

# Universidad Miguel Hernández de Elche

## Máster Universitario en Energía Solar y Renovables



*Estudio de la influencia de la temperatura, la  
concentración y la adición de grafeno en la síntesis de  
nanopartículas metálicas y la fabricación de células  
solares híbridas*

Trabajo de Fin de Máster

2016/2017

Autor: Ramón Arcas Martínez

Director: Juan Carlos Ferrer Millán

Jose Luis Alonso Serrano



*El sol es el único reactor nuclear seguro,  
situado a 93 millones de millas*

*Stephanie Mills*

*La vida es más bonita cuando no se tiene sueño*



## Resumen

La gran cantidad de energía eléctrica demandada por la sociedad actual hace necesaria la incorporación de nuevas tecnologías que sean económicas y, además, amigables con el medio ambiente. Las células solares constituyen una tecnología con muchas prestaciones, ya que es capaz de convertir la energía solar en energía eléctrica. Uno de los dispositivos más estudiados son las células solares orgánicas fabricadas a partir de polímeros conductores, cuya estructura más utilizada es la estructura tipo heterounión en volumen, cuya capa activa está formada por (P3HT/PCBM). Los puntos cuánticos coloidales, entre los que destacan el sulfuro de plomo (PbS) y el sulfuro de cobre (CuS), han emergido como buenos candidatos para la fabricación de células solares debido, especialmente, a su absorción en el intervalo de frecuencias desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, lo que permite la absorción de fotones en la mayor parte del espectro solar. En este trabajo se ha estudiado la influencia en la síntesis de nanopartículas (NPs) de PbS y en la fabricación de células solares híbridas de varios factores, tales como: la temperatura, la concentración de azufre y la concentración de NPs. Una temperatura de 50 °C y una relación de Na<sub>2</sub>S:R-SH en el intervalo de 3,5-4:10 en la síntesis de las NPs mejora las propiedades eléctricas de las células solares híbridas respecto a una célula solar sin NPs; llegando a obtenerse mejoras de la eficiencia de un 162,5 % con respecto a la eficiencia media obtenida en la célula de referencia (n = 33). También se ha estudiado en este trabajo la influencia de la adición de grafeno como material selector de huecos en las propiedades eléctricas de las células solares orgánicas fabricadas. Una mejora en la eficiencia es observada cuando el porcentaje de grafeno añadido a la disolución es igual o inferior a un 37,5 %.

**PALABRAS CLAVE:** Células solares orgánicas, nanopartículas, PbS, CuS, temperatura, concentración y grafeno.



# Índice

1. Introducción .....	1
2. Antecedentes .....	5
2.1 Polímeros conductores para aplicaciones eléctricas.....	5
2.2 Células solares orgánicas .....	6
2.1.1 Caracterización de células solares orgánicas.....	9
2.1.2 Técnicas de fabricación de células solares orgánicas .....	13
2.1.3 Principios de funcionamiento de las células solares orgánicas .....	14
2.1.4 Materiales empleados para la fabricación de células solares orgánicas.....	16
3 Objetivos.....	21
4 Procedimiento experimental.....	23
4.1 Reactivos .....	23
4.2 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	24
4.2.1 Síntesis de nanopartículas vía descomposición de tiolatos metálicos .....	24
4.2.2 Síntesis directa de nanopartículas metálicas.....	27
4.3 Métodos de fabricación de células solares orgánicas con nanopartículas de PbS .....	29
4.4 Caracterización de nanopartículas.....	30
4.4.1 Espectroscopía de absorción .....	30
4.4.2 Espectroscopía de emisión.....	31
4.5 Caracterización de células solares orgánicas .....	33
4.5.1 Simulador solar .....	33
5 Resultados y discusión .....	35
5.1 Estudio de la influencia del azufre en la síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS) .....	35

5.1.1	Método de síntesis directa con PSS y PVA como agentes estabilizantes de las nanopartículas .....	35
5.1.2	Método de descomposición de tiolatos .....	37
5.1.3	Método de síntesis directa propuesto por Herron et al.....	41
5.2	Estudio de la influencia del azufre en la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cobre (CuS) .....	42
5.3	Estudio de la adición de grafeno a una disolución de nanopartículas metálicas.....	47
5.4	Estudio estadístico de la variabilidad de las propiedades eléctricas de celdas de referencia.....	49
5.5	Estudio de la influencia de la adición de nanopartículas a células solares orgánicas (P3HT/PCBM).....	51
5.5.1	Estudio de la influencia de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de PbS para la fabricación de células solares orgánicas .....	51
5.5.2	Estudio de la influencia de la concentración de azufre en la síntesis de nanopartículas de PbS para la fabricación de células solares orgánicas .....	52
5.5.3	Estudio de la influencia de la concentración de nanopartículas de PbS en la fabricación de células solares orgánicas .....	56
5.6	Estudio de la adición de grafeno como capa selectora de huecos a células solares orgánicas .....	57
6	Conclusiones .....	59
6.1	Nanopartículas de PbS y CuS en disolución.....	59
6.2	Incorporación de nanopartículas a células solares orgánicas .....	60
6.3	Influencia de la adición de grafeno.....	61
7	Referencias.....	63



## Índice de figuras

<b>Figura 1:</b> Pérdidas de radiación en la atmósfera terrestre ref .....	1
<b>Figura 2:</b> Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares. <sup>3</sup> .....	2
<b>Figura 3:</b> Estructura de bandas de los polímeros conductores.....	5
<b>Figura 4:</b> Estructura de célula solar orgánica tipo diodo <sup>14</sup> .....	7
<b>Figura 5:</b> Estructura tipo bicapa en células solares orgánicas <sup>18</sup> .....	8
<b>Figura 6:</b> Configuración de heterounión en volumen (BHJ) en células solares orgánicas <sup>18</sup>	9
<b>Figura 7:</b> Curva I-V característica de una célula solar <sup>19</sup> .....	10
<b>Figura 8:</b> Diagrama del origen del voltaje de circuito abierto en una célula solar (BHJ) <sup>19</sup> .	11
<b>Figura 9:</b> Esquema del recorrido de los portadores de carga desde su fotogeneración hasta llegar a los electrodos. <sup>44</sup> .....	14
<b>Figura 10:</b> Niveles de energía de una célula solar orgánica .....	15
<b>Figura 11:</b> Configuración de una célula solar orgánica .....	16
<b>Figura 12:</b> Estructura química del poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poli(estireno sulfonato) (PEDOT/PSS).....	17
<b>Figura 13:</b> Estructuras químicas del P3HT (izquierda) y PCBM (derecha).....	18
<b>Figura 14:</b> Síntesis de nanopartículas por descomposición del tiolato metálico asistido por adición de azufre .....	25
<b>Figura 15:</b> Síntesis de NPs por descomposición térmica de tiolato .....	26
<b>Figura 16:</b> Síntesis de NPs por descomposición de tiolato asistido por adición de sulfuro de sodio .....	26
<b>Figura 17:</b> Célula solar (BHJ) dopada con nanopartículas de PbS.....	29
<b>Figura 18:</b> Espectro de emisión del átomo de hidrógeno a partir de las transiciones .....	32
<b>Figura 19:</b> Espectro de irradiancia en condiciones de 1 sol (AM1.5G).....	33
<b>Figura 20:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis directa de NPs de PbS con PVA como agente estabilizante. Medidas de absorción UV-Vis.....	36
<b>Figura 21:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis directa de NPs de PbS con PSS como agente estabilizante. Medidas de absorción UV-Vis.....	37
<b>Figura 22:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS a partir del tiofenolato de plomo. Medidas de absorción UV-Vis. ....	38
<b>Figura 23:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS a partir del decanotiolato de plomo. Medidas de absorción UV-Vis.....	39

<b>Figura 24:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS a partir de decanotiolato de plomo. Medidas de fotoluminiscencia con excitación a 400 nm y rendija de 5 nm.....	40
<b>Figura 25:</b> Longitud de onda de aparición de los máximos de emisión en función de la concentración de azufre añadida a la disolución final .....	41
<b>Figura 26:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de nanopartículas por el método de Herron et al. Medidas de absorción.....	42
<b>Figura 27:</b> Aspecto de los tiolatos de cobre sintetizados.....	43
<b>Figura 28:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de CuS a partir del decanotiolato de cobre. Medidas de absorción.....	44
<b>Figura 29:</b> Variación del pico de absorción (337 nm) en función del porcentaje de azufre añadido a la disolución .....	45
<b>Figura 30:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de CuS a partir del tiofenolato de cobre. Medidas de absorción. ....	45
<b>Figura 31:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de CuS con recubrimiento tiofenol. Medida de fotoluminiscencia: a),b) y c) excitación a 365 nm y rendija 10 nm; d) excitación a 400 nm y rendija 10 nm.....	47
<b>Figura 32:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS con recubrimiento de decanotiol, en presencia de grafeno. Medida de absorción. ....	48
<b>Figura 33:</b> Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS con recubrimiento de tiofenol, en presencia de grafeno. Medida de absorción.....	49
<b>Figura 34:</b> Medida de las propiedades eléctricas de las celdas de referencia. a) Corriente de cortocircuito, b) Voltaje de circuito abierto.....	50
<b>Figura 35:</b> Medida de eficiencia de conversión de las celdas de referencia. ....	50
<b>Figura 36:</b> Porcentaje de eficiencia a) respecto a la referencia del lote y b) respecto a la referencia media (n = 33) de las células solares orgánicas en función de la cantidad de azufre añadida en la síntesis de las NPs. ....	55
<b>Figura 37:</b> Influencia de la adición de grafeno como capa selectora de huecos en la eficiencia de células solares orgánicas.....	58

## Índice de tablas de datos

<b>Tabla 1:</b> Valores de referencia de células solares orgánicas .....	51
<b>Tabla 2:</b> Influencia de la temperatura de síntesis de las NPs de PbS para la fabricación de células solares orgánicas, donde $M3\_T1 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $M3\_T2 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $M3\_T3 = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	52
<b>Tabla 3:</b> Influencia de la proporción de azufre en la síntesis de las NPs de PbS para la fabricación de células solares orgánicas, donde $M3\_1 = 1:10$ , $M3\_2 = 2:10$ , $M3\_3 = 3:10$ y $M3\_4 = 4:10$ . .....	54
<b>Tabla 4:</b> Influencia de la proporción de azufre en la síntesis de las NPs de PbS para la fabricación de células solares orgánicas, donde $M3\_2,5 = 2,5:10$ , $M3\_3,5 = 3,5:10$ , $M3\_4,5 = 4,5:10$ . .....	54
<b>Tabla 5:</b> Influencia de la proporción de azufre en la síntesis de las NPs de PbS para la fabricación de células solares orgánicas, donde $M3\_3,25 = 3,25:10$ , $M3\_3,75 = 3,75:10$ y $M3\_4,25 = 4,25:10$ .....	55
<b>Tabla 6:</b> Influencia de la concentración de NPs de PbS en la fabricación de células solares orgánicas; donde $M5\_2\_20$ es la muestra correspondiente a una concentración de NPs de $20\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y una relación de azufre 2:10; y donde $M5\_2\_5$ es la muestra correspondiente a $5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y una relación 2:10 y así sucesivamente en la nomenclatura de las muestras. ....	56
<b>Tabla 7:</b> Influencia de la adición de grafeno como capa selectora de huecos a células solares orgánicas. Las distintas cantidades de grafeno que se añadieron son: 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 62,5 %, 75 %, 87,5 % y 100 % v/v respecto a PEDOT/PSS. ....	58



# 1. Introducción

En España se demandan mensualmente unos 660 GWh de energía eléctrica, de la cual únicamente un 40% (230 GWh) procede de fuentes de energía renovable.<sup>1</sup> Esta situación no es sólo de ámbito nacional, sino que la mayoría de los países desarrollados tienen balances energéticos parecidos al de España basados en fuentes de energía no renovable, principalmente nuclear y combustibles fósiles. Todo ello ha provocado que los gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$ ) hayan aumentado en las últimas décadas hasta llegar a máximos históricos, produciendo un aumento de la temperatura media del planeta. Ante este panorama, las Naciones Unidas, en el acuerdo celebrado en París (COP 21) presentaron una serie de medidas cuyo objetivo es que los distintos países presentes en el acuerdo, reduzcan la cantidad de estas emisiones y fomenten el desarrollo sostenible del planeta.<sup>2</sup>

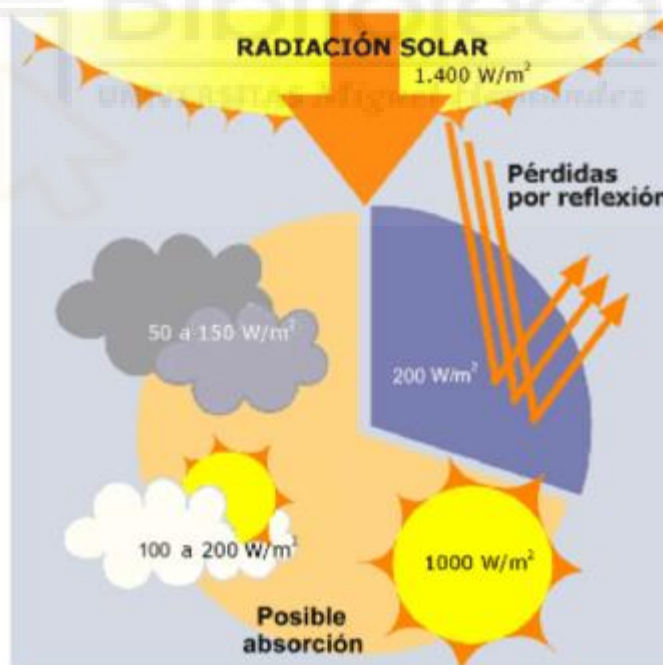


Figura 1: Pérdidas de radiación en la atmósfera terrestre

El sol es capaz de producir una gran cantidad de energía en cada segundo en forma de irradiación, que llega a la superficie de la Tierra con una densidad de energía de 1400 W/m<sup>2</sup>. De ella una pequeña parte se pierde en forma de reflexión y otra parte es absorbida por la atmósfera (Figura 1). A pesar de ello, la energía procedente del sol que llega a la superficie del planeta en una hora sería suficiente para satisfacer la demanda mundial anual de energía eléctrica. Por este motivo, la energía solar es la única fuente de energía completamente renovable que tiene la capacidad para abastecerla gran y creciente demanda mundial.

