO₂ y el P3HT; esta última debida a su naturaleza química [23]Ffueron manipuladas en las dos estructuras las siguientes variables: substrato, concentración del polímero, velocidades de rotación, temperatura y tiempo de secado. Los experimentos realizados y sus condiciones se muestran en las Tablas 1 y 2 (arquitectura de dispositivo sin y con oligómero). Cada una de las estructuras contenía cuatro dispositivos de áreas variables, las cuales fueron medidas con un microscopio óptico Olympus BX51, asi como se muestra en la Figura 6.

Figura 6 Imagen de la muestra F1 dispositivo 1 tomada por el microscopio óptico, que permite calcular el área de la muestra.



Fuente: Autor

Para la primera estructura se utilizaron concentraciones de P3HT de 5 mg/mL y temperaturas de secado de 80°C para la solución con cloroformo y de 20 mg/mL y 115 °C para la solución con 1,2-Diclorobenceno (Tabla 2).

Tabla 2 Variables para la deposición de P3HT en el dispositivo FTO o ITO/TiO₂ compacto/TiO₂ poroso/P3HT/Au

Muestras	Sustrato	Concentración (mg/ml)	Velocidad de rotación (rpm)	Tiempo de rotación (s)
A1	FTO	5	800	120
V4, V10	FTO	20	800	120
V6	FTO	20	700	120
F5	ITO	20	1200	120

Fuente: Autor

En la segunda estructura se usó la última concentración de 20 mg/mL, con temperatura de secado de 115°C, por 5 minutos para P3HT, y 2,3 mg/mL, 45°C por 5 minutos para el TBT25 (Tabla 3).

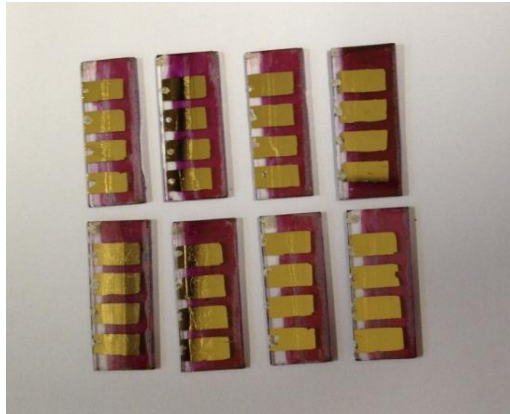
Tabla 3 Variables para la deposición de P3HT y TBT25 en el dispositivo FTO o ITO/TiO₂ compacto/TiO₂ poroso/TBT25/P3HT/Au

Muestra	Sustrato	Velocidad de rotación (rpm) TBT25	Velocidad de rotación (rpm) P3HT	Tiempo de rotación (s)
V9	FTO	1000	800	120
V15	FTO	1000	1200	120
F1	ITO	2000	1200	120
F2	ITO	3000	1200	120
F3	ITO	2000	1600	120
F4	ITO	1000	1200	120

1.6 EVAPORACIÓN DE ORO.

Para depositar la capa de oro (Au), se usaron mascararas de cobre delimitando el área donde se quería evaporarlo con ayuda de una evaporadora (BAE 250 Coating System) ubicada en una sala limpia. Se depositaron 150 nm de oro que fueron evaporados sobre cuatro dispositivos por cada muestra de la etapa anterior. Una vez evaporado el oro las estructuras terminadas se muestran en la Figura 7, quedando listas para su caracterización eléctrica.

Figura 7 vista superior de 6 dispositivos con cuatro celdas sobre cada uno.



Fuente: Autor

1.7 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LA ESTRUCTURA FOTOVOLTAICA.

1.7.1 Espectroscopia ultravioleta visible UV/vis Las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta visible es importante para el análisis cuantitativo de compuestos que contienen cromóforos, convirtiendo el análisis en una huella dactilar que puede usarse en ocasiones para identificar compuestos [28]. Se hicieron medidas ópticas de las estructuras vidrio/P3HT, vidrio/TBT25/P3HT y de la celda completa con el fin de conocer sus espectros de absorción, analizando la influencia de los diferentes materiales de la OPV. Estas medidas fueron realizadas usando un espectrómetro de modelo UV 3600 de la Shimadzu Scientific Instruments.

1.7.2 Fotoluminiscencia (PL) La luminiscencia se define como la desexcitación de un átomo o molécula con emisión de fotones. La excitación del material luminiscente es un prerequisite para la emisión. De acuerdo al origen de esta excitación el proceso luminiscente puede ser distinguido como electroluminiscencia, quimioluminiscencia, sonoluminiscencia y fotoluminiscencia; en esta última se utilizan fotones de baja energía para excitar el sistema [29]. Se

realizó la fotoluminiscencia de las tres estructuras anteriores: vidrio/P3HT, vidrio/TBT25/P3HT y la celda completa. Estas mediciones se hicieron en el vacío para evitar la oxidación por foto-oxidación, a temperatura ambiente y utilizando un láser de longitud de onda $\lambda=375\text{nm}$. Esta técnica se usó para saber si el polímero P3HT tiene alguna interacción química con alguno de los materiales de la OPV.

1.8 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LOS DISPOSITIVOS.

La caracterización eléctrica fue realizada en atmosfera inerte dentro de una caja en la cual se hizo vacío, esto con el objetivo de evitar la degradación del polímero producida por la presencia de oxígeno. Para las medidas bajo iluminación fue utilizado un simulador solar (ABET technologies Sun 2000) con lámpara xenón calibrada con una celda solar de referencia (proporcionada por el fabricante) a 1000 W/m^2 , bajo la condición de iluminación AM 1.5 (estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo cenit del Sol es de 48°). Estas mediciones se hicieron con los dispositivos iluminados por el lado del ITO o FTO, según la muestra. Se obtuvieron las curvas J-V y se determinaron las eficiencias con un medidor-fuente de corriente-voltaje. La eficiencia η y el factor de llenado FF son calculados a partir de las ecuaciones siguientes:

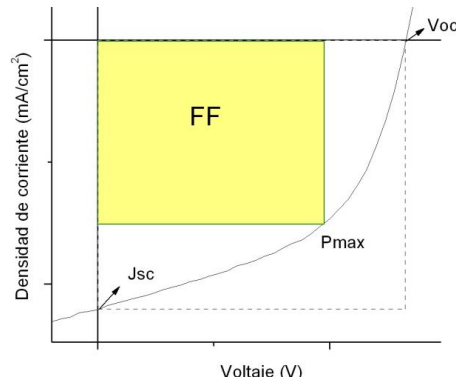
$$\eta = FF * \frac{J_{sc} V_{oc}}{P_{in}}$$

$$FF = \frac{V_m J_m}{J_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{max}}{J_{sc} V_{oc}}$$

dónde: V_{oc} es el voltaje de circuito abierto, J_{sc} la densidad de corriente de corto circuito, V_m el voltaje de potencia máximo, J_m la densidad de corriente de potencia máxima, se calcula al multiplicar los valores de densidad de corriente y voltaje

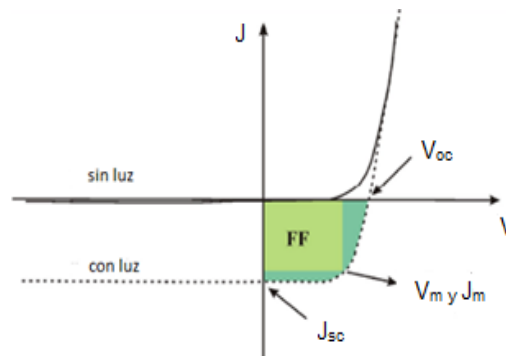
máximos (ver figuras 8 y 9). P_{in} es la intensidad de iluminación incidente (1000 W/m^2).

Figura 8 Gráfica J-V para una celda OPV típica. Geométricamente, el factor de llenado (FF) puede visualizarse como la razón de áreas del rectángulo amarillo y el rectángulo punteado ($P_{max}/V_{oc}J_{sc}$).



Fuente: Autor

Figura 9 Curva de rectificación característica de una celda fotovoltaica en la oscuridad y bajo iluminación.



Fuente: Autor

Según la Figura 9, la curva continua es obtenida operando sin luz y la curva punteada con luz incidiendo sobre el dispositivo. En la oscuridad, la corriente es

practicamente nula hasta que el voltaje directo tenga un determinado valor. En este caso, la celda actua de forma equivalente a un diodo. Bajo iluminación surge una corriente negativa opuesta a la corriente debido al voltaje directo aplicado [30, 31].

1.9 OPTIMIZACIÓN DE LA EFICIENCIA

Una vez se obtuvo una celda que tuviera el comportamiento característico, se buscó aumentar su eficiencia disminuyendo la resistencia del P3HT al disminuir su espesor, sin que se viera muy comprometida su absorbancia. Para esto se usaron las dos técnicas ya descritas: la espectroscopia ultravioleta visible UV/vis (medición de absorbancia) y la elipsometria Espectroscópica (medición de espesor).

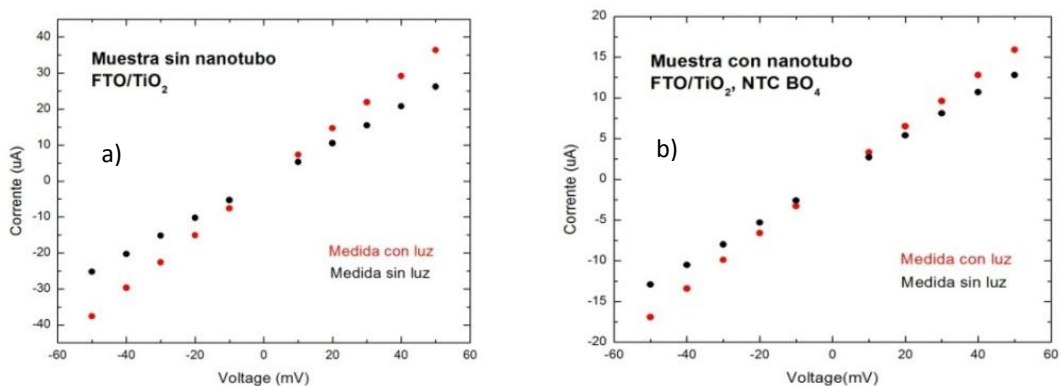
Se elaboraron cinco muestras de P3HT sobre vidrio por spin coating a diferentes velocidades de rotación (800, 1200, 1600, 2000, 2400 rpm) para observar la variación de la absorción óptica con respecto al grosor del polímero, ya que se quiere obtener un grosor de 100nm que genera un factor de llenado mayor [20], aumentando la eficiencia de la OPV. Se realizó mediciones por Espectroscopia ultravioleta visible UV/vis sobre las cinco muestras para obtener las curvas de sus respectivas absorbancias y se usó la Elipsometria Espectroscópica para encontrar el grosor de cada capa depositada a las diferentes velocidades, ya que el grosor es un factor limitante tanto para la movilidad de los excitones en el polímero por la necesidad de llegar en el menor tiempo posible a la interface antes de que ocurra la recombinación. [10] como para la corriente al aumentar la resistencia.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1 RESISTIVIDAD CON Y SIN NTC BO₄

De la prueba de resistividad realizada a las dos muestras, se obtuvo que la utilización de nanotubos funcionalizados NTC BO₄ aumenta la resistencia de la película como se puede observar en la Figura 10.

Figura 10 Curva V-I a) FTO/TiO₂ b) FTO/TiO₂-NTC BO₄



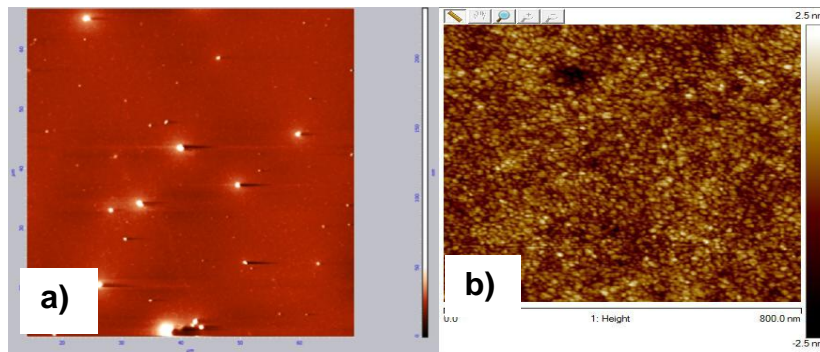
Fuente: Autor

Si se toma el mismo voltaje de 40 mV en las dos estructuras tenemos que la corriente es de 12,8 μA con y de 29,2 μA sin NTC BO₄, por lo que se puede descartar su implementación en la estructura de las OPV. También es posible apreciar como la pendiente de la curva $V \times I$ en presencia de luz es mayor lo que indica un comportamiento fotovoltaico de la capa de TiO₂.

2.2 ESTUDIOS PRELIMINARES DE LA CAPA DE TiO₂

2.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) Debido a que la transferencia de carga ocurre en la interface de 20nm entre los materiales dador y aceptor, el tamaño de los poros que promueven la misma son de un orden inferior a este tamaño, el cual no pudo ser observado por la técnica de AFM ya que con ella se consiguen imágenes de 10x10µm y de 400x400nm como la que se ven en las Figura 11a) y 11b).

Figura 11 Imágenes de AFM para una película de TiO₂ sobre ITO con una capa densa de 20 nm sinterizada a 500°C y cuatro capas porosas de 80nm sinterizadas a 450°C.