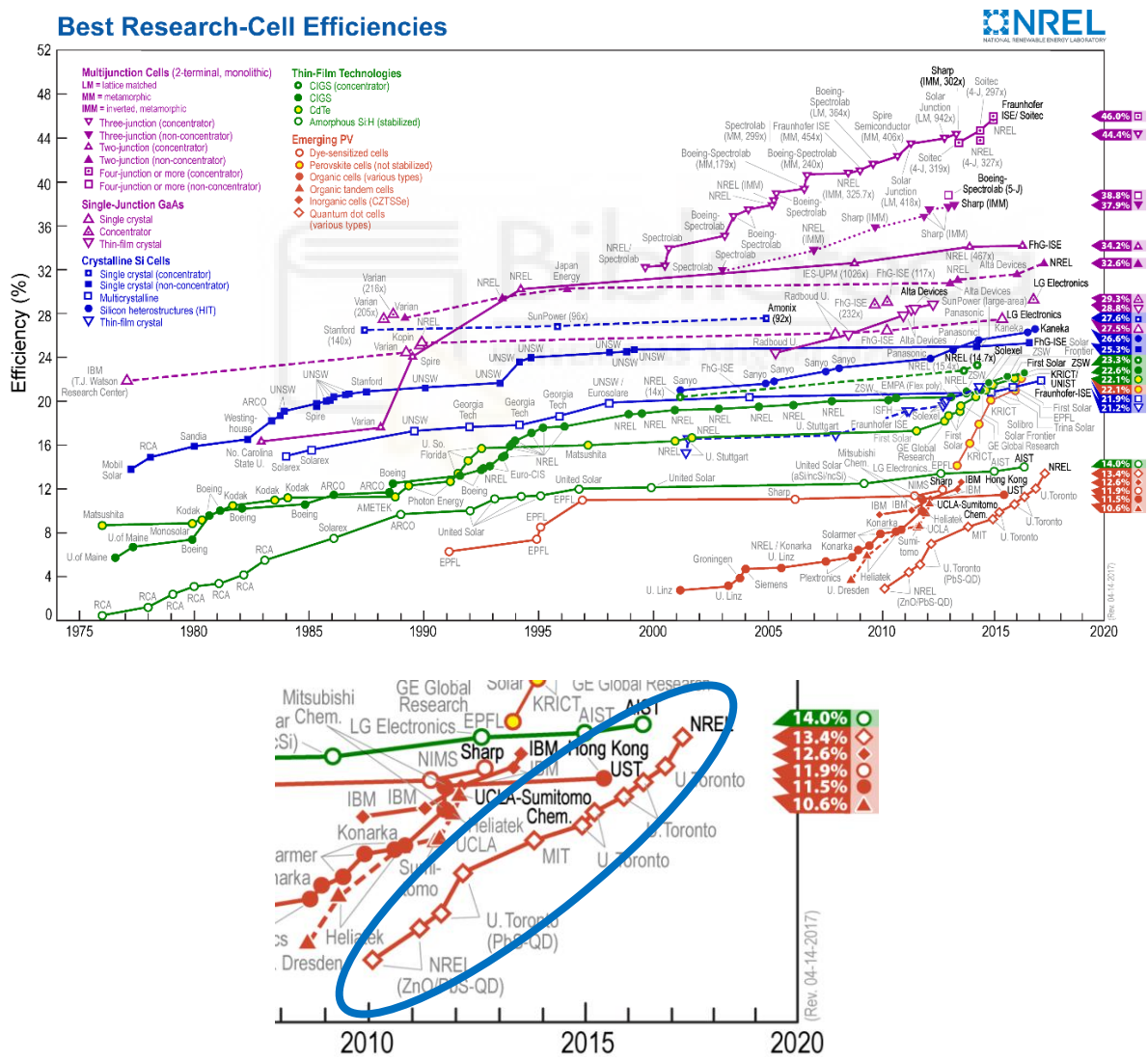


Figura 2: Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares.<sup>3</sup>

Las células solares son dispositivos capaces de convertir la energía solar en energía eléctrica. Por ello, se han convertido en la tecnología más eficiente para llevar a cabo esta conversión. Las células solares inorgánicas, basadas en materiales como el silicio cristalino, telurio de cadmio, arseniuro de galio, etc., presentan eficiencias mayores al 20 % de conversión. Sin embargo, su alto coste y algunos temas relacionados con la política y el medio ambiente han impedido su paso hacia un despliegue más generalizado en el empleo de estos dispositivos.

Las células solares basadas en polímeros semiconductores se presentan como una nueva alternativa a las tradicionales de silicio. Desde su descubrimiento en el año 1986 para su actividad fotoactiva,<sup>4</sup> los polímeros semiconductores permiten la fabricación de células solares. Presentan algunas ventajas como una mayor flexibilidad y ligereza, un menor coste de fabricación, así como una gran capacidad de superficie.<sup>5</sup>

En la Figura 2 se muestra la evolución con el tiempo (durante los últimos 30 años) de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con tecnologías de primera, segunda y tercera generación. Es de destacar el gran desarrollo de las células solares basadas en estos polímeros, llegando a día de hoy a eficiencias mayores del 10 %.<sup>3</sup>

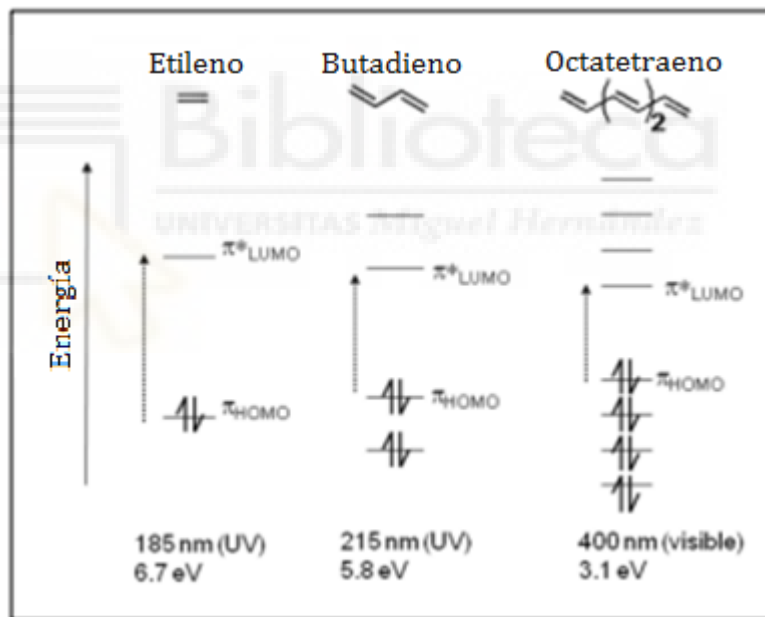




## 2. Antecedentes

### 2.1 Polímeros conductores para aplicaciones eléctricas

Los polímeros son materiales formados por la unión, mediante enlaces covalentes, de un número generalmente grande y variable de unidades iguales llamadas monómeros. Cuando en la estructura del polímero aparecen dobles (o triples) enlaces alternados con enlaces simples, se trata de un polímero conductor. Estos compuestos en sus propiedades combinan, por un lado, características electrónicas y ópticas de metales y semiconductores; y por otro lado, características mecánicas y de procesabilidad más próximas a los polímeros químicos tradicionales.



**Figura 3:** Estructura de bandas de los polímeros conductores

El enlace  $\pi$  de los polímeros conjugados se compone de una serie de orbitales  $p_z$  solapados que se forman por la hibridación  $sp^2$  de los átomos de carbono. Creando, de este modo, una cadena conjugada de densidad de electrones deslocalizados. Los niveles de energía de la estructura de bandas de un polímero

se encuentran más estrechamente espaciados a medida que aumenta la longitud de deslocalización en la cadena, resultando en una estructura de bandas similar a la observada en los semiconductores inorgánicos (Figura 3).<sup>6</sup>

Cuando se ilumina un semiconductor orgánico, por cada fotón absorbido por el compuesto, se genera un excitón, es decir, un par electrón-hueco unido por fuerzas electrostáticas de Coulomb. La generación del excitón se debe a la baja constante dieléctrica, a las fuerzas de interacción de la red de electrones y a efectos de correlación de electrones que se producen en estos compuestos.<sup>7</sup> En ausencia de una fuerza externa que posibilite la disociación del excitón, este retorna al estado fundamental produciendo una liberación de energía, que puede ser radiactiva o no radiactiva. El tiempo de vida del excitón define el intervalo de tiempo desde que se genera el excitón hasta que vuelve a su estado fundamental y para estos compuestos oscila entre 100 picosegundos y 1 nanosegundo.

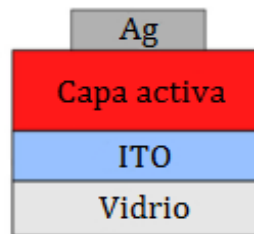
Todos estos factores indican que las células solares orgánicas basadas en polímeros conductores pueden adquirir grandes capacidades para competir con las células solares basadas en compuestos inorgánicos como el silicio, aunque, actualmente, tengan menores eficiencias de conversión.<sup>8-11</sup> Sin embargo, para que esto sea factible, el principal objetivo de la investigación en este campo se centra en la mejora de la eficiencia de estos dispositivos.

## **2.2 Células solares orgánicas**

Las células solares orgánicas son aquellas en cuya fabricación se utilizan moléculas orgánicas. A lo largo de los años, las células solares orgánicas han ido evolucionando gracias a los avances obtenidos en su investigación. Con el objetivo de obtener mejores eficiencias y gracias al conocimiento de su comportamiento a nivel microscópico, la estructura de la capa activa se ha ido modificando. En las siguientes líneas se muestran las estructuras más importantes y sus principales ventajas y desventajas.

a) *Celdas solares de una sola capa (Diodo Schottky)*

Las primeras células orgánicas fabricadas estaban basadas en la estructura de un diodo de Schottky (Figura 4) y estaban formadas únicamente por una capa de polímero en medio de dos electrodos metálicos que tienen como función la generación de un campo eléctrico. La simplicidad de la célula hace que las eficiencias sean muy bajas ya que la generación de excitones es muy reducida.<sup>12,13</sup>

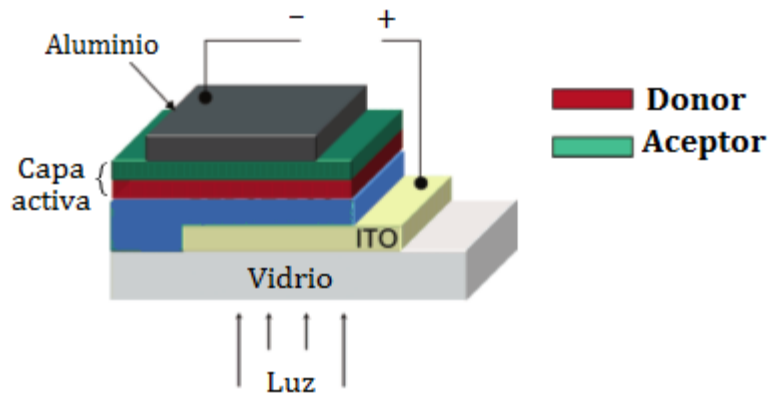


**Figura 4:** Estructura de célula solar orgánica tipo diodo<sup>14</sup>

b) *Celdas solares de dos capas (estructuras bicapa)*

Las primeras celdas que presentaron una eficiencia que dio esperanza para la consecución de una célula solar basada en compuestos orgánicos fueron las de estructura tipo bicapa. En una estructura tipo bicapa el donador y el aceptor de electrones se depositan secuencialmente uno sobre el otro (Figura 5). Este tipo de configuración ha sido probada para una gran cantidad de combinaciones de semiconductores orgánicos.<sup>15-17</sup> Sin embargo, su desarrollo no ha sido muy alto debido principalmente a sus bajas eficiencias.

En este tipo de estructuras, solo los excitones creados a una distancia de 10-20 nanómetros desde la interfase pueden llegar a ser recogidos por la capa colectora correspondiente. Esto conduce a la pérdida de los fotones adsorbidos más allá de la interfase que deriva en una pérdida de eficiencia cuántica.



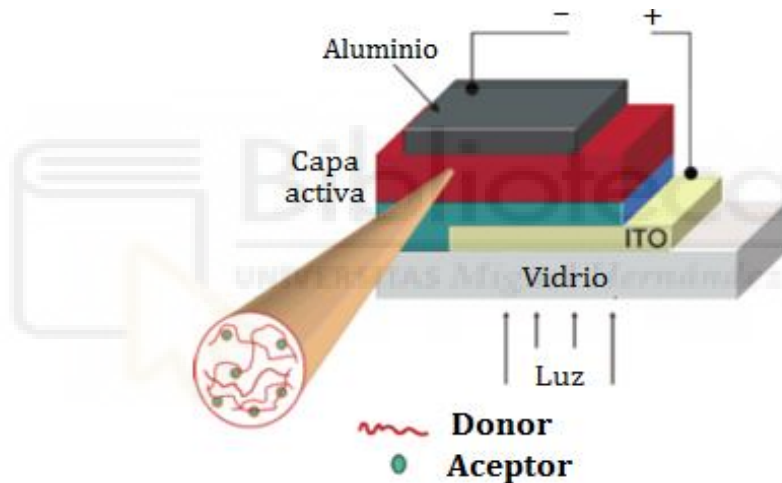
**Figura 5:** Estructura tipo bicapa en células solares orgánicas<sup>18</sup>

El espesor de las capas de polímero donador y polímero aceptor es un factor fundamental a la hora de fabricar dispositivos con estructura tipo bicapa. Por un lado, ya se ha mencionado la pérdida de fotones que se produce a distancias superiores a 10-20 nm de la interfase, lo que lleva a una pérdida de material. Por otro lado, cuando se usan espesores más delgados, se pueden producir efectos de filtro sobre el material adsorbente antes de que la luz llegue a la interfase, derivando en un mínimo de fotocorriente en el máximo del espectro de absorción.<sup>19</sup> Por todo ello, el espesor de las capas de semiconductor debe ser optimizado para evitar los posibles efectos de interferencia entre las distintas capas depositadas.<sup>20</sup>

c) *Células solares con estructura de heterounión en volumen “Bulk heterojunction” (BHJ)*

Para solventar la limitación espacial de las células solares con estructura bicapa se fabricaron las células solares orgánicas con estructura de heterounión en volumen (BHJ) “bulk heterojunction” Figura 6). A diferencia de la unión tipo bicapa, en la cual el polímero donador y el polímero aceptor se sitúan en dos capas diferentes creando una única separación de fase, en la estructura BHJ ambas fases se entremezclan para formar una única capa, compuesta por una red en la que se entremezclan ambos polímeros con una elevada área interfacial.<sup>21</sup>

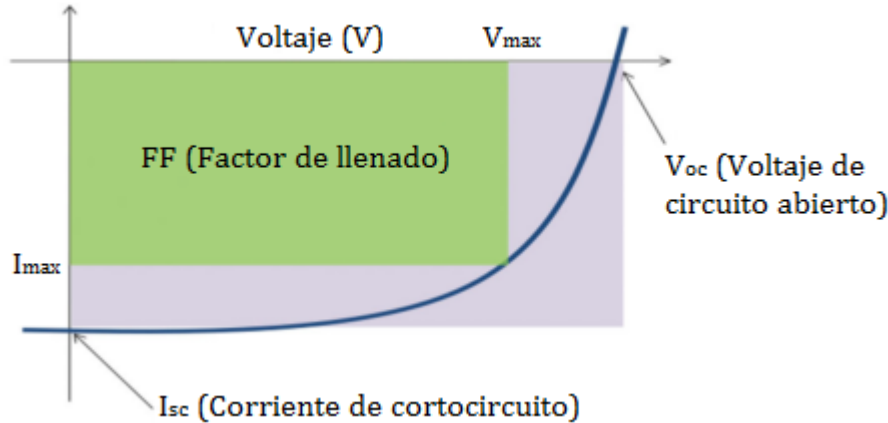
Se ha demostrado que para todas las mezclas con donador y aceptor, la estructura BHJ adquiere una alta eficiencia de fotogeneración.<sup>22</sup> Sin embargo, la formación de una red de escala nanométrica entre las fases es un aspecto crítico para el rendimiento de la célula solar orgánica. Esto se debe principalmente a que, en primer lugar, las longitudes de recombinación en estos compuestos se encuentran alrededor de 10 nm, por lo que la escala de longitud para el auto ensamblaje de las fases debe ser del orden de 10-20 nm. Por otro lado, la separación de las fases y la creación de caminos que se encuentren conectados a las capas colectoras también son necesarios para que la movilidad de los portadores de carga sea suficientemente grande como para permitir que la carga libre alcance el electrodo antes de que se produzca la recombinación.<sup>21</sup>



**Figura 6:** Configuración de heterounión en volumen (BHJ) en células solares orgánicas<sup>18</sup>

### 2.1.1 Caracterización de células solares orgánicas

La curva corriente-voltaje (curva I-V) es característica de las células solares y, a través de ella, se pueden obtener las propiedades eléctricas de dichos dispositivos (Figura 7).<sup>21</sup> Cuando la célula es sometida a polarización directa en presencia de luz, el dispositivo genera potencia, llegando a la máxima potencia cuando el producto de la corriente por el voltaje es máximo. A este punto se le conoce como punto de máxima potencia (MPP).<sup>23</sup>



**Figura 7:** Curva I-V característica de una célula solar<sup>21</sup>

A continuación, se explican otros parámetros que se pueden obtener de la curva I-V:

a) *Eficiencia de conversión de potencia*

La eficiencia de conversión de potencia ( $\eta_e$ ) es una medida de la capacidad de la célula solar para convertir la energía lumínica producida por el sol en energía eléctrica y se calcula a partir de la Ecuación 1.<sup>18</sup>

$$\eta_e = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad \text{Ecuación 1}$$