Fuente: Autor

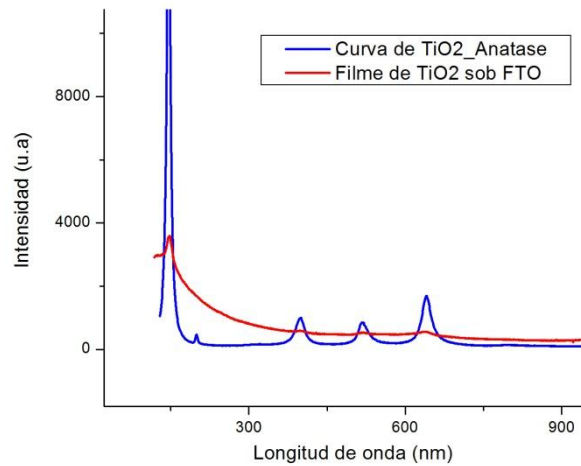
Se recomienda utilizar otras técnicas como microscopía electrónica de barrido [24] que permite ver la infiltración del polímero en la matriz de TiO₂ o la adsorción de nitrógeno [32] para medir el área superficial de la película de TiO₂.

Por otra parte, en la Figura 11a) se observa que la película es homogénea y no presenta huecos que provocarían cortos circuitos en la estructura, demostrando que el proceso de limpieza utilizado fue eficiente. Los puntos blancos son formaciones de cristales de TiO₂, esto teniendo en cuenta que en las imágenes de

topografía lo que aparece más claro es más alto y lo que es más oscuro es más bajo.

2.2.2 Espectroscopia (RAMAN)

Figura 12 Espectro RAMAN de una película de TiO₂ sobre FTO.

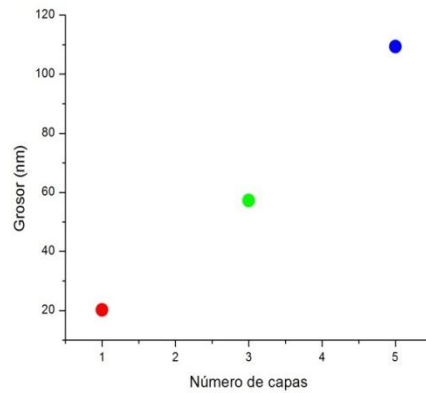


Fuente: Autor

Se encontró que la fase cristalina de las películas de TiO₂ es anatasa, al comparar el espectro obtenido con uno de la base de datos del centro de RAMAN de la UFMG, ya que muestra los picos característicos de esta fase.

2.2.3 Elipsometría Espectroscópica. Las curvas obtenidas por Elipsometría Espectroscópica fueron ajustadas a modelos teóricos, para calcular el grosor de las capas de TiO₂. Encontramos que para una capa de TiO₂ depositada a 30 mm/min se obtiene un grosor aproximado de 20 nm; por lo que se precisa de 5 capas para obtener el grosor deseado de 100 nm.

Figura 13 Resultados del grosor por elipsometria espectroscópica para diferentes números de capas de TiO₂.

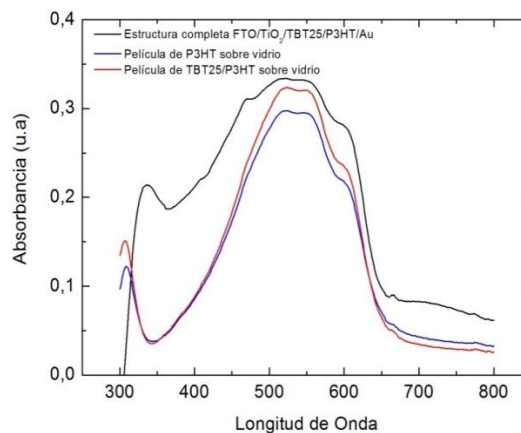


Fuente: Autor

2.3 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LA ESTRUCTURA FOTOVOLTAICA.

2.3.1 Espectroscopia ultravioleta visible UV/vis.

Figura 14 Espectros de absorción de la estructura completa FTO/TiO₂/TBT-25/P3HT/Au, las películas de TBT-25/P3HT y el P3HT sobre vidrio.

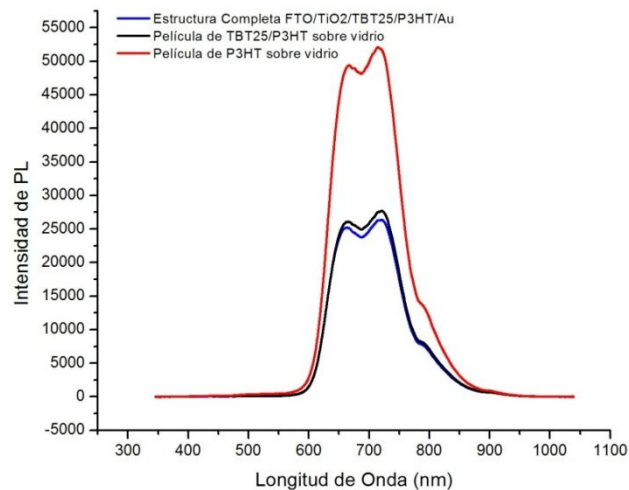


Fuente: Autor

Como se puede observar en la Figura 14, la similitud entre la curva de la estructura P3HT y TBT25/P3HT, se debe a la delgadez de la capa de TBT25 la cual se logra por su baja concentración (2,3 mg/ml) y a la alta velocidad de rotación (2000 rpm) durante su deposición, lo que impide observar la absorción del TBT-25 para la región de 400-500 nm. En cambio, la curva de absorción de la OPV presenta una banda en el rango de 300-400 nm la cual se debe a la luz dispersada por el oro, a la capa del FTO que absorbe en este rango y a la capa de TiO₂ que presenta la mayor absorción fundamental en el rango de luz ultravioleta 320-400 nm [14].

2.3.2 Fotoluminiscencia (PL)

Figura 15 Espectros de fotoluminiscencia de la estructura completa FTO/TiO₂/TBT-25/P3HT/Au, las películas de TBT-25/P3HT y el P3HT sobre vidrio.



Fuente: Autor

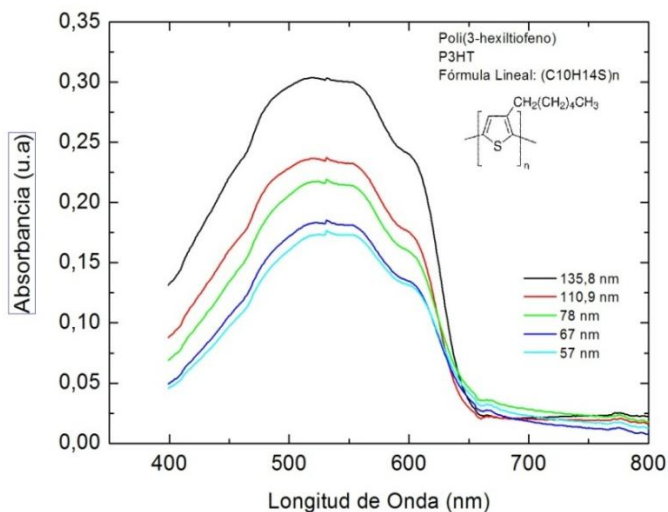
Como se muestra en la Figura 15, la emisión óptica de las tres estructuras P3HT, TBT25/P3HT y OPV ocurre a las mismas longitudes de onda (600-800nm), lo que indica que la emisión del P3HT no cambia al variar el sustrato sobre el cual es

depositado. También se ve que el polímero P3HT no reaccionó químicamente con ninguno de los materiales presentes en la estructura fotovoltaica pues el aspecto de la curva es el mismo.

2.4 ABSORBANCIA VERSUS ESPESOR.

En la Figura 16, se puede ver que la absorción óptica del P3HT es proporcional al grosor de la película polimérica, comprobándose que al aumentar la velocidad de rotación del *spinner*, disminuye el espesor de la película, y por ende la absorción de la misma. También se ve que el polímero P3HT absorbe en la región visible (400-600nm) con un máximo de absorción en $\lambda = 519$ nm, lo cual no depende de las condiciones de deposición del polímero. Se encontró que con las velocidades de rotación con las cuales fueron fabricados los dispositivos (800, 1200 y 1600 rpm) se tienen unos espesores de película de 135,8; 110,9 y 78 nm, respectivamente; la velocidad de rotación de 1200 rpm es la que genera aproximadamente el grosor deseado de 100nm. Es necesario señalar que estos valores podrían cambiar en la estructura de la celda, pues el sustrato utilizado para estas medidas fue vidrio, el cual tiene unas propiedades topográficas diferentes a las del material TiO₂.

Figura 16 Espectros de absorción a temperatura ambiente con velocidades de rotación desde 800 rpm (curva negra), hasta 2400 rpm (curva celeste) con intervalos de 400 rpm entre sí.



Fuente: Autor

2.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS.

2.5.1 Estructura con FTO/TiO₂/P3HT/Au En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos para la estructura *FTO/TiO₂/P3HT/Au*. Para esta primera estructura tenemos tres muestras V4, V6 y V10. Las muestras V4 y V10 fueron realizadas en las mismas condiciones de concentración del polímero P3HT, velocidades de rotación en la deposición tanto del oligómero TBT-25, como del P3HT (ver tabla 2), razón por la cual las eficiencias promedio de sus celdas no tienen una diferencia radical (0,028% y 0,029%). Para facilitar la visualización, de los valores de eficiencia se presentan como una proporción de 10.000 y no por 100.

Tabla 4 Resultados de la caracterización eléctrica de los dispositivos de estructura FTO/TiO₂/P3HT/Au.

muestra	FF (%)	$\eta(\%)/100$	V _{OC} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{pm} (V)	J _{pm} (mA/cm ²)	Área (cm ²)
V4_01	43	3,05	0,627	-0,1120	0,444	-0,0686	1,196 E-04
V4_02	45	2,93	0,642	-0,1009	0,445	-0,0659	1,1407E-04
V4_03	36	2,35	0,607	-0,1073	0,370	-0,0635	1,1876E-04
V6_01	36	3,32	0,510	-0,1803	0,341	-0,0974	9,762E-05
V6_02	52	5,14	0,652	-0,1518	0,461	-0,1114	9,1255E-05
V6_03	12	0,69	0,380	-0,1505	0,341	-0,0204	8,511E-05
V6_04	37	1,06	0,425	-0,0681	0,261	-0,0407	3,98E-05
V10_01	42	3,31	0,647	-0,1228	0,403	-0,0822	1,0435E-04
V10_02	47	4,24	0,671	-0,1353	0,479	-0,0886	8,3039E-05
V10_03	41	0,34	0,631	-0,0133	0,380	-0,0090	8,9303E-05
V10_04	42	3,52	0,666	-0,1253	0,490	-0,0719	1,0227E-04

Fuente: Autor

La mayor eficiencia para este tipo de estructura, se encontró en la celda V6_02 siendo de 0,0514%, pero también se observa que esta eficiencia no se mantiene en las demás celdas. Esto puede ser debido a la baja velocidad de rotación (700rpm) que impide una dispersión homogénea del P3HT sobre el sustrato, encontrándose que las mejores condiciones hasta el momento son las de las muestras V4 y V10 (800rpm) en las cuales las eficiencias de sus dispositivos permanecieron cercanas; se debe recordar que estas celdas se realizaron antes de la etapa de optimización de la eficiencia.

2.5.2 Estructura con FTO/TiO₂/TBT25/P3HT/Au Como se nota en la Tabla 5, entre las muestras V9 y V15 existe una notable diferencia entre sus eficiencias; a pesar de tener la misma estructura, las muestras fueron preparadas en diferentes fechas lo que lleva a pensar en una posible foto-oxidación del oligómero TBT-25,

provocada por el ingreso de aire en la solución al momento de su deposición en la estructura [33], por esto se omiten los resultados de la estructura V15 en el estudio.

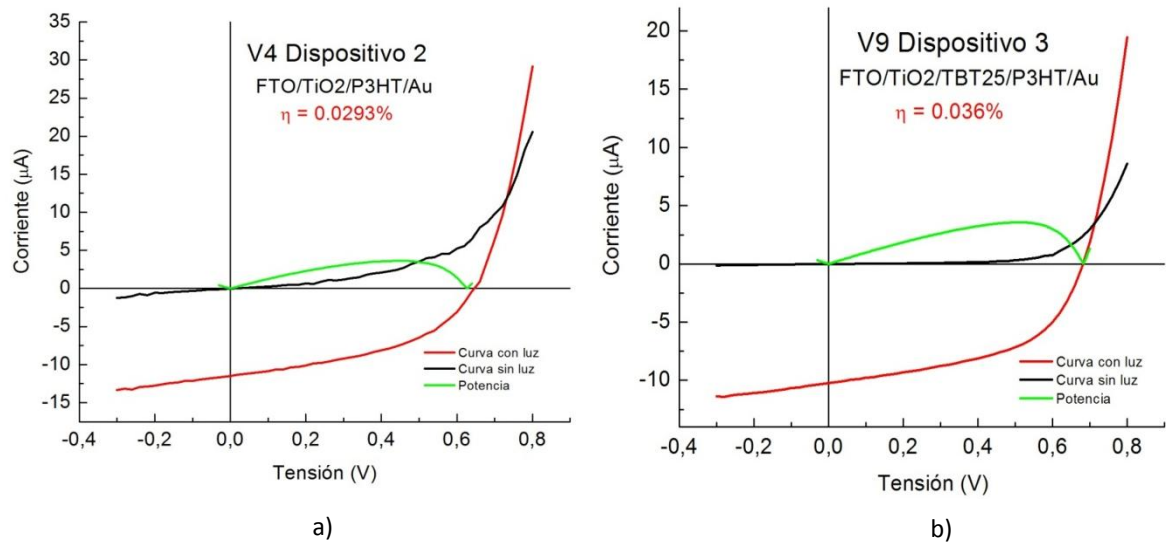
Tabla 5 Resultados de la caracterización eléctrica del dispositivo de estructura FTO/TiO₂/TBT25/P3HT/Au.