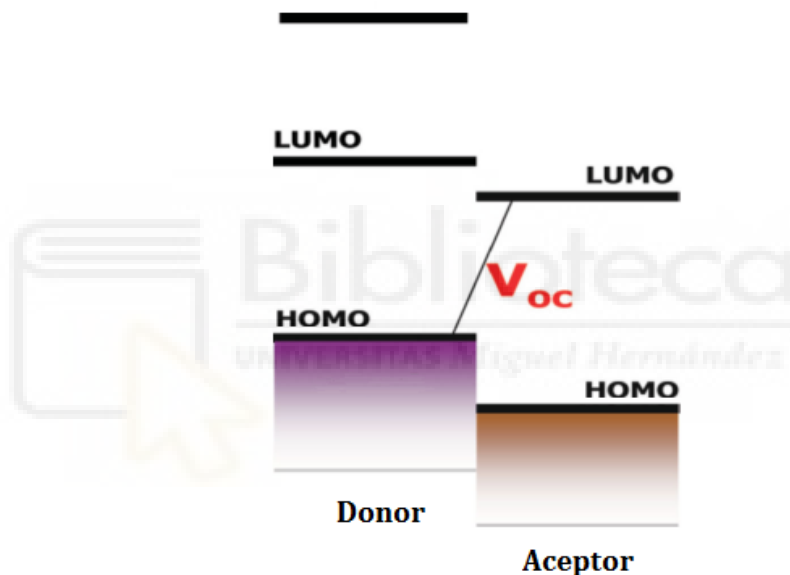
donde  $V_{oc}$  es el voltaje de circuito abierto,  $I_{sc}$  es la corriente de cortocircuito, FF es el factor de llenado y  $P_{in}$  es la densidad de potencia incidente ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

b) *Voltaje de circuito abierto*

El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es el máximo voltaje que entrega la célula solar. A este voltaje, la corriente es cero. Generalmente, el voltaje de circuito abierto de un dispositivo metal-aislante-metal está determinado por la diferencia entre las

funciones de trabajo de los contactos metálicos.<sup>24</sup> Sin embargo, cuando se trata de una célula solar orgánica, se ha comprobado que es linealmente dependiente con el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) del semiconductor donador (semiconductor tipo p) y el orbital molecular no ocupado de más baja energía (semiconductor tipo n) (Figura 8).<sup>25,26</sup> Según dicha observación, diversos autores afirman que la tensión de circuito abierto viene dada por la Ecuación 2.<sup>27</sup>

$$V_{oc} \approx (E_{LUMO,aceptor} - E_{HOMO,donador}) + \frac{K_B}{e} \ln \left( \frac{n_e n_h}{N_c^2} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$



**Figura 8:** Diagrama del origen del voltaje de circuito abierto en una célula solar (BHJ)<sup>21</sup>

Para conseguir una mayor relación entre los niveles de energía del ánodo y el HOMO de un material selector de huecos, el ITO, comúnmente usado como ánodo, puede ser modificado con un tratamiento con plasma<sup>28,29</sup> o mediante el depósito de una lámina con una función de trabajo mayor.<sup>30,31</sup> Ganzorig et al. demostró que el depósito de monocapas de moléculas polares encima de la capa de ITO podía modificar su función de trabajo en 0,9 eV.<sup>32</sup> Generalmente la modificación del electrodo se realiza con el depósito de una lámina de LiF.<sup>33</sup>

A pesar de que en principio el  $V_{oc}$  depende principalmente de los materiales empleados, las pérdidas por transporte de carga en los electrodos<sup>34</sup> o incluso la nanomorfología de la capa activa también pueden provocar la disminución del  $V_{oc}$ .<sup>35</sup>

c) *Corriente de cortocircuito*

La corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ) es la corriente que fluye de la célula solar cuando no se aplica un campo eléctrico externo. Las cargas son conducidas a los electrodos debido al campo eléctrico interno de la célula.

En la idealidad,  $I_{sc}$  se puede determinar por el producto de la densidad de portadores de carga fotoinducidos y su movilidad dentro de los semiconductores orgánicos, según la Ecuación 3.<sup>18</sup>

$$I_{sc} = n \cdot e \cdot \mu \cdot E \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $n$  es la densidad de portadores de carga,  $e$  es la carga elemental,  $\mu$  es la movilidad y  $E$  es el campo eléctrico aplicado. Mediante la Ecuación 3, se puede observar que  $I_{sc}$  depende en gran medida de la movilidad de los portadores de carga. La movilidad no es un parámetro que dependa del material, sino que depende del dispositivo. Por este motivo,  $I_{sc}$  es muy sensible a la morfología de tamaño nanométrico de la lámina de semiconductor orgánico.<sup>36-40</sup> Otras variables como el tipo de disolvente, el tiempo de cristalización, la temperatura en el sustrato o el método de deposición pueden cambiar la nanomorfología de la lámina y con ello variar el valor de  $I_{sc}$ .<sup>41,42</sup>

d) *Factor de llenado*

El factor de llenado (FF) es la relación entre las áreas de la zona verde y la zona gris representadas en la Figura 7. El FF está relacionado por la competencia entre



los portadores de carga fotogenerados y los portadores de carga que se recombinan en el estado fundamental.<sup>21</sup> Además, teniendo en cuenta la Ecuación 4, el producto del tiempo de vida ( $\tau$ ) por la movilidad ( $\mu$ ) determina la distancia ( $d$ ) que puede moverse un portador sin recombinarse bajo un campo eléctrico ( $E$ ). El producto de  $\mu \cdot \tau$  debe maximizarse.<sup>43</sup>

$$d = \mu \cdot \tau \cdot E$$

Ecuación 4

Otros factores que pueden afectar al FF son las resistencias. Como concepto general cabría esperar que la resistencia en serie fuera lo menor posible, ya que la conductividad finita del ITO limita el FF para células solares en gran escala<sup>44</sup> y la resistencia en paralelo sea lo más alta posible. Para esto último, cabe esperar que el dispositivo carezca de cortocircuitos entre los electrodos.<sup>18</sup>

### 2.1.2 Técnicas de fabricación de células solares orgánicas

A la hora de la selección de un método para la fabricación de células solares, es importante tener en cuenta el balance de energía global, esto es, la energía que es capaz de obtener una célula solar durante su tiempo de vida en comparación con la energía necesaria para producir el propio dispositivo.

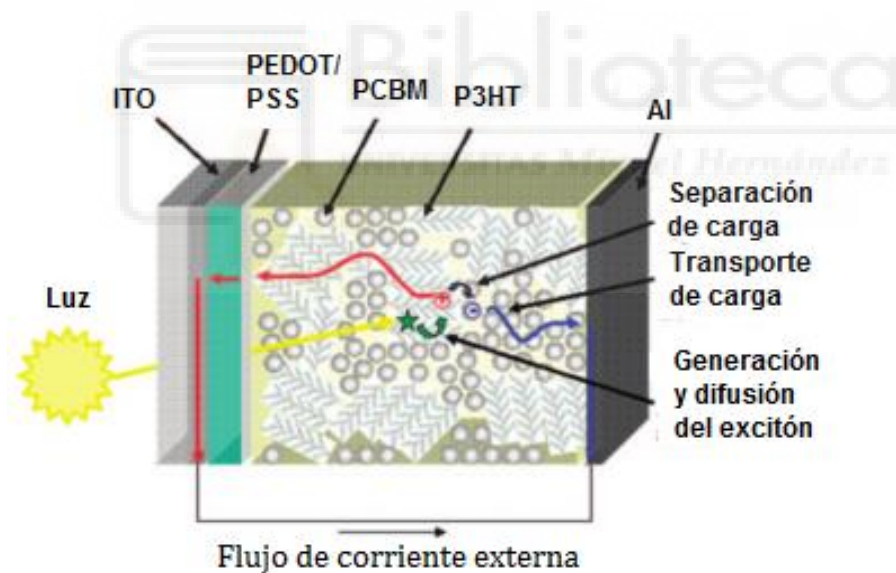
Los polímeros orgánicos empleados en las células solares son solubles en un disolvente o en mezclas de disolventes a bajas temperaturas. Además, estos compuestos tienen temperaturas de ebullición relativamente bajas en comparación con los compuestos inorgánicos. Estas propiedades abren un amplio abanico de técnicas para la fabricación de células solares de bajo coste y con aplicación para la fabricación de estos dispositivos a gran escala.

La evaporación en vacío y las técnicas de procesado en disolución son los métodos de preparación más comúnmente usados en la fabricación de células solares orgánicas. Algunos ejemplos de estas técnicas son: *spin coating*, *doctor blading*, *screen printing* o *inkjet printing*.<sup>45</sup>

### 2.1.3 Principios de funcionamiento de las células solares orgánicas

El proceso de conversión de luz en energía eléctrica por una célula solar orgánica (Figura 9) se puede resumir esquemáticamente en tres etapas:<sup>46</sup>

1. La luz llega a la capa activa en forma de fotones. Cuando un fotón es absorbido provoca la formación de un estado excitado, en el cual un electrón y un hueco permanecen enlazados por fuerzas eléctricas.
2. Una vez formado, el excitón difunde hasta llegar a la interfase en la cual se produce la separación del excitón en cargas libres (electrón/hueco por separado) por la acción del campo eléctrico interno de la célula solar.
3. Las cargas libres son transportadas mediante semiconductores orgánicos hasta llegar a los respectivos electrodos.

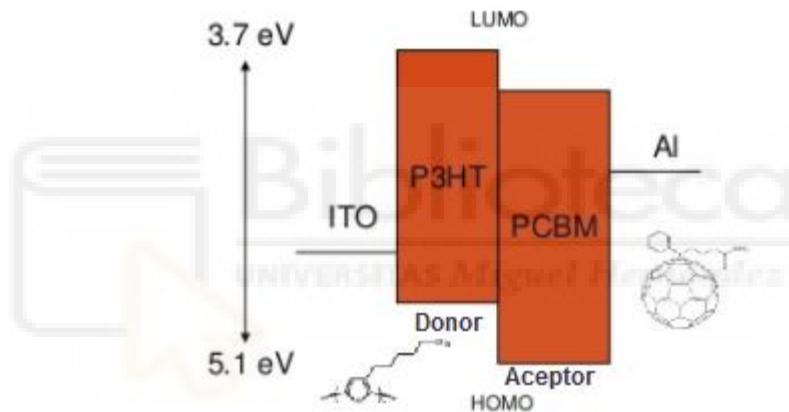


**Figura 9:** Esquema del recorrido de los portadores de carga desde su fotogeneración hasta llegar a los electrodos.<sup>46</sup>

En términos energéticos la absorción del fotón por la capa activa, genera una transición electrónica entre estados HOMO y LUMO del material donador (P3HT) generando el excitón (Figura 10).<sup>46</sup> Los niveles energéticos de la mezcla de polímeros hace que la separación del excitón en portadores libres sea metaestable

(favorable cinéticamente) a bajas temperaturas.<sup>18</sup> Una vez separados, los portadores creados necesitan ser transportados a los electrodos correspondientes antes de que se produzca la recombinación. Para que este proceso sea posible, es necesaria una fuerza motriz que posibilite la llegada de los electrones a los electrodos. En la interfase de la unión donador-aceptor, se produce un gradiente de potencial químico, correspondiente a la diferencia entre los niveles energéticos del HOMO del donador y el LUMO del aceptor.<sup>47</sup>

Otra fuerza motriz puede ser el gradiente de concentración de los portadores de carga en sus electrodos respectivos, el cual permitiría una corriente de difusión.<sup>18</sup>

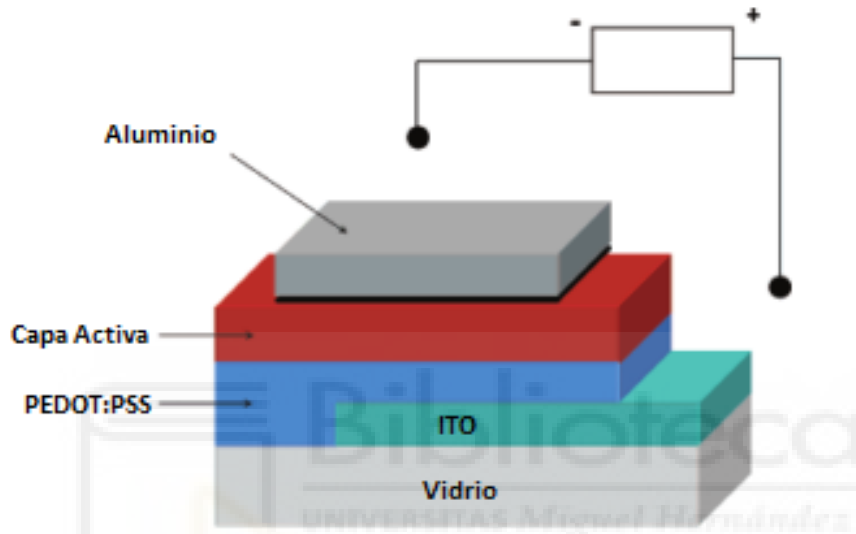


**Figura 10:** Niveles de energía de una célula solar orgánica

Como última etapa, los portadores de carga son extraídos desde la capa activa hasta los contactos metálicos. Una de las ventajas del ITO es que su nivel energético coincide con el nivel HOMO de la mayoría de polímeros orgánicos utilizados como material donador de electrones. Por otro lado, la función de trabajo del aluminio, favorece la extracción de los electrones ya que coincide con el nivel LUMO de la mayoría de polímeros orgánicos utilizados como aceptores.<sup>18</sup>

#### 2.1.4 Materiales empleados para la fabricación de células solares orgánicas

La estructura general usada en las células solares orgánicas es similar a la de los diodos emisores de luz orgánicos OLEDs. Estos dispositivos son fabricados con una geometría tipo sándwich según la Figura 11.



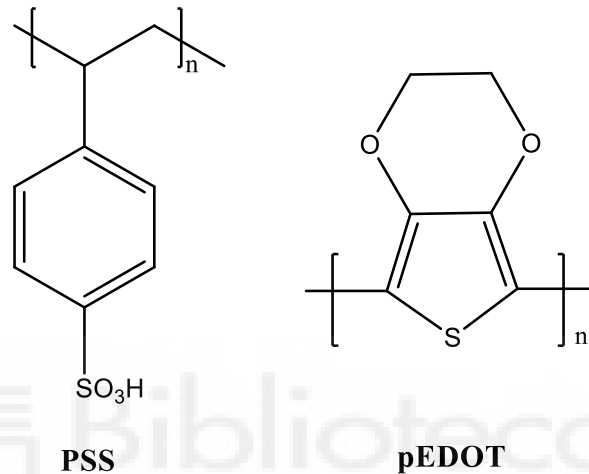
**Figura 11:** Configuración de una célula solar orgánica

Como sustrato de la celda se utiliza vidrio o cristal transparente a la luz. Para conseguir que el sustrato sea conductor (electrodo sustrato), se deposita sobre él una lámina de ITO fina y transparente con una gran conductividad. En ocasiones, esta lámina que se deposita puede ser de otros materiales, como por ejemplo, el mismo ITO dopado con fluor (FTO) o electrodos recubiertos de una red de nanotubos.<sup>18</sup>

Como electrodo reflector de la luz se deposita un metal. El más común es el aluminio, ya que posee una elevada conductividad y una función de trabajo más pequeña (comparada con el ITO). Otros metales posibles son: oro, plata o calcio.

El electrodo sustrato puede ser estructurado añadiendo sobre él una capa selectora de huecos (HSL). Una HSL es aquella capa que facilita la inyección de

huecos hacía el conductor metálico (ITO) y bloquea el paso de los electrones hacía dicho electrodo. Como HSL, en estas estructuras, se emplea tradicionalmente el poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poli(estireno sulfonato) (PEDOT/PSS) que, además, mejora la calidad de la superficie del ITO. La estructura química de este compuesto se muestra en la Figura 12.