Muestra	FF (%)	$\eta(\%)/100$	V _{OC} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{pm} (V)	J _{pm} (mA/cm ²)	Área (cm ²)
V9_01	49	2,79	0,663	-0,0859	0,499	-0,0559	1,042E-04
V9_03	51	3,58	0,683	-0,1025	0,519	-0,0691	9,987E-05
V9_04	50	3,08	0,666	-0,0928	0,487	-0,0633	9,53E-05
V15_02	32	1,46	0,475	-0,0953	0,283	-0,0515	8,36E-05
V15_03	31	0,98	0,339	-0,0917	0,190	-0,0514	8,977E-05
V15_04	28	0,42	0,212	-0,0713	0,115	-0,0366	8,8E-05

Fuente: Autor

Como se puede apreciar en la Figura 17, la curva que contiene el oligomero TBT-25 tiene una forma más característica de celda fotovoltaica ya que la curva sin iluminación (negra) tiene un comportamiento tipo diodo y no presenta ruido. Este comportamiento impide el paso de corriente en el tercer cuadrante, pasando la curva por encima del eje horizontal.

Figura 17 a) Curva de corriente versus tensión del dispositivo FTO/TiO₂/P3HT/Au, b) Curva de corriente versus tensión del dispositivo FTO/TiO₂/TBT25/P3HT/Au: las curvas negras son en la oscuridad, las roja son bajo iluminación y las verdes son las curvas de potencia (V X I de la curva roja).



Fuente: Autor

Al comparar la Figura 17b) con la Figura 9 (curva de rectificación característica de una celda fotovoltaica en la oscuridad y bajo iluminación), es posible observar su gran similitud, pero sin obtener un aumento significativo en la eficiencia del dispositivo como se puede observar al comparar los valores para el dispositivo V4 (0,028%) y el dispositivo V9 (0,03%).

2.5.3 Estructura con ITO/TiO₂/TBT25/P3HT/Au Como se puede ver en la Tabla 6, la variación de las eficiencias en esta estructura corresponde a la diferencia de velocidades de deposición tanto del óligomero como del polímero (Tablas 1 y 2).

Tabla 6 Resultados de la caracterización eléctrica del dispositivo de estructura ITO/TiO₂/TBT25/P3HT/Au

Muestra	FF (%)	η (%)/100	V _{OC} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{pm} (V)	J _{pm} (mA/cm ²)	Área (cm ²)
F1_01	42	2,16	0,616	-0,0833	0,461	-0,0469	7,4E-05
F1_03	45	3,32	0,655	-0,1116	0,461	-0,0719	6,2E-05
F1_04	44	3,66	0,625	-0,1175	0,461	-0,0697	7,0E-05
F2_01	56	4,12	0,556	-0,1462	0,461	-0,0983	8,4E-05
F2_03	46	3,31	0,638	-0,1120	0,461	-0,0717	6,1E-05
F2_04	56	0,37	0,494	-0,0133	0,461	-0,0079	5,7E-05
F3_01	43	4,21	0,574	-0,1722	0,335	-0,1256	7,0E-05
F3_04	50	4,44	0,600	-0,1471	0,440	-0,1009	7,7E-05
F4_01	50	1,10	0,602	-0,0370	0,501	-0,0220	7,9E-05
F4_02	49	1,79	0,624	-0,0585	0,490	-0,0365	6,4E-05
F4_04	46	1,68	0,627	-0,0579	0,465	-0,0360	7,0E-05

Fuente: Autor

Se encontró que la velocidad de deposición del polímero P3HT es la que tienen mayor influencia sobre la eficiencia, debido a su alta concentración y por ser la capa activa del dispositivo. Al calcular las eficiencias promedio de las estructuras, se ve que las muestras F1 (0,029%), y F2 (0,027%) tienen unas eficiencias cercanas, pues en ellas se mantuvo constante la velocidad de deposición del polímero P3HT (1200rpm). En cambio, en la muestra F3 se registraron dos celdas con eficiencias mayores en este tipo de estructura (0,0421% y 0,044%), pero las otras dos presentaron cortos circuitos, produciendo una eficiencia promedio menor de 0,021% que pudo deberse al bajo grosor y la no homogeneidad de la capa del polímero P3HT en toda la estructura. Eso fue provocado por la elevada velocidad de rotación (1600rpm), impidiendo que el polímero soportara la tensión de 0,8V aplicada y se perforara en estos dos dispositivos provocando el corto circuito.

En cuanto a la muestra F4, su baja eficiencia se puede deber a la fotooxidación del oligómero TBT-25, al igual que la muestra V15, pues ambas fueron realizadas en la misma fecha.

2.5.4 Estructura con ITO/TiO₂/P3HT/Au En la Tabla 7, se ve que la muestra F5 presenta la eficiencia más alta entre todos los dispositivos, esto debido a factores como la naturaleza del electrodo ya que el ITO utilizado tiene una resistencia menor (10 Ω /cm), con respecto a la resistencia del FTO (23 Ω /cm), y también debido a la velocidad de deposición del polímero P3HT de 1200 rpm.

Eso comprueba que la velocidad de rotación optimizada de 1200 rpm genera celdas OPV con eficiencias próximas en sus cuatro dispositivos al producir una película uniforme en la estructura