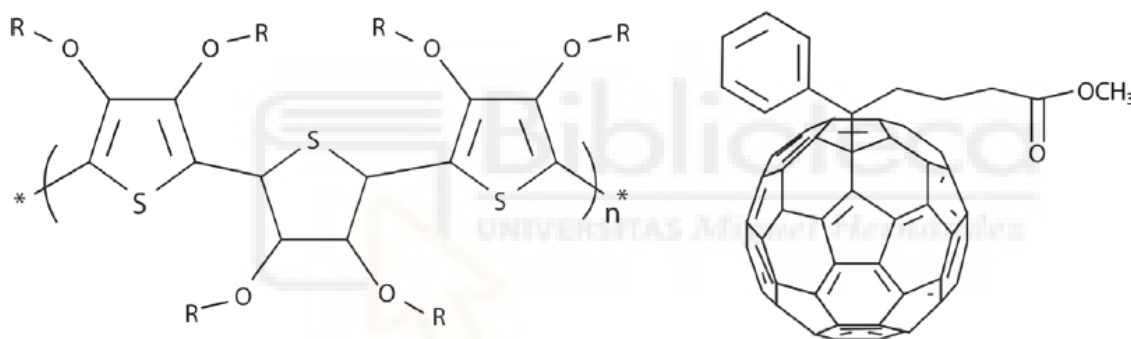
**Figura 12:** Estructura química del poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poli(estireno sulfonato) (PEDOT/PSS)

Por último, la capa activa de la célula solar orgánica va a tener una estructura de heterounión en volumen que estará compuesta por una mezcla homogénea de un donador (polímero semiconductor altamente conjugado) y un aceptor de electrones. De esta forma en cualquier punto de la película se tiene una mezcla donador/aceptor, favoreciendo el proceso de disociación del excitón y disminuyendo los procesos de recombinación. Se han empleado diferentes materiales como compuestos donadores y aceptores, obteniendo eficiencias diferentes para las distintas combinaciones posibles. A continuación se comentan algunas de ellas:

a) *Células solares de polímero-fulereno*

Aunque se ha probado una gran cantidad de combinaciones de materiales en la capa activa, la transferencia de los electrones fotoinducidos desde un polímero semiconductor tipo donador a un polímero o molécula tipo aceptor (como el fullereno o sus posibles derivados), ha permitido obtener las mejores eficiencias registradas hasta la fecha en células solares orgánicas.

Los poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs) son polímeros conjugados con una buena solubilidad, procesabilidad y estables en el medioambiente.<sup>48,49</sup> Los regioregulares P3ATs han sido usados satisfactoriamente como donadores de electrones en las células solares de polímero-fulereno.



**Figura 13:** Estructuras químicas del P3HT (izquierda) y PCBM (derecha)

La mezcla de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y [6,6] fenil-ácido butírico metil ester (PCBM) (Figura 13), ha sido la mezcla más estudiada en las células solares orgánicas.<sup>50</sup> Con grandes propiedades electrónicas, el P3HT presenta grandes movilidades de huecos, variando desde  $1,33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  hasta  $3,30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en función de su peso molecular<sup>51</sup> y un bajo band gap de 1,9 eV.<sup>52</sup> Por su parte el PCBM tiene una alta conductividad eléctrica y sus niveles de energía HOMO y LUMO se ajustan a los del P3HT. Además, este derivado es uno de los más solubles, y permite obtener una mayor homogeneidad en la mezcla, favoreciendo las propiedades de transporte eléctrico.

## b) Células solares híbridas

Las células solares híbridas se basan en la combinación de las propiedades semiconductoras de compuestos orgánicos e inorgánicos. Una estrategia que ha obtenido buenos resultados en la fabricación de células solares híbridas es la incorporación de puntos cuánticos a las células solares de heterounión en volumen.<sup>53-57</sup>

El uso de puntos cuánticos intercalados en la mezcla de polímeros semiconductores orgánicos es prometedor debido a varias razones:<sup>55</sup>

- Los puntos cuánticos se caracterizan por tener altos coeficientes de absorción y una alta conductividad en comparación con los compuestos orgánicos.
- El carácter tipo n o p de los semiconductores inorgánicos varía en función de la ruta sintética.
- La energía del band gap es modificable en función del tamaño de los puntos cuánticos.<sup>56,58,59</sup>

A nivel molecular, el uso de los puntos cuánticos permite que la separación de los excitones en portadores libres sea muy eficiente en la interfase. Sin embargo, para que la ruptura del excitón tenga lugar, los puntos cuánticos y los semiconductores orgánicos han de ser solubles en un mismo disolvente.





### 3 Objetivos

Los objetivos principales de este trabajo fin de máster son la incorporación de nanopartículas metálicas a células solares orgánicas con la finalidad de obtener células solares híbridas que mejoren las propiedades eléctricas de las células solares utilizadas como referencia y la incorporación de grafeno, material prometedor en el campo de la electrónica, a células solares orgánicas. Para la consecución de estos objetivos generales, se abordarán los siguientes objetivos específicos:

- Conocer y optimizar los métodos de síntesis de nanopartículas, las cuales han de cumplir las características para ser incorporadas en células solares orgánicas
- Conocer los métodos de caracterización de nanopartículas en disolución, en concreto las medidas de absorción en el intervalo UV-Vis y medidas de fotoluminiscencia. Así mismo, aprender la interpretación de espectros de absorción y emisión.
- Conocer y optimizar el proceso de fabricación de células solares orgánicas a escala laboratorio.
- Evaluar las propiedades eléctricas de células solares orgánicas.
- Analizar la influencia del grafeno en las medidas de absorción y fotoluminiscencia de las nanopartículas sintetizadas en disolución.
- Analizar las propiedades eléctricas de células solares orgánicas utilizando grafeno como lámina selectora de huecos.



## 4 Procedimiento experimental

### 4.1 Reactivos

Para la síntesis de nanopartículas por los diferentes métodos utilizados en este trabajo, se han empleado los siguientes reactivos:

- Nitrato de plomo (II)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : peso molecular ( $331,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y pureza (99,999 %) de Aldrich
- Nitrato de cobre (II) hidratado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ : peso molecular ( $187,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y pureza (99,999 %) de Aldrich
- Tiofenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ : peso molecular ( $110,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), densidad ( $1,073 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y pureza (99 %) de Aldrich
- 1-decanotiol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$ : peso molecular ( $174,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), densidad ( $0,824 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y pureza (96 %) de Aldrich
- 1-octadecanotiol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SH}$ : peso molecular ( $286,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y pureza (98 %) de Aldrich
- Azufre en polvo S: peso molecular ( $32,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y pureza (99,98 %)
- Sulfuro de sodio  $\text{Na}_2\text{S}$ : peso molecular ( $78,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y pureza (99,99 %) de Aldrich
- Solución de poliestireno sulfonato de sodio
- PVA 4 %

Para la fabricación de las células solares orgánicas, se han empleado los siguientes reactivos:

- Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT/PSS): grado conductivo y concentración 1,3 % masa (PEDOT 0,5 % masa) (PSS 0,8 % masa)
- Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil (P3HT): grado electrónico, peso molecular ( $15.000\text{-}45.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y pureza (99,995 %) de Aldrich
- [6,6] fenil- $\text{C}_{60}$ -ácido butírico metil ester (PC<sub>60</sub>BM): peso molecular ( $910,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y pureza (>99,5 %) de Aldrich

- Pintura de plata

Además se han utilizado los siguientes disolventes:

- Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): peso molecular ( $32,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y densidad ( $0,7918 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ ) de Panreac
- Clorobenceno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ): peso molecular ( $112,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y densidad ( $1,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ ) de Aldrich
- Dimetilsulfóxido ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ ): peso molecular ( $78,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y densidad ( $1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ ) de Panreac
- Tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ): peso molecular ( $92,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y densidad ( $0,867 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de Aldrich

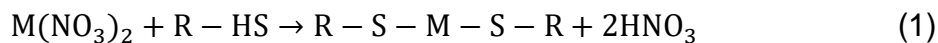
## 4.2 Métodos de síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) utilizadas para la fabricación de las células solares mixtas que se han utilizado en este proyecto han sido sintetizadas por dos métodos diferentes. La aplicación de estos métodos es útil ya que las NPs fabricadas disponen de unas propiedades especiales que son dotadas por los polímeros utilizados en la síntesis. Estos polímeros, además de evitar la aglomeración de las partículas, deben de facilitar la disolución de las NPs en disolventes orgánicos y favorecer la extracción de la corriente generada por las NPs en los dispositivos. En las siguientes líneas se describen ambos métodos por separado.

### 4.2.1 Síntesis de nanopartículas vía descomposición de tiolatos metálicos

En trabajos recientes a éste trabajo fin de máster que se presenta, en el departamento de ingeniería de telecomunicaciones de la Universidad Miguel Hernández se ha desarrollado un método de síntesis de NPs metálicas a partir de la descomposición asistida de tiolatos metálicos.<sup>60</sup>

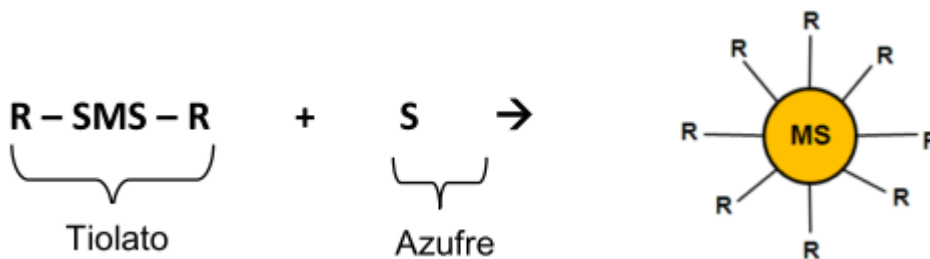
Se conoce por tiol a aquel compuesto orgánico que en su estructura lleva incorporada la presencia de un grupo R-SH. Los tioles son especies ácidas tendiendo a perder el átomo de hidrógeno, obteniéndose de esta forma el compuesto conocido como tiolato (R-S<sup>-</sup>). Cuando un tiolato se encuentra con un metal, da lugar a la formación de un complejo metálico conocido como tiolato metálico según la reacción (1):



La composición del tiolato depende tanto del metal como del polímero que se utilice como recubrimiento y las NPs generadas a partir de ellos tendrán distintas propiedades ópticas y distinta solubilidad.<sup>61</sup>

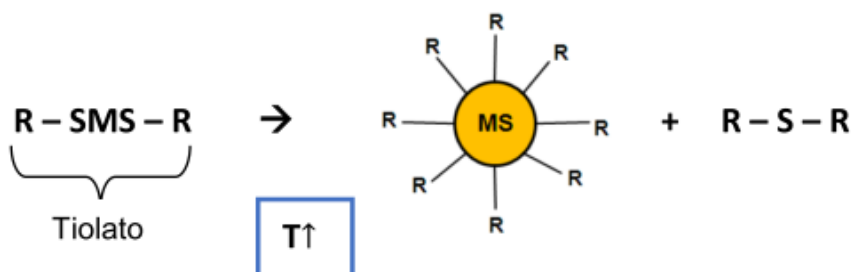
La generación de las NPs a partir del tiolato metálico se puede lograr a partir de tres métodos diferentes:

- Síntesis de NPs por descomposición del tiolato metálico asistido por adición de azufre (
- Figura 14).



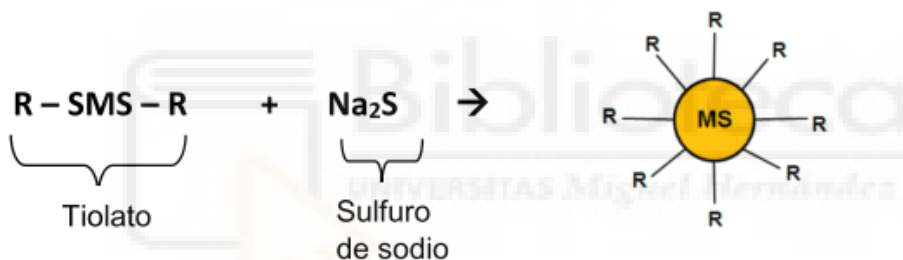
**Figura 14:** Síntesis de nanopartículas por descomposición del tiolato metálico asistido por adición de azufre

- Síntesis de NPs por descomposición térmica de tiolato (Figura 15)



**Figura 15:** Síntesis de NPs por descomposición térmica de tiolato

- Síntesis de NPs por descomposición de tiolato asistido por adición de sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (Figura 16).



**Figura 16:** Síntesis de NPs por descomposición de tiolato asistido por adición de sulfuro de sodio

Para la síntesis de NPs metálicas en el laboratorio por el método de descomposición de tiolatos metálicos asistida por adición de azufre (Figura 14), se parte de los precursores por separado del tiolato metálico: nitrato de plomo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) y el recubrimiento correspondiente (R-SH) en proporción (1:2,5) respectivamente. El precursor metálico se disuelve en la mínima cantidad de agua destilada y, a continuación, se añade el resto de metanol hasta conseguir una concentración 0,1 M. Por otra parte, para la disolución de recubrimiento se añade metanol hasta conseguir una concentración 0,2 M. Una vez ambos precursores estén bien disueltos, se mezclan en un mismo recipiente por adición del

recubrimiento sobre la especie metálica. En caso de querer tener un buen control de la temperatura, la reacción se llevará a cabo en un baño de agua termostatzado.

Una vez se ha comprobado visualmente que la reacción ha concluido al no apreciar cambio de color en la disolución, el precipitado resultante se filtra con un embudo buchner, un matraz kitasato y una bomba de vacío por filtración a vacío. Además, para conseguir tiolato metálico de mayor pureza, el producto se lava con agua destilada y metanol en proporciones iguales. Una vez lavado, el producto se seca en una estufa de vacío a temperatura ambiente.

Para la síntesis final de las NPs, se disuelve el tiolato metálico en un disolvente adecuado al recubrimiento elegido. Por otro lado, se prepara una disolución de azufre en tolueno al 0,1 % en masa y se incorpora esta disolución a la del tiolato. En ese momento se observa un cambio de color en la disolución debido al crecimiento de las NPs metálicas. Cuanto mayor es la cantidad de la disolución de azufre añadida, mayor es el tamaño final de las nanopartículas.

#### 4.2.2 Síntesis directa de nanopartículas metálicas

El segundo método empleado para la fabricación de NPs metálicas de sulfuro de plomo (PbS) recubiertas con radicales tiol se basa en el procedimiento experimental propuesto por Herron et al. para la síntesis de NPs de sulfuro de cadmio (CdS).<sup>62</sup> En este estudio las NPs de CdS son sintetizadas por reacción directa entre el precursor metálico y las dos fuentes de calcógeno: una sal de azufre, que favorece la formación y el crecimiento del núcleo de las NPs metálicas, y un tiol que es enlazado a la superficie de la nanopartícula, cuya función es impedir la aglomeración y permitir el tamaño nanométrico de las partículas.

Para la preparación de las NPs en el laboratorio se necesita disponer de tres disoluciones diferentes de cada uno de los precursores en una mezcla metanol-agua. Para que se cumpla el balance de cargas propuesto por Herron et al.<sup>62</sup> se ha establecido que las concentraciones sean de 0,1 M para las disoluciones del precursor metálico y el sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) y de 0,2 M para la disolución del

recubrimiento. Además, en estudios previos se ha visto que para obtener NPs de un diámetro medio de 4,5 nm es necesario un ratio 1:10 (Na<sub>2</sub>S: R-SH).<sup>61</sup> El modo de proceder viene descrito en el siguiente párrafo.

En primer lugar, se prepara la disolución del precursor metálico, para ello se pesan 0.33 g (1 mmol) de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y se añade 5 mL de H<sub>2</sub>O destilada hasta que el sólido quede disuelto por completo. En ese momento se añaden otros 5 mL de metanol (CH<sub>3</sub>OH) y la mezcla se mantiene en agitación dentro de un baño de agua a la temperatura que interese. Para la disolución de Na<sub>2</sub>S, se pesan 0.04 g (0.16 mmol) de Na<sub>2</sub>S hidratado y se añaden 1.67 mL de H<sub>2</sub>O destilada. La disolución se mantiene en agitación hasta quedar bien disuelto. Por último, para la disolución del recubrimiento, se añade 1.66 mmol del recubrimiento correspondiente en 8.33 mL de MeOH. Al igual que las otras dos disoluciones, la mezcla debe permanecer en agitación hasta quedar disuelto completamente.

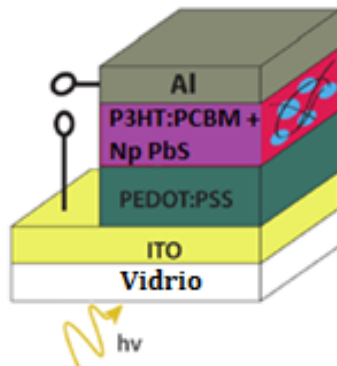
Una vez se dispone de las tres disoluciones, la disolución de sulfuro de sodio se debe añadir sobre la de recubrimiento y una vez homogeneizada la mezcla, ésta se debe añadir lentamente sobre la disolución del precursor metálico dando como resultado un precipitado, debido a la formación de las partículas de PbS con el recubrimiento. Para este paso, se puede utilizar una pipeta pasteur añadiendo poco a poco la disolución, dando tiempo a que la disolución se homogenice. En todo el proceso se debe de mantener una agitación constante de manera que el tamaño de las partículas sea lo más homogéneo posible.

Las partículas formadas se filtran a vacío con la ayuda de un matraz kitasato, un embudo buchner y una bomba de vacío. Una vez eliminado el disolvente, las partículas se deben lavar con agua destilada y metanol en proporciones iguales y se secan en una estufa de vacío a temperatura ambiente.



### 4.3 Métodos de fabricación de células solares orgánicas con nanopartículas de PbS

La estructura de las células solares orgánicas dopadas con nanopartículas de PbS fabricadas en el laboratorio para este trabajo es la representada en la Figura 17.



**Figura 17:** Célula solar (BHJ) dopada con nanopartículas de PbS

Los dispositivos son fabricados a partir de un sustrato de vidrio pulido recubierto de una lámina fina y semitransparente de óxido de indio y estaño (ITO) (2,5 cm x 2,5 cm) con una resistividad de  $60 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ . Esta lámina actúa como ánodo en el dispositivo. Los sustratos se limpian sumergiéndolos en una disolución acuosa al 10% de NaOH. Esta disolución se pone en un baño de ultrasonidos durante 3 minutos a una temperatura de  $55^{\circ}\text{C}$ . A continuación, se lavan con abundante agua destilada hasta eliminar cualquier resto y finalmente se secan con un flujo de  $\text{N}_2$  encima de la superficie.

Una vez limpios los sustratos, una capa de PEDOT:PSS es depositada encima de la lámina de ITO. Esta capa actúa como lámina selectora de huecos y 1 mL de esta disolución es añadido sobre la superficie del ITO en un *spin coating* a 6000 rpm durante 30 s. A continuación, los sustratos son sometidos a un tratamiento térmico de  $100^{\circ}\text{C}$  durante 60 min con el objetivo de conseguir la evaporación del disolvente y eliminar posibles defectos en la lámina.

Para llevar a cabo la capa activa de la célula solar se prepara una disolución de  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de P3HT:PCBM (ratio 1:1 en masa) en clorobenceno. A continuación,  $0,3 \text{ mL}$  de la disolución se depositan por spin coating encima de los sustratos tratados con el PEDOT:PSS. La velocidad de spineado es  $500 \text{ rpm}$  durante  $3 \text{ min}$  con el objetivo de conseguir el grosor óptimo de la lámina. Una vez terminada la deposición, los sustratos son sometidos a un tratamiento térmico de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $60 \text{ min}$  para conseguir la evaporación del disolvente restante. Cuando la celda se dope con NPs de PbS, se debe preparar una disolución de  $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  las NPs correspondientes y esta disolución es añadida sobre la disolución de P3HT:PCBM hasta obtener el porcentaje de NPs deseado.

Finalmente  $200 \text{ nm}$  de aluminio son depositados por evaporación en una cámara de alto vacío ( $10^{-6} \text{ mmHg}$ ) Univex Oerlikon. Después de la evaporación, los dispositivos son sometidos a un tratamiento térmico en el que son llevados a  $120^\circ\text{C}$ , esta temperatura se mantiene durante  $2 \text{ min}$  y, a continuación, se dejan enfriar hasta temperatura ambiente. Finalmente, el área activa de la célula es de  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ .

## 4.4 Caracterización de nanopartículas

### 4.4.1 Espectroscopía de absorción

La absorción de radiación UV-visible provoca una excitación de los electrones de orbitales de energía más baja a orbitales de más energía en una molécula. La máxima absorción UV-visible tiene lugar a una longitud de onda característica de la estructura de la molécula.

La espectroscopía UV-visible es una técnica ampliamente utilizada en el área de los nanomateriales, ya que permite saber si el proceso de síntesis ha concluido con la formación de NPs. Los materiales a nivel nanométrico presentan propiedades ópticas que difieren de las que presentan a escala macroscópica. Los espectros de absorción óptica de NPs metálicas están determinados por resonancia de plasmón superficial. La posición y la forma de la banda de absorción dependen

principalmente de factores como el tamaño, la forma y la polidispersidad de las partículas, el medio circundante y las sustancias adsorbidas en sus superficies.

La banda de absorción tiende a ubicarse hacia longitudes de onda mayores a medida que el tamaño de la partícula aumenta. Además, la agregación de las NPs provoca una disminución en la intensidad del pico y la aparición de hombros en longitudes de onda mayores.

Por otra parte, el número de picos por resonancia disminuye con el incremento de la simetría de la partícula. De acuerdo con la teoría de Mie,<sup>ref</sup> solo una banda simple de resonancia de plasmón superficial se presenta en espectros de absorción de NPs esféricas, mientras que en partículas anisotrópicas se pueden presentar dos o más bandas, dependiendo de la forma de las partículas.

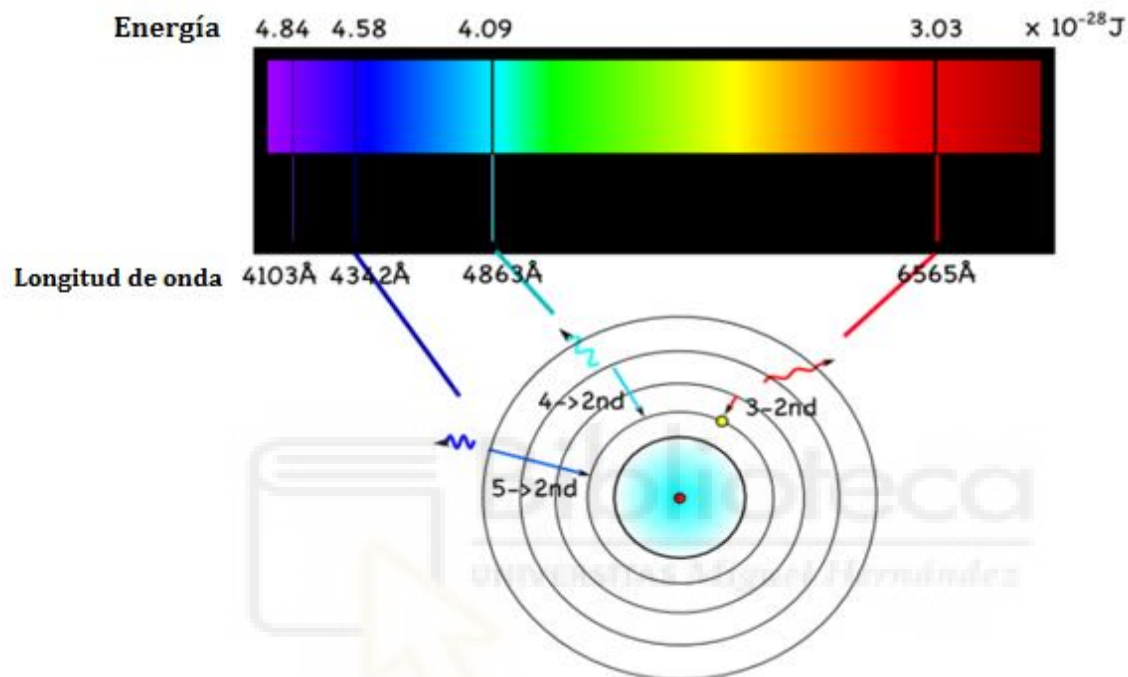
Las medidas de absorción óptica se llevaron a cabo con un espectrofotómetro T92+ UV/VIS de la empresa PG instruments Ltd.

#### 4.4.2 Espectroscopía de emisión

La emisión es el proceso de liberación de energía en forma de fotones por parte de una muestra que ha sido excitada previamente con un haz de luz de una longitud de onda determinada.

Formalmente, el espectro de emisión de un elemento o compuesto químico es el espectro de frecuencias de radiación electromagnética emitidas debido a la transición de un átomo o molécula desde un nivel de energía a otro inferior. La energía del fotón emitido es igual a la diferencia de energía entre ambos estados. Hay una gran cantidad de transiciones electrónicas para cada átomo y cada transición tiene una diferencia de energía asociada. Así, la unión de las distintas transiciones, cada una con una longitud de onda específica, conforma el espectro de emisión de un elemento o compuesto. Se puede comprobar este fenómeno con el espectro de emisión de luz visible del hidrógeno (Figura 18). Si sólo hay un átomo de hidrógeno, solamente es posible observar una longitud de onda en un instante

determinado. Si la muestra contiene multitud de átomos de hidrógeno aparecen diversos niveles de energía que alcanzan otros niveles al descender los electrones. Estas combinaciones originan emisiones simultáneas a diferentes longitudes de onda.



**Figura 18:** Espectro de emisión del átomo de hidrógeno a partir de las transiciones

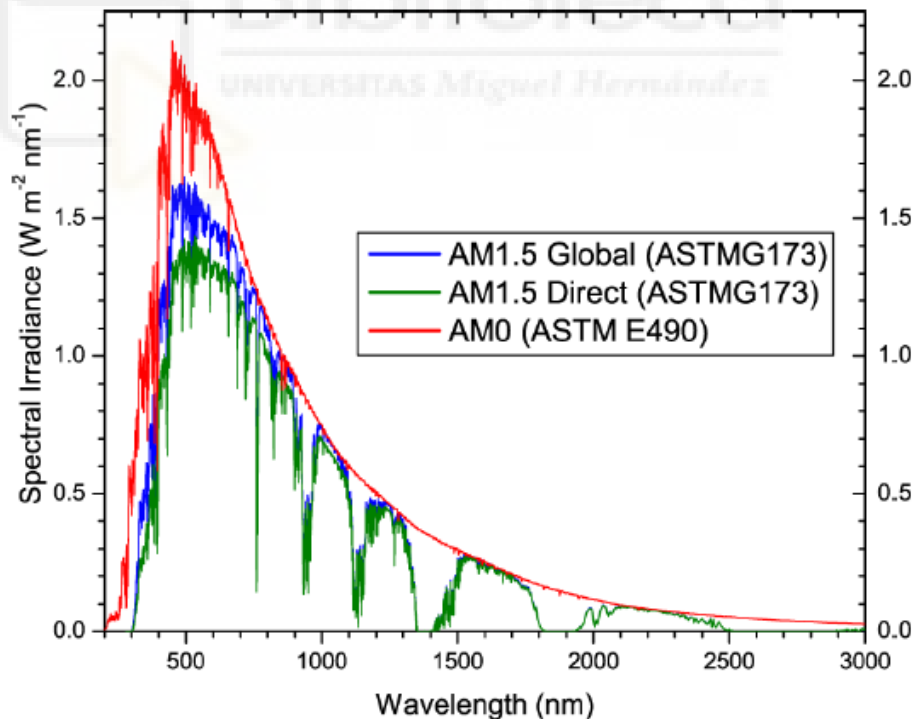
La espectroscopía de emisión es la técnica que se encarga de examinar las longitudes de onda de los fotones emitidos por átomos o moléculas durante su transición desde un estado excitado a otro de menor energía. Cada elemento emite una combinación característica de longitudes de onda discretas de acuerdo con su estructura electrónica. Así, observando estas longitudes de onda, se puede determinar la composición elemental de la muestra.

El modelo utilizado para la medida de la emisión es un fluorímetro de la empresa Photon Technology International.

## 4.5 Caracterización de células solares orgánicas

### 4.5.1 Simulador solar

El equipo empleado para la caracterización propiedades eléctricas de las células solares fabricadas bajo condiciones de luz y oscuridad ha sido el Keithley 2400 Sourcemeter. Con el objetivo de eliminar la degradación de las muestras poliméricas, se programó con el LabView un barrido de tensión por pulsos. Esto se hizo con el objetivo de controlar el ciclo de trabajo (0,7 %). Las condiciones de luz fueron de 1 Sol ( $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , AM1.5G,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para ello, se utilizó un simulador solar compuesto por una lámpara de arco de xenón y un filtro AM1.5G (Figura 19). Todo ello está calibrado con una célula solar de silicio nanocristalino ( $2\text{cm} \times 2\text{ cm}$ ) de referencia de Newport (91150 V).



**Figura 19:** Espectro de irradiancia en condiciones de 1 sol (AM1.5G)

La celda de medida de las propiedades eléctricas está equipada, además, con un termopar ensamblado en concordancia con el IEC 60904-2. La certificación del equipo es acreditada por el instituto nacional de estándares y tecnología (NIST) según la norma ISO-17025 y es trazable con el laboratorio nacional de la energía renovable (NREL) y con el Sistema Internacional de Unidades (SI). La lectura de la irradiancia en el simulador solar es en unidades de “Sol”.



## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Estudio de la influencia del azufre en la síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo (PbS)

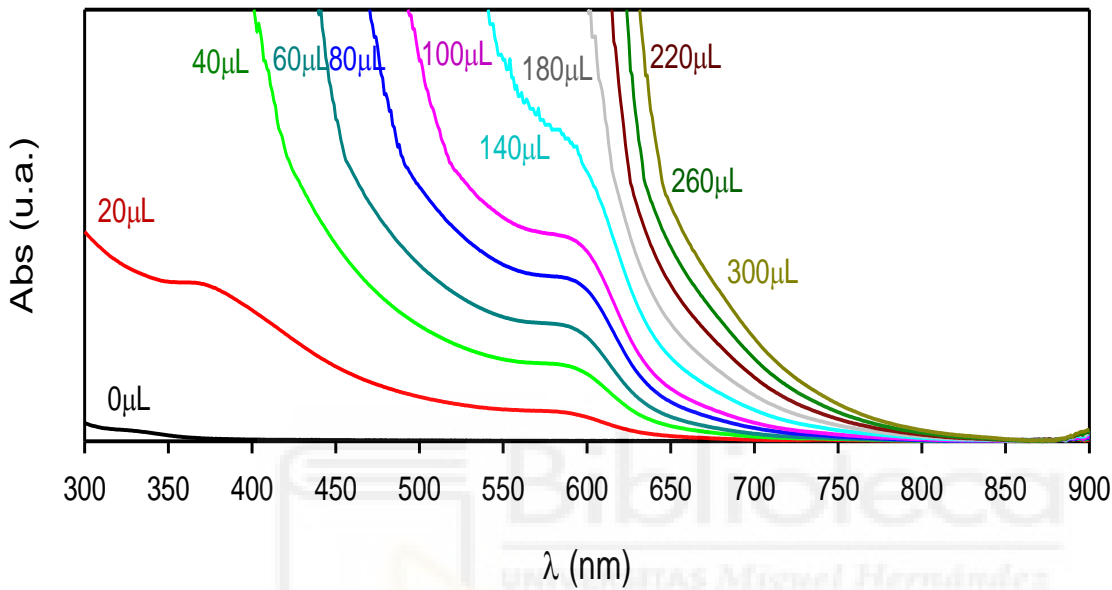
En este estudio se ha analizado la influencia de la adición de azufre en la formación de nanopartículas (NPs) de sulfuro de plomo (PbS). El estudio ha sido realizado para los tres métodos de síntesis propuestos en este trabajo fin de máster: síntesis directa con agente estabilizante, síntesis por descomposición de tiolatos metálicos y síntesis por método de Herron et al. Se han realizado medidas de absorción en el intervalo ultravioleta-visible (UV-Vis) y fotoluminiscencia.