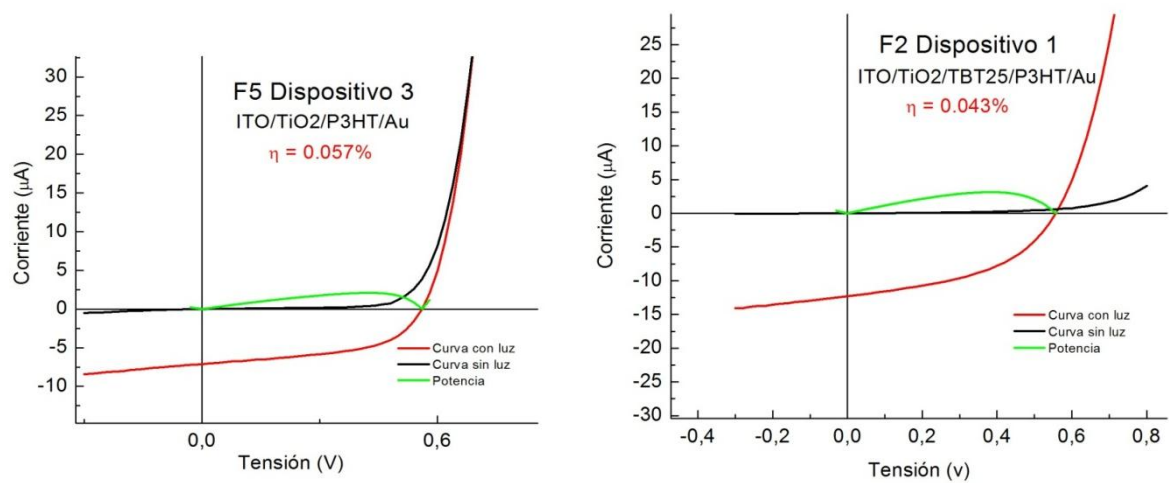
Tabla 7 Resultados de la caracterización eléctrica del dispositivo de estructura ITO/TiO₂/P3HT/Au

muestra	FF (%)	η (%)/100	V _{OC} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{pm} (V)	J _{pm} (mA/cm ²)	área (cm ²)
F5_01	52	5,16	0,530	-0,1854	0,401	-0,1287	3,547E-05
F5_02	55	5,23	0,558	-0,1697	0,440	-0,1190	4,424E-05
F5_03	52	5,69	0,562	-0,1940	0,439	-0,1296	3,673E-05
F5_04	52	5,16	0,530	-0,1854	0,401	-0,1287	3,547E-05

A pesar de que la resistencia eléctrica del sustrato ITO aumenta con la temperatura de sinterización del material TiO₂, al causar una acumulación de electrones en su interface con el óxido de titanio [23], se encontró que los dispositivos que contienen ITO no presentan una diferencia notable en sus curvas características.

Comparando las eficiencias promedio (obtenidas de las cuatro celdas de cada estructura) de las estructuras F2 y F5 (0,027%; 0,057%), se ve que la eficiencia de la estructura que no contiene el oligómero TBT-25 (F5), es dos veces mayor de la estructura que si contiene el oligómero; esta diferencia en el desempeño se puede deber a la nueva resistencia eléctrica proporcionada por el oligómero TBT-25 en el circuito de la celda OPV.

Figura 18 a) Curva de corriente versus tensión del dispositivo ITO/TiO₂/P3HT/Au, b) Curva de corriente versus tensión del dispositivo ITO/TiO₂/TBT25/P3HT/Au: las curvas negras son en la oscuridad, las rojas son bajo iluminación y las verdes son los valores de potencia.



Fuente: Autor

En las cuatro estructuras se observa una corriente eléctrica baja de un orden de $10e-5\mu\text{A}$; puede ser que las capas de TiO₂ no estén uniformes entre sí, lo que genera una alta resistencia. Además, por ser transparente y por su grosor, su gap de energía es grande (3,2 eV) convirtiéndolo en un semiconductor pobre. Una posible solución para la conductividad eléctrica del material TiO₂; podría ser cambiar la técnica de deposición dip-coating por la técnica ALD - *atomic layer deposition* [34] formando una película más uniforme y cristalina que podría

disminuir la resistencia al mejorar la transferencia de cargas en el material aumentado así tanto la corriente como la eficiencia.

3. CONCLUSIONES

- Se logró fabricar celdas solares híbridas $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$ y comparar las características de las curvas $I \times V$, variando parámetros como la naturaleza del electrodo (FTO o ITO), el espesor de la capa activa (P3HT) y la presencia o no de un oligómero TBT-25 entre la capa de TiO_2 y de polímero P3HT.
- Pese a los resultados de acoplamiento de la capa del oligómero TBT-25, los resultados no son concluyentes, al no observarse un aumento significativo en la eficiencia. Sin embargo, las perspectivas siguen existiendo pensando en el uso de polímeros conjugados de cadena larga que contienen la misma terminación imidazol.
- La mayor eficiencia de conversión fue de 0,057% para el dispositivo F5, la cual no fue alta pero se encuentra entre el rango de los valores para este tipo de dispositivos [35]; las curvas $I \times V$ características fueron estables y el proceso de producción del dispositivo fue reproductivo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Barrera, M. F. (2009). *Energía Solar: Electricidad Fotovoltáica*. Madrid: Liberfactory.
- [2] D.M, C., C.S., P., & G.L.A., F. (1954). New Silicon p-n junction photocell to cornerting solar radiation into electrical energy. *Jornal of Applied Physics*, V 25, No. 5, 676-677.
- [3] Elliot, S. (1998). *The Physici and Chemistry of Slids* . Chichester:John Wiley.
- [4] Héctor M.Poggi-Valardo (CINVESTAV), A. M. (2009). <http://www.relaq.mx/RLQ/tutoriales/e-bookCyT2.pdf>. Recuperado el 15 de Agosto de 2013, de Tecnologías Solar- Eólicas-Hidrógeno-Pilas de combustible como fuentes de energía: <http://www.relaq.mx/RLQ/tutoriales/e-bookCyT2.pdf>
- [5] BURROUGHES, J. H. (1990). Light-emitting diodes based on Conjugated Polymers. *Nature*, 539-541.
- [6] SARICFITCI, N. S., & F, W. (1992). Photoin duced elections-transfer from a conducting polymer to buckminster fullerene. *Sciencia*, 1474- 1476.
- [7] N.C. Greenham, R. (1995). friend sol. *Stat Phys*, 49.
- [8] Peierls, R. (1995). *Quantum theory of solids*. Oxford: Clar. Press.
- [9] DIAS, I. F.; TOLEDO DA SILVA, M.A. (2012). *Polímeros Semiconductores*. Brasil: L.F Editorial.

- [10] OREGAN, B. G. (1991). A low cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 737-740.
- [11] BACH, U., D, L., P, C., E., M. J., F, W., J, S., y otros. (1998). Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon- to electron conversion efficiencies. *Nature*, 583-585.
- [12] NOGUEIRA, A., & otros, y. (2001). Dye-sensitized nanocrystalline solar cell employing a polymer electrolyte . *Advanced Materials*, 826-830.
- [13] SAVENITE, T., M., W. J., & A., G. (1998). Visible light sensitization of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. *Chemical physics letters*, 148-153.
- [14] xml.cie.unam.mx/xml/ms/conf/ME_Nicho.pdf. (s.f.). Recuperado el 7 de Octubre de 2013, de Efecto del método de síntesis del popli (3-hexiltiofeno) en sus propiedades fisicoquímicas: xml.cie.unam.mx/xml/ms/conf/ME_Nicho.pdf
- [15] JIHUAI, W. y. (2013). An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly (3-hexylthiophene). *Scientific Reports*, 6.
- [16] SANT'ANA, Magalhães Everton Carlos, Propiedades ópticas de filmes finos de dióxido de estanho puro e dopado com flúor, Trabajo de grado programa de pós-graduação em física, Salvador, Universidad Federal da Bahia Instituto de física, 2006. 3 p.
- [17] *webacademia*. (2013). Recuperado el 29 de Octubre de 2013, de <http://www.centrodeartigos.com/articulos-utiles/article-120531.html>