#### 5.1.1 Método de síntesis directa con PSS y PVA como agentes estabilizantes de las nanopartículas

Para llevar a cabo la puesta en marcha de este experimento se partió de una disolución acuosa 0,1 M del precursor metálico ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), sobre la que se añadieron 10 mL de agente estabilizante (PVA o PSS). El agente estabilizante recubre las NPs y forma una película alrededor de ellas impidiendo su aglomeración. A la disolución resultante se iban añadiendo pequeñas cantidades de una disolución acuosa 0,1 M de sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), utilizado como precursor de azufre. Tras cada adición consecutiva, se realizaba la medida de absorción de la muestra. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 20 y 21

En la Figura 20 se muestra la influencia de la adición de azufre en la formación de NPs metálicas de PbS con PVA como agente estabilizante. Analizando estos resultados, se observa que cuando la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  añadida es inferior a 180  $\mu\text{L}$  aparece un hombro en la curva de absorción, entre 600 y 650 nm, el cual aumenta proporcionalmente con la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  añadida. Por otro lado, cuando el volumen añadido es superior a 180  $\mu\text{L}$ , el hombro desaparece, empezando a

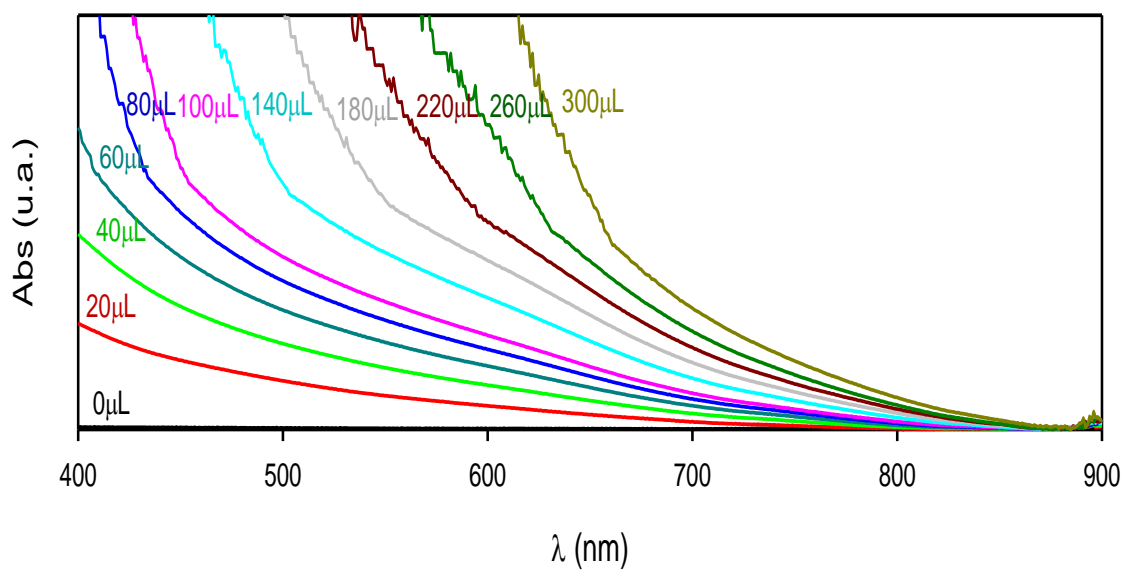
observarse un crecimiento en la absorción a mayores longitudes de onda (entre 650 y 750 nm). Todo ello indica que la presencia del pico de absorción se debe a la formación de las NPs de PbS y el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda indica la abundancia de NPs metálicas de mayor tamaño cuando se incrementa la concentración de Na<sub>2</sub>S en la disolución final.



**Figura 20:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis directa de NPs de PbS con PVA como agente estabilizante. Medidas de absorción UV-Vis

Resultados similares a los anteriores se han obtenido en las medidas de absorción en UV-Vis para la influencia de la adición de azufre en la síntesis directa de NPs metálicas de PbS con PSS como agente estabilizante (Figura 21). Igual que en la Figura 20, en la figura 21 se observa la aparición de una banda de absorción debido a la formación de las NPs cuya intensidad es creciente a medida que aumenta el volumen de Na<sub>2</sub>S añadido a la disolución. Por el contrario, la aparición de la banda de absorción tiene lugar a mayores longitudes de onda (700 - 800 nm) y con una menor pendiente. Estos resultados indican una mayor dispersión en el tamaño de las NPs, siendo algunas de ellas de un tamaño mayor a las obtenidas utilizando PVA como agente estabilizante.



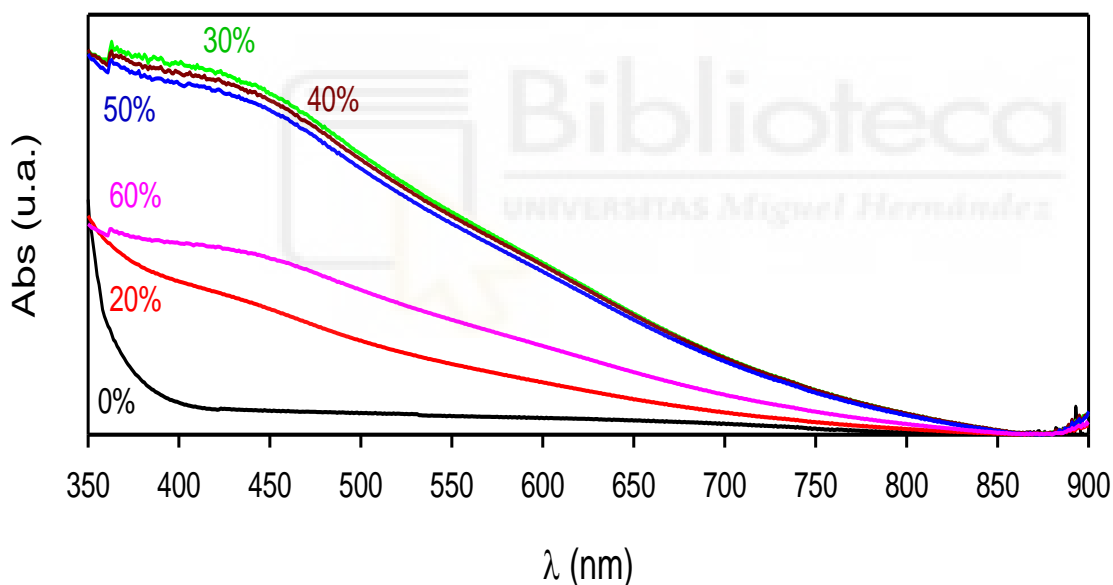


**Figura 21:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis directa de NPs de PbS con PSS como agente estabilizante. Medidas de absorción UV-Vis.

### 5.1.2 Método de descomposición de tiolatos

Para analizar la influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS por el método de descomposición de tiolatos, se prepararon los tiolatos metálicos según el método descrito en el apartado anterior. El tiolato metálico obtenido utilizando decanotiol como precursor era de color blanco, mientras que, un tiolato de color amarillo se obtenía cuando el precursor era tiofenol. A continuación, 5  $\mu\text{mol}$  del tiolato se disolvieron en 10 mL de clorobenceno (usando como recubrimiento decanotiol) y en 10 mL de DMSO (usando como recubrimiento tiofenol). La mezcla se mantuvo en agitación hasta obtener una disolución homogénea. A la disolución resultante se añadieron 17  $\mu\text{L}$  de una disolución al 0,1 % de azufre en polvo en tolueno. Cada adición representa un 10% de la cantidad total de tiolato disuelta. Tras cada adición, se midió la absorción en el intervalo de UV-Vis y la fotoluminiscencia de la muestra.

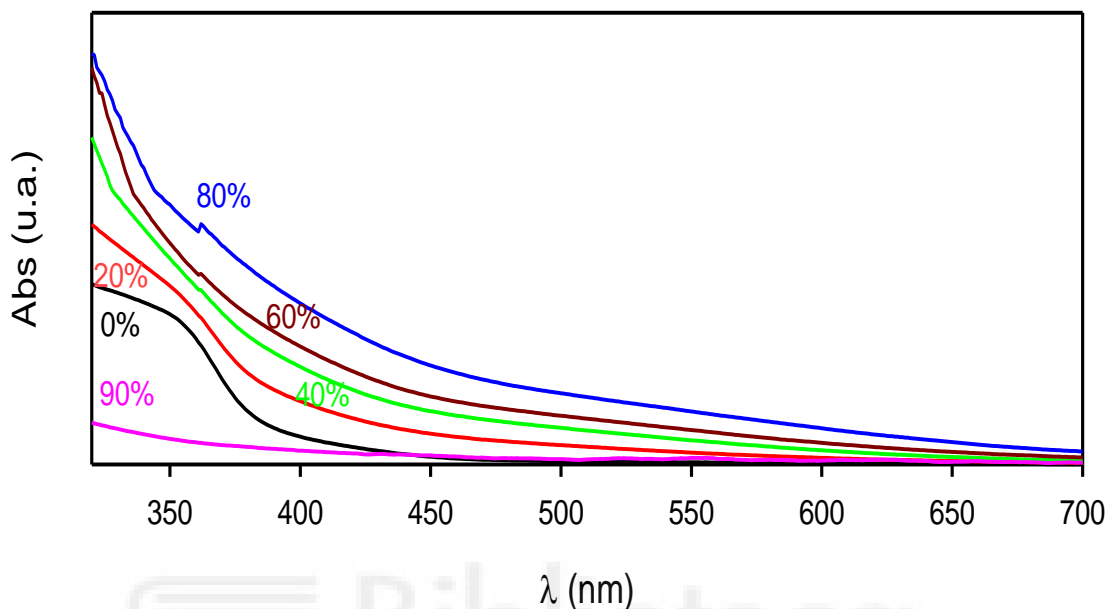
En la Figura 22 se muestra la influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS utilizando como precursor tiofenolato de plomo. La curva representada en color verde muestra la absorción UV-Vis de la muestra cuando se ha añadido un 30 % de azufre. La absorción es máxima en este momento, apreciándose un ligero descenso de la absorción al añadir un 40 % y 50 % de azufre, respectivamente. Un descenso en la absorción a la mitad es observado al 60 % de azufre. Esto puede ser debido a que, al añadir tal cantidad de precursor, las NPs se aglomeran formando partículas de tamaño macroscópico; perdiendo así sus propiedades nanométricas. La aparición de los picos de absorción se muestra a grandes longitudes de onda (750 - 850 nm), por lo que se puede esperar la abundancia de partículas de mayor tamaño. Además, una baja pendiente en la banda de absorción hace pensar en una gran dispersión de tamaños en disolución.



**Figura 22:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS a partir del tiofenolato de plomo. Medidas de absorción UV-Vis.

Las medidas de absorción de las NPs de PbS sintetizadas a partir del decanotiolato de plomo se muestran en la Figura 23. En este caso la absorción aumenta proporcionalmente con la cantidad de azufre añadida a la disolución, obteniéndose un máximo cuando la cantidad de azufre añadida en el sistema es de

un 80 % (curva azul). La banda de absorción desaparece a un 90 % de azufre (curva rosa) en el momento que las NPs colapsan y se produce un precipitado visible a simple vista.

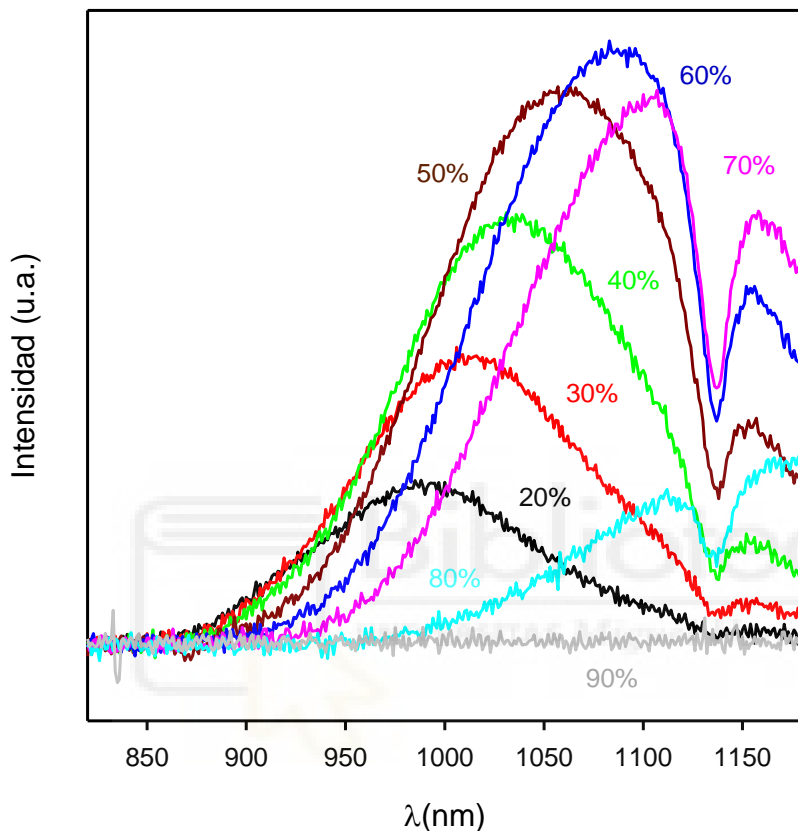


**Figura 23:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS a partir del decanotiolato de plomo. Medidas de absorción UV-Vis.

El inicio de la banda de absorción (600 – 700 nm) muestra tamaños de NPs más pequeños que los obtenidos para las NPs sintetizadas a partir del tiofenol. Una de las ventajas que ofrecen las NPs sintetizadas a partir de decanotiol es que son capaces de admitir una mayor cantidad de azufre mejorando las propiedades de absorción de las mismas.

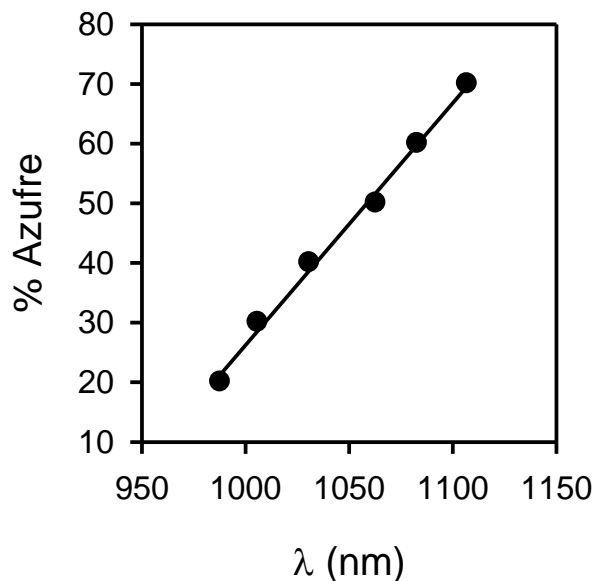
Las NPs de PbS sintetizadas a partir de la descomposición de decanotiolato de plomo presentan una banda de emisión en el infrarrojo cuando la muestra es excitada con una longitud de onda de 400 nm. En la Figura 24 se muestran los espectros de emisión obtenidos tras la adición de diferentes cantidades de azufre. Analizando estos resultados, se observa que la intensidad de emisión aumenta proporcionalmente con la cantidad de azufre añadida a la disolución, hasta alcanzar un máximo de emisión cuando la adición es de un 60 % de azufre (curva azul

oscuro). La curva de 70 % y 80 % de azufre (curvas rosa y azul claro, respectivamente) muestran una disminución de la intensidad del pico de emisión, desapareciendo finalmente para un 90 % de azufre (curva gris).



**Figura 24:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS a partir de decanotiolato de plomo. Medidas de fotoluminiscencia con excitación a 400 nm y rendija de 5 nm.

Cuando se representa la longitud de onda a la cual aparecen los máximos de los picos de emisión en función de la cantidad de azufre añadida (Figura 25) se observa que la longitud de onda aumenta de forma lineal con la cantidad de azufre añadida a la disolución final.

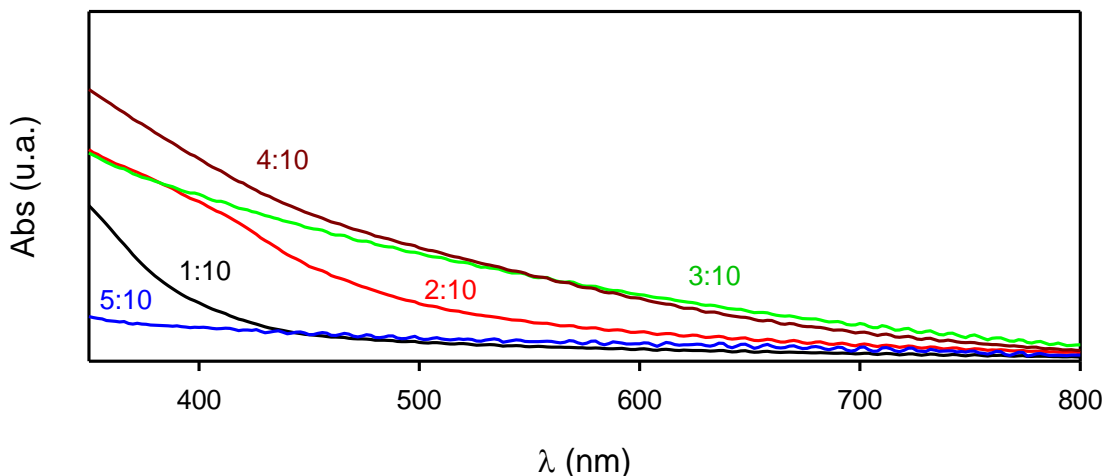


**Figura 25:** Longitud de onda de aparición de los máximos de emisión en función de la concentración de azufre añadida a la disolución final

### 5.1.3 Método de síntesis directa propuesto por Herron et al.

Para analizar la influencia de la adición de azufre en la síntesis directa de NPs metálicas a partir del método de Herron et al.<sup>62</sup> se prepararon las NPs según el procedimiento descrito en el procedimiento experimental. Fueron sintetizadas variando las relaciones  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$  desde una relación 1:10 hasta la relación 5:10. Como tioles se utilizó tiofenol y decanotiol en proporción 1:3 % mol, ya que de este modo se conseguía una buena disolución en clorobenceno.

En la figura 26 se muestra la influencia de la adición de azufre en la síntesis directa de NPs metálicas de PbS. La curva representada de color negro, muestra la curva de absorción obtenida de la disolución de las NPs sintetizadas con una relación  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$  de 1:10. La ausencia de una banda de absorción en el rango de longitudes de onda comprendido entre 600 – 800 nm (pico de absorción de las NPs de PbS) muestra una mala formación de las NPs. Su color amarillo-naranja (parecido al obtenido en la síntesis de tiolato), hace pensar que el déficit de azufre en disolución conduce a la formación de tiolato metálico en lugar de NPs, ya que el tiolato no presenta banda de absorción a dichas longitudes de onda.



**Figura 26:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de nanopartículas por el método de Herron et al. Medidas de absorción.

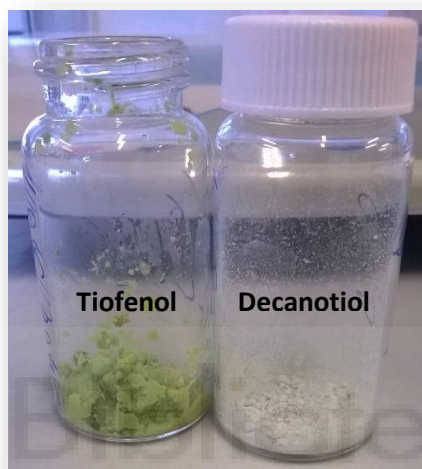
Cuando se empieza a añadir una mayor cantidad de sulfuro de sodio en la relación  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$ , se empieza a observar una banda de absorción debida a la formación de NPs que aparece en un rango de longitudes de onda entre 700 y 800 nm. Esta banda es máxima cuando la relación  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$  es 4:10 (curva marrón). La adición de un equivalente más de  $\text{Na}_2\text{S}$  provoca la desaparición de la banda de absorción, posiblemente debido a la aglomeración de las NPs formadas.

## 5.2 Estudio de la influencia del azufre en la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cobre (CuS)

En este estudio se ha analizado la influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de sulfuro de cobre (CuS) por el método de descomposición de tiolatos asistida por adición de azufre. Se han realizado las medidas de absorción en el intervalo de UV-Vis y fotoluminiscencia.

La síntesis de los tiolatos de cobre se realizó según el procedimiento descrito en el apartado anterior. El aspecto de ambos tiolatos se puede observar en la Figura 27. Para analizar la influencia de la adición de azufre en ambos compuestos, se

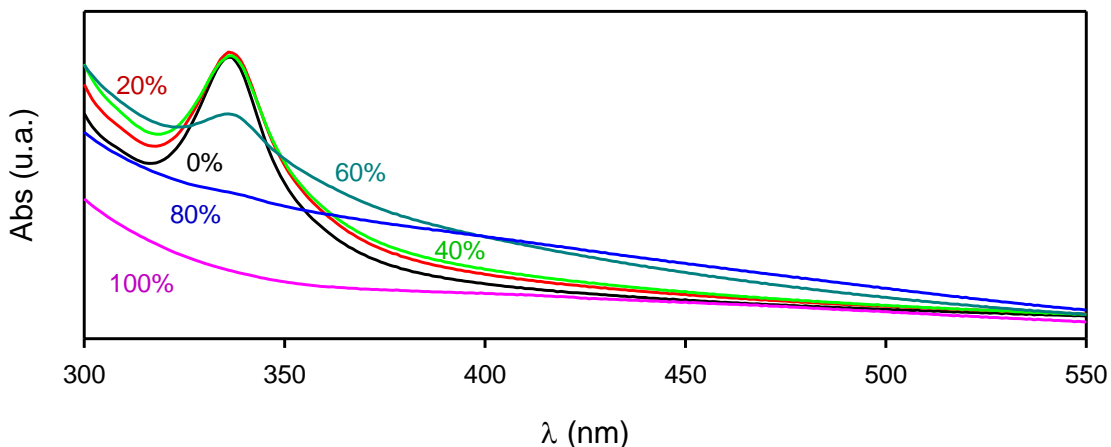
pesaron 5  $\mu\text{mol}$  del tiolato y se disolvieron en 10 mL de clorobenceno (usando como recubrimiento el decanotiol) y en 10 mL de DMSO (usando como recubrimiento el tiofenol). A la disolución resultante se añadieron 17  $\mu\text{L}$  de una disolución al 0,1 % de azufre en polvo en tolueno. Cada adición representa un 10 % de la cantidad de tiolato disuelta. Tras cada adición, se midió la absorción en el intervalo de UV-Vis y la fotoluminiscencia de la muestra.



**Figura 27:** Aspecto de los tiolatos de cobre sintetizados

Los resultados obtenidos para el análisis de la influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de CuS recubiertas con decanotiol se muestran en la Figura 28. La curva representada de color negro se corresponde con la absorción de la disolución de tiolato en clorobenceno. Como se puede observar, la muestra presenta un pico de absorción, cuyo máximo se muestra a una longitud de onda de 337 nm. El pico de absorción se relaciona con el tiolato de cobre. Cuando se aumenta un 40 % la concentración de azufre (línea verde) el pico de absorción se mantiene y la absorción aumenta con respecto a la curva obtenida al 0 % de azufre. A un 60 % de azufre se obtiene una absorción máxima. A partir de este valor, va decreciendo la absorbancia y disminuyendo la intensidad del pico llegando a desaparecer para una cantidad de azufre del 100 %. Esto sucede debido a la

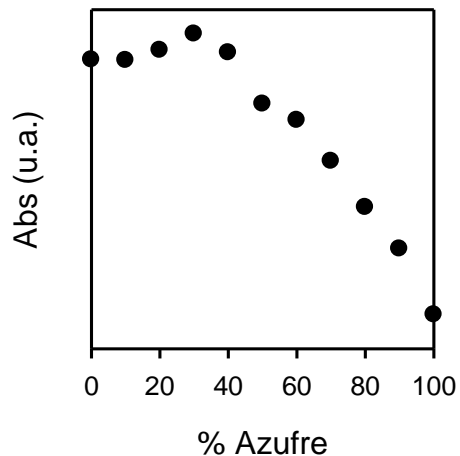
aglomeración de NPs. Con el aumento del tamaño, las NPs pierden sus propiedades de absorción.



**Figura 28:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de CuS a partir del decanotiolato de cobre. Medidas de absorción.

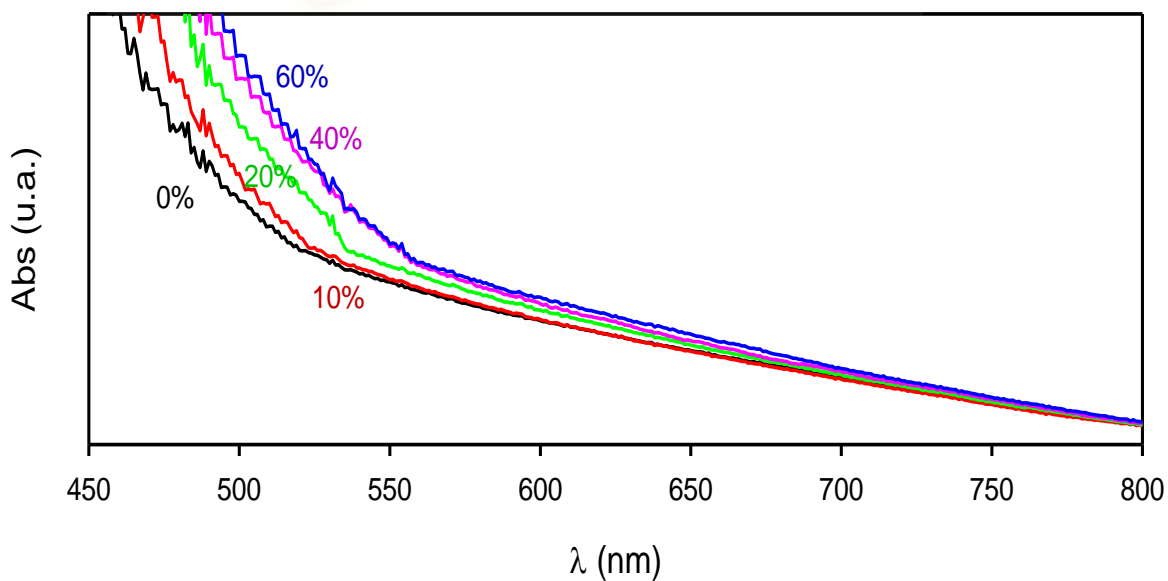
La variación de la intensidad del pico de absorción a 337 nm en función de la cantidad de azufre se muestra en la Figura 29, donde se puede observar que para concentraciones menores de un 40 % de azufre la absorción se mantiene prácticamente constante. A partir de dicha concentración, la absorción disminuye linealmente con el porcentaje de azufre. Esto se debe a que inicialmente en la disolución de tiolato hay presentes impurezas de  $Pb(NO_3)_2$  procedentes del proceso de síntesis. El azufre reacciona en primer lugar con este nitrato de plomo, provocando un aumento de la absorbancia en el rango de longitudes de onda donde absorben las NPs. La cantidad de tiolato en disolución permanecerá constante, por lo que el pico a 337 no muestra grandes variaciones. Cuando ya ha reaccionado todo el nitrato, el azufre empieza a reaccionar con el tiolato, provocando una disminución de la absorción proporcional a la cantidad de azufre total añadido a la disolución.





**Figura 29:** Variación del pico de absorción (337 nm) en función del porcentaje de azufre añadido a la disolución

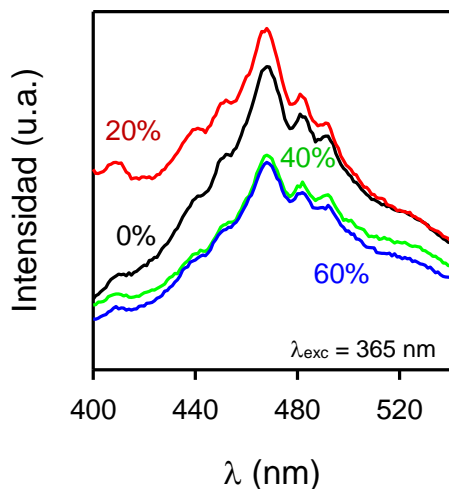
En la Figura 30 se muestran los resultados del estudio del análisis de la influencia de la adición de azufre para la síntesis de NPs de CuS con recubrimiento de tiofenol. Igual que sucede en el caso anterior, al ir aumentando la cantidad de azufre en disolución va aumentando la absorción de forma progresiva. Se observa que la absorción es máxima cuando el porcentaje de azufre añadido es de 60 % (línea azul).



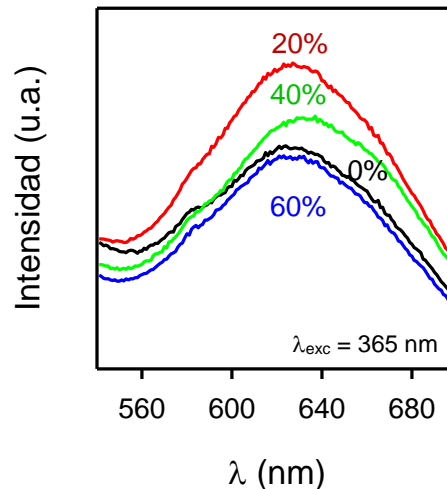
**Figura 30:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de CuS a partir del tiofenolato de cobre. Medidas de absorción.

Las NPs de CuS con tiofenol como recubrimiento presentan dos picos de emisión en el visible (470 y 640 nm) y un pico de emisión en el infrarrojo (980 nm) cuando la muestra es excitada a 365 nm. Por otro lado, un pico de emisión en el visible (640 nm) es obtenido cuando la muestra es excitada a 400 nm. La Figura 31 muestra la influencia de la adición de azufre en la fotoluminiscencia de las NPs de CuS. En primer lugar, el pico de 470 nm (Figura 31.a) cuyo máximo se corresponde con una emisión en la zona del espectro del azul, presenta un máximo cuando la cantidad de azufre añadida es de un 20 % (curva roja) disminuyendo la emisión obtenida al incrementar la proporción de azufre en disolución. En segundo lugar, el pico cuyo máximo se encuentra a 640 nm (Figura 31.b), se corresponde con una emisión en la zona roja del espectro del visible. Del mismo modo a la gráfica anterior, se obtiene un máximo de emisión cuando la cantidad de azufre añadida a la disolución es del 20 % (curva roja) reduciendo la intensidad al aumentar la cantidad de azufre. En siguiente lugar, la banda correspondiente a la región del infrarrojo se puede asociar al tiolato ya que muestra una emisión máxima cuando no se ha añadido azufre a la disolución. Mostrando un descenso proporcional de la intensidad a medida que se va incorporando azufre a la disolución. Para finalizar, la Figura 31.d muestra la emisión en la zona roja del espectro a una longitud de onda de excitación de 400 nm. El comportamiento con la adición de azufre a la disolución es similar al comentado en la Figura 31.b.

a)

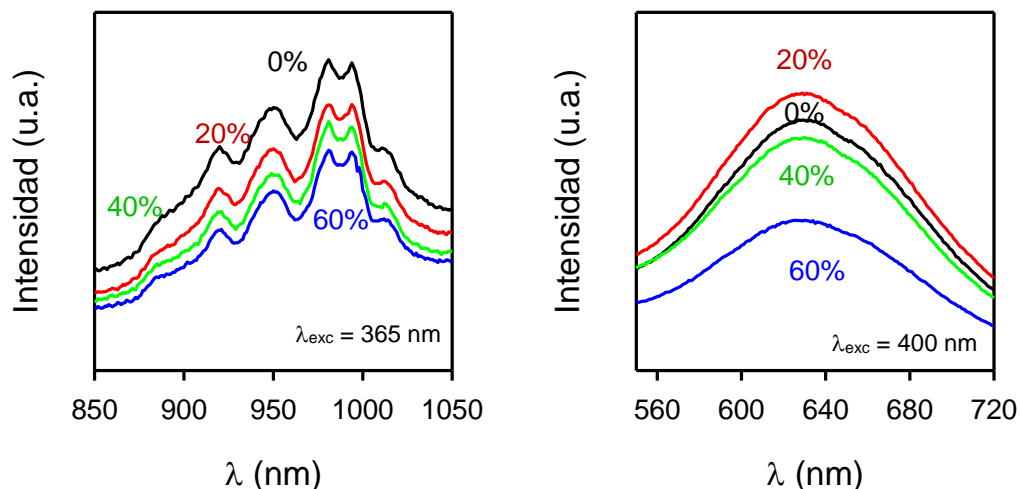


b)



d)

c)