- [18] GOH, C., & R., S. S. (2007). Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic devices. *Journal of applied Physics*, 114503-1, 114503-12.
- [19] ZHU, S. R., Y., J. C., & B., L. (2009). Highy efficient nanoporous TiO₂-polythiophene hybrid solar cell based on interfacial modification using a metal-free organic dye. *Advanced Materials*, 994-1000.
- [20] COAKLEY, K. M., & Y., L. (2003). Infiltrating semiconducting polymers into self assembled mesoporous titania films for photovoltaic applications. *Advanced functional materials*, 301-306.
- [21] BARTHOLOMEW, G. P., & J., H. A. (2005). Infiltracion of regioregular poly [2,2-(3hexythiophene) into random nanocrystalline TiO₂ networks. *Advanced Funcional Materials*, 677-682.
- [22] KIM, J. S., & N, G. (1998). Indium-tim oxide treatments for single and double layer polymeric light-emitting diodes: the relation between the anode physical, chemical and morphological properties and the device performance. *Journal of Applied Physics*, 6859- 6870.
- [23] SHAJING Sun, S., & Saricifci, N. S. (2005). *Organic photovoltaics*. T& F informa Taylor & Francis Group LLC.
- [24] B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela e M. S. Andrade. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução, En: *Cerâmica*, nov/dec, 1998, vol 44, No. 290, p. 4-11

[25] *Fundamentos de Espectroscopía RAMAN* (s.f.). Recuperado el 1 de noviembre de 2013, de <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf?sequence=3>

[26] 26 ALVAREZ, Herrero Alberto, Caracterización Elipsométrica de Materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aéreo espacial, Trabajo de grado programa de doctorado en física, Madrid, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de ciencias físicas, Departamento de óptica, 2002. P. 21-50

[27] PEREIRE, Adriana Ibaldo, Estudio de materiais estruturas e fenómenos de transporte en sistemas fotovoltaicos híbridos orgánicos-inorgánicos, trabajo de grado para obtención de título en doctor en ciencia e ingeniería de materiales, São Carlos, Universidad de São Paulo, Instituto de física de São Carlos, Escuela de Ingeniería, 2010, p. 82-99

[28] *Estructuras de macromoléculas, Departamento de Química-Física, Universidad de Granada. OLM.* Recuperado el 1 de noviembre de 2013, de http://www.ugr.es/~olopez/estruct_macromol/UV_V/UV_V.pdf

[29] CABRIALES, G. R. (s.f.). *Luminiscencia en polímeros semiconductores.* Obtenido el 3 de noviembre de 2013, de <https://www.google.com.co/#q=luminiscencia+en+polimeros+semiconductores&spell=1>

[30] BARBOSA, O., MALDONADO, J., RAMOS-ORTIZ, G., Rodríguez, M., PÉREZ- GUTIÉRREZ, E., MENESES-NAVA, M., y otros. (2012). Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable. *Acta Universitaria*, 40-44.

[31] LANDAL, Patrick, Alteração Controlada de Interfaces entre Óxidos Condutores Transparentes e Polímeros Conjugados em Dispositivos Fotovoltaicos por meio da Deposição de Nanocamadas, trabajo de grado para obtención de título de maestría en ingeniería y ciencia de los materiales, Curitiba, Universidade Federal do Paraná, PIPE, Setor de Tecnologia, Escuela de Ingeniería, 2010, p. 2-3

[32] SOTO, T. E. (Marzo de 2011). *Síntesis de partículas de Dióxido de Titanio por el método sol-gel secado por pulverización y su aplicación en foto-oxidación*. Recuperado el 13 de Octubre de 2013, de [http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/jspui/bitstream/123456789/253/1/SINTE SISDEPARTICULASDEDIOXIDODETITANIOPORELMETODODESOLGELSECADOPORPULVERIZACIONYSUAPLICACIONENFOTOOXIDACION.pdf](http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/jspui/bitstream/123456789/253/1/SINTE%20SISDEPARTICULASDEDIOXIDODETITANIOPORELMETODODESOLGELSECADOPORPULVERIZACIONYSUAPLICACIONENFOTOOXIDACION.pdf)

[33] Costa, J. M. (2005). *Diccionario de química Física*. Recuperado el 8 de Octubre de 2013, de http://books.google.com.co/books?id=9_7xnVy4GzsC&pg=PA250&dq=fotooxidaci%C3%B3n+de+polimeros&hl=es&sa=X&ei=Z9pmUr2FFoa88ASTr4CwAQ&ved=0CDcQ6AEwAg#v=onepage&q=fotooxidaci%C3%B3n%20de%20polimeros&f=false

[34] J. W. Elam, A. L. (2010). *Atomic Layer Deposition Applications 6*. Recuperado el 18 de Agosto de 2013, de http://books.google.com.co/books?id=9WYXTae58DgC&printsec=frontcover&dq=ATOMIC+LAYER+DEPOSITION&hl=es&sa=X&ei=Ai-DUr-DKly_kQetvYG4Bw&ved=0CEcQ6AEwAA#v=onepage&q=ATOMIC%20LAYER%20DEPOSITION&f=false

[35] GREEN, N., EMERY, K., HISHIKA, Y., WARTA, W., & D. DUNLOP, E. (2013). Solar cell efficiency tables (versión 42). *Progress in PHOTOVOLTAICS*, 827-837.

BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ, Herrero Alberto, Caracterización Elipsométrica de Materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aéreo espacial, Trabajo de grado programa de doctorado en física, Madrid, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de ciencias físicas, Departamento de óptica, 2002. P. 21-50

B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela e M. S. Andrade. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução, En: Cerâmica, nov/dec, 1998, vol 44, No. 290, p. 4-11

BACH, U., D, L., P, C., E., M. J., F, W., J, S., y otros. (1998). Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon- to electron conversion efficiencies. *Nature*, 583-585.

BARBOSA, O., MALDONADO, J., RAMOS-ORTIZ, G., Rodríguez, M., PÉREZ-GUTIÉRREZ, E., MENESES-NAVA, M., y otros. (2012). Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable. *Acta Universitaria*, 40-44.

Barrera, M. F. (2009). *Energía Solar: Electricidad Fotovoltáica*. Madrid: Liberfactory.

BARTHOLOMEW, G. P., & J., H. A. (2005). Infiltracion of regioregular poly [2,2-(3hexythiophene) into random nanocrystalline TiO₂ networks. *Advanced Funcional Materials*, 677-682.

BURROUGHES, J. H. (1990). Light-emitting diodes based on Conjugated Polymers. *Nature*, 539-541.

CABRIALES, G. R. (s.f.). *Luminiscencia en polímeros semiconductores*. Obtenido el 3 de noviembre de 2013, de <https://www.google.com.co/#q=luminiscencia+en+polimeros+semiconductores&spell=1>

COAKLEY, K. M., & Y., L. (2003). Infiltrating semiconducting polymers into self assembled mesoporous titania films for photovoltaic applications. *Advanced functional materials*, 301-306.

Costa, J. M. (2005). *Diccionario de química Física*. Recuperado el 8 de Octubre de 2013, de http://books.google.com.co/books?id=9_7xnVy4GzsC&pg=PA250&dq=fotooxidaci%C3%B3n+de+polimeros&hl=es&sa=X&ei=Z9pmUr2FFoa88ASTr4CwAQ&ved=0CDcQ6AEwAg#v=onepage&q=fotooxidaci%C3%B3n%20de%20polimeros&f=false

D.M, C., C.S., P., & G.L.A., F. (1954). New Silicon p-n junction photocell to converting solar radiation into electrical energy. *Journal of Applied Physics*, V 25, No. 5, 676-677.

DIAS, I. F.; TOLEDO DA SILVA, M.A. (2012). *Polímeros Semiconductores*. Brasil: L.F Editorial.

Elliot, S. (1998). *The Physici and Chemistry of Slids* . Chichester:John Wiley.

Estructuras de macromoléculas, Departamento de Química-Física, Universidad de Granada. OLM. Recuperado el 1 de noviembre de 2013, de http://www.ugr.es/~olopez/estruct_macromol/UV_V/UV_V.pdf

Fundamentos de Espectroscopía RAMAN (s.f.). Recuperado el 1 de noviembre de 2013, de <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf?sequence=3>

GOH, C., & R., S. S. (2007). Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic devices. *Journal of applied Physics*, 114503-1, 114503-12.

GREEN, N., EMERY, K., HISHIKA, Y., WARTA, W., & D. DUNLOP, E. (2013). Solar cell efficiency tables (versión 42). *Progress in PHOTOVOLTAICS*, 827-837.

Héctor M. Poggi-Valardo (CINVESTAV), A. M. (2009). <http://www.relaq.mx/RLQ/tutoriales/e-bookCyT2.pdf>. Recuperado el 15 de Agosto de 2013, de Tecnologías Solar- Eólicas-Hidrógeno-Pilas de combustible como fuentes de energía: <http://www.relaq.mx/RLQ/tutoriales/e-bookCyT2.pdf>

J. W. Elam, A. L. (2010). *Atomic Layer Deposition Applications 6*. Recuperado el 18 de Agosto de 2013, de http://books.google.com.co/books?id=9WyXTae58DgC&printsec=frontcover&dq=ATOMIC+LAYER+DEPOSITION&hl=es&sa=X&ei=Ai-DUr-DKly_kQetvYG4Bw&ved=0CEcQ6AEwAA#v=onepage&q=ATOMIC%20LAYER%20DEPOSITION&f=false

JIHUAI, W. y. (2013). An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly (3-hexylthiophene). *Scientific Reports*, 6.

KIM, J. S., & N, G. (1998). Indium-tin oxide treatments for single and double layer polymeric light-emitting diodes: the relation between the anode physical, chemical and morphological properties and the device performance. *Journal of Applied Physics*, 6859- 6870.

LANDAL, Patrick, Alteração Controlada de Interfaces entre Óxidos Condutores Transparentes e Polímeros Conjugados em Dispositivos Fotovoltaicos por meio da Deposição de Nanocamadas, trabalho de grado para obtención de título de maestría en ingeniería y ciencia de los materiales, Curitiba, Universidade Federal do Paraná, PIPE, Setor de Tecnologia, Escuela de Ingeniería, 2010, p. 2-3

N.C. Greenham, R. (1995). friend sol. *Stat Phys*, 49.

NOGUEIRA, A., & otros, y. (2001). Dye-sensitized nanocrystalline solar cell empolying a polymer electrolyte . *Advanced Materials*, 826-830.

OREAGAN, B. G. (1991). A low cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 737-740.

Peierls, R. (1995). *Quantum theory of solids*. Oxford: Clar. Press.

PEREIRE, Adriana Ibaldo, Estudio de materiais estruturas e fenómenos de transporte en sistemas fotovoltaicos hibridos organicos-inorganicos, trabajo de grado para obtención de título en doctor en ciencia e ingeniería de materiales, São Carlos, Universidad de São Paulo, Instituto de fisica de São Carlos, Escuela de Ingeniería, 2010, p. 82-99

SANT'ANA, Magalhães Everton Carlos, Propiedades ópticas de filmes finos de dióxido de estanho puro e dopacto com flúor, Trabajo de grado programa de pós-graduação em física, Salvador, Universidad Federal da Bahia Instituto de física, 2006. 3 p.

SARICFITCI, N. S., & F, W. (1992). Photoin duced elections-transfer from a conducting polymer to buckminster fullerene. *Sciencia*, 1474- 1476.

SAVENITE, T., M., W. J., & A., G. (1998). Visible light sensitization of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. *Chemical physics letters*, 148-153.

SHAJING Sun, S., & Saricifci, N. S. (2005). *Organic photovoltaics*. T& F informa Taylor & Francis Group LLC.

SOTO, T. E. (Marzo de 2011). *Síntesis de partículas de Dióxido de Titanio por el método sol-gel secado por pulverización y su aplicación en foto-oxidación*. Recuperado el 13 de Octubre de 2013, de [http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/jspui/bitstream/123456789/253/1/SINTE SISDEPARTICULASDEDIOXIDODETITANIOPORELMETODODESOLGELSECADOPORPULVERIZACIONYSUAPLICACIONENFOTOOXIDACION.pdf](http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/jspui/bitstream/123456789/253/1/SINTE%20SISDEPARTICULASDEDIOXIDODETITANIOPORELMETODODESOLGELSECADOPORPULVERIZACIONYSUAPLICACIONENFOTOOXIDACION.pdf)

webacademia. (2013). Recuperado el 29 de Octubre de 2013, de <http://www.centrodeartigos.com/articulos-utiles/article-120531.html>

xml.cie.unam.mx/xml/ms/conf/ME_Nicho.pdf. (s.f.). Recuperado el 7 de Octubre de 2013, de Efecto del método de síntesis del popli (3-hexiltiofeno) en sus propiedades fisicoquímicas: xml.cie.unam.mx/xml/ms/conf/ME_Nicho.pdf

ZHU, S. R., Y., J. C., & B., L. (2009). Highly efficient nanoporous TiO₂-polythiophene hybrid solar cell based on interfacial modification using a metal-free organic dye. *Advanced Materials*, 994-1000.