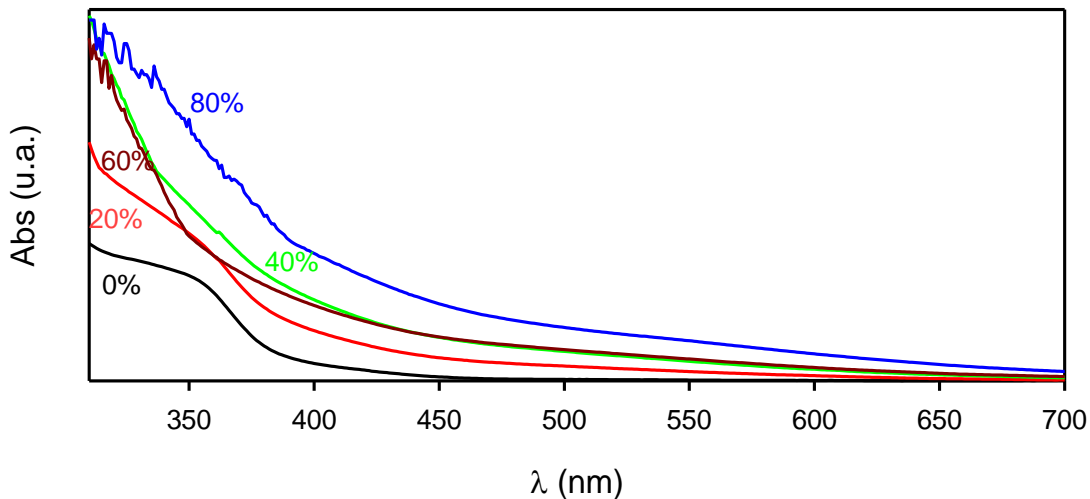


**Figura 31:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de CuS con recubrimiento tiofenol. Medida de fotoluminiscencia: a),b) y c) excitación a 365 nm y rendija 10 nm; d) excitación a 400 nm y rendija 10 nm

### 5.3 Estudio de la adición de grafeno a una disolución de nanopartículas metálicas

En este estudio se ha analizado la influencia de la adición de grafeno en la síntesis de nanopartículas (NPs) de PbS por el método de descomposición de tiolatos asistido por la adición de azufre. Se han realizado medidas de absorción en el intervalo UV-Vis.

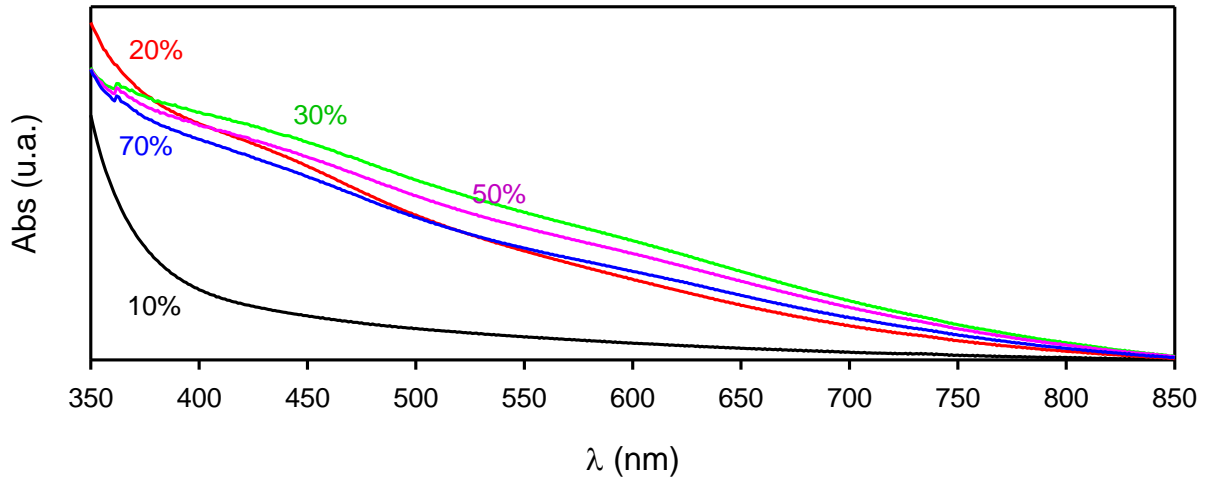
La síntesis de los tiolatos se realizó según el procedimiento descrito en el apartado del procedimiento experimental. Los tiolatos se disuelven en 10 mL de clorobenceno (decanotiol como recubrimiento) y en 10 mL de DMSO (tiofenol como recubrimiento). Previamente, se ha añadido grafeno a la disolución de DMSO y clorobenceno, para una concentración de  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . La adición de azufre se realiza según el procedimiento ya descrito.



**Figura 32:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS con recubrimiento de decanotiol, en presencia de grafeno. Medida de absorción.

En la Figura 32 se representa la absorción frente a la longitud de onda para las distintas cantidades de azufre añadido en la síntesis de NPs empleando grafeno. En comparación con los resultados obtenidos con el mismo procedimiento de síntesis sin emplear grafeno (Figura 23), se observa que no hay grandes diferencias. Al aumentar la cantidad de azufre aumenta la intensidad de la señal de absorción, llegando a una absorbancia máxima cuando la cantidad de azufre añadida es del 80 %.

En la Figura 33 se observa la influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS con recubrimiento de tiofenol en presencia de grafeno. Del mismo modo que sucede en el mismo procedimiento de síntesis pero sin emplear grafeno (Figura 22), la absorción máxima se obtiene para cantidades de azufre del 30 %. Sin embargo, cuando la muestra contiene grafeno parece ser que las NPs son más estables. Este hecho se fundamenta en que cuando se han añadido cantidades iguales o superiores al 60 % de azufre, la absorción se mantiene prácticamente sin variaciones.



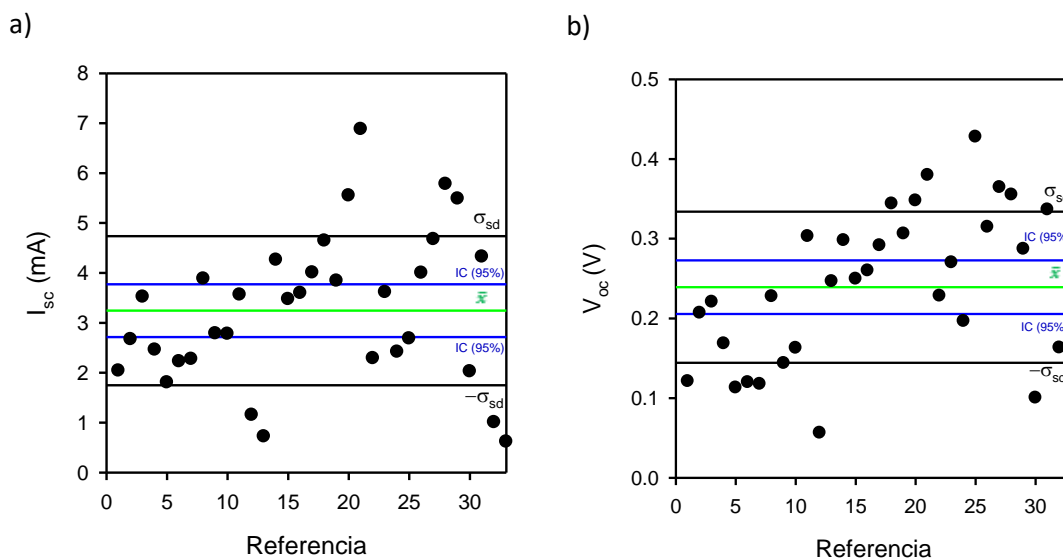
**Figura 33:** Influencia de la adición de azufre en la síntesis de NPs de PbS con recubrimiento de tiofenol, en presencia de grafeno. Medida de absorción.

#### 5.4 Estudio estadístico de la variabilidad de las propiedades eléctricas de celdas de referencia

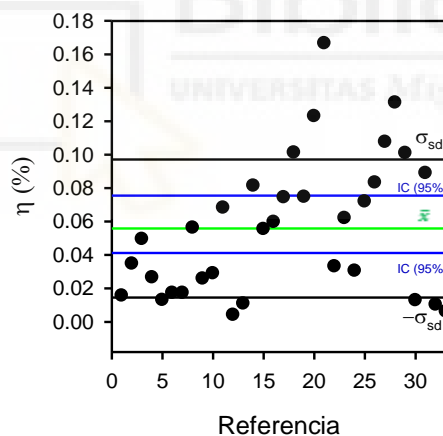
En este estudio se han analizado las propiedades eléctricas de 33 células solares fabricadas según el método de fabricación propuesto en el procedimiento experimental de este trabajo fin de máster. El objetivo del estudio es obtener un valor fiable que sirva como referencia para comparar los resultados obtenidos cuando se añaden NPs en la fabricación de células solares orgánicas.

Las propiedades eléctricas de las células fabricadas se han obtenido a partir de las medidas de la curva I-V. El factor de llenado (FF) se ha calculado según la Ecuación 5, donde  $I_{mp}$  y  $V_{mp}$  es la corriente y el voltaje obtenidos en el punto donde la potencia es máxima,  $I_{sc}$  es la corriente de cortocircuito ( $V = 0$ ) y  $V_{oc}$  es el voltaje de circuito abierto ( $I = 0$ ). La eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica es calculada según la Ecuación 1, donde la potencia incidente ( $p_{in}$ ) es el resultado del producto de la potencia del simulador solar ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) multiplicado por el área de la celda ( $4 \text{ cm}^2$ ).

$$FF = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad \text{Ecuación 5}$$



**Figura 34:** Medida de las propiedades eléctricas de las celdas de referencia. a) Corriente de cortocircuito, b) Voltaje de circuito abierto.



**Figura 35:** Medida de eficiencia de conversión de las celdas de referencia.

Las Figura 34 y Figura 35 muestran las medidas de corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y eficiencia de conversión ( $\eta$ ) de las 33 células solares de referencia fabricadas en este trabajo fin de máster. Los resultados muestran una gran variabilidad en las medidas, mostrándose algunas medidas fuera del rango dado por el intervalo de confianza (IC 95 %) y por la desviación estándar

( $\sigma_{sd}$ ). De los resultados obtenidos, los valores que serán tomados como referencia a lo largo de este trabajo, se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Valores de referencia de células solares orgánicas

Parámetro	Valor de referencia
$I_{sc}$ (mA)	3,2±1,5
$V_{oc}$ (V)	0,24±0,09
$P_{max}$ (mW)	0,22±0,16
$I_{mp}$ (mA)	1,6±0,8
$V_{mp}$ (V)	0,12±0,05
FF	0,254±0,004
FF (%)	25,4±0,4
$\eta$ (%)	0,06±0,04

## 5.5 Estudio de la influencia de la adición de nanopartículas a células solares orgánicas (P3HT/PCBM)

En este estudio se ha analizado la influencia de la incorporación de nanopartículas (NPs) metálicas de PbS en la capa activa de células solares orgánicas. La síntesis de las NPs se ha llevado a cabo según el método de síntesis directa propuesto por Herron et al.<sup>62</sup> y descrito en el procedimiento experimental de este trabajo fin de máster. En cada lote de células solares se ha realizado una o varias celdas como referencia. El proceso de fabricación de los dispositivos se ha llevado a cabo según el procedimiento descrito en este trabajo.

### 5.5.1 Estudio de la influencia de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de PbS para la fabricación de células solares orgánicas

El control de la temperatura es un proceso clave en la síntesis de NPs de PbS por el método de síntesis directa propuesto en este trabajo fin de máster. La cinética de las reacciones de formación de los núcleos de las NPs y su crecimiento se ve afectada por cambios en la temperatura, produciendo variaciones en el tamaño y forma de las NPs. Todo ello puede conducir a cambios en la absorción.

En la realización de este estudio se sintetizaron NPs de PbS con recubrimiento 25 % tiofenol y 75 % decanotiol a distintas temperaturas (0 °C, 25 °C y 50 °C). Las NPs sintetizadas fueron añadidas a la disolución de P3HT/PCBM previamente al depósito de la lámina para la fabricación de células solares orgánicas. La proporción de NPs añadida en este estudio fue para que en la disolución final hubiera en todas ellas un 12,5 % de NPs con respecto a la cantidad añadida de P3HT/PCBM.

La Tabla 2 muestra las propiedades eléctricas de las células fabricadas añadiendo las NPs sintetizadas a las temperaturas propuestas. Los resultados obtenidos muestran una mayor eficiencia cuando las NPs son sintetizadas a una temperatura de 50 °C.

**Tabla 2:** Influencia de la temperatura de síntesis de las NPs de PbS para la fabricación de células solares orgánicas, donde M3\_T1 = 0 °C, M3\_T2 = 25 °C y M3\_T3 = 50 °C.

Muestra	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (V)	$P_{max}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
M3_T1	1,04	0,07	0,02	24,44	0,004
M3_T2	0,52	0,03	0,004	25,06	0,001
M3_T3	1,58	0,12	0,05	25,18	0,012

### 5.5.2 Estudio de la influencia de la concentración de azufre en la síntesis de nanopartículas de PbS para la fabricación de células solares orgánicas



La cantidad de azufre añadida en la preparación de NPs de PbS por el método de síntesis directa propuesto en este trabajo influye en el tamaño y la absorción de las NPs en disolución. En este estudio se va a analizar la influencia que tiene en las propiedades eléctricas de células solares orgánicas la adición en la capa activa de NPs sintetizadas variando la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

En la realización de este estudio se sintetizaron NPs de PbS con recubrimiento 25 % tiofenol y 75 % decanotiol variando la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  puesta en disolución. La proporciones estudiadas fueron desde una relación de  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$  1:10 hasta una relación 4,5:10 ya que para concentraciones mayores de  $\text{Na}_2\text{S}$  las partículas alcanzan un tamaño macroscópico. Las NPs sintetizadas fueron añadidas a la disolución de P3HT/PCBM previo al depósito de la capa activa para la fabricación de células solares orgánicas. La proporción de NPs añadida en este estudio fue para que en la disolución final hubiera en todas ellas un 12,5 % de NPs con respecto a la cantidad añadida de P3HT/PCBM.

En la Tabla 3, Tabla 4 y Tabla 5 se muestran los resultados de las propiedades eléctricas de las células solares híbridas con NPs de PbS variando la cantidad de azufre añadida en la síntesis. Cabe destacar que para la muestra M3\_4 (que corresponde con una relación 4:10 de  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$ ) se obtiene una eficiencia superior a la obtenida en el caso de la celda referencia fabricada en el mismo lote. Esto se puede observar en la Figura 36.a) donde se comparan las eficiencias obtenidas con las distintas proporciones de azufre en función de la eficiencia de la célula de referencia fabricada en el mismo lote. Además, se puede observar un incremento de la eficiencia cuando la relación  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$  toma valores de 3,5–4:10. En la Figura 36.b) se representa la eficiencia con respecto a la eficiencia media de 33 replicados. Como se puede observar, esta eficiencia es mayor cuando la relación  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$  3,25–3,75:10 alcanzando una mejora máxima de la eficiencia en la muestra correspondiente a una relación 3,5:10 tomando el valor de 162,5 % con respecto a la eficiencia media ( $n = 33$ ).

**Tabla 3:** Influencia de la proporción de azufre en la síntesis de las NPs de PbS para la fabricación de células solares orgánicas, donde M3\_1 = 1:10, M3\_2 = 2:10, M3\_3 = 3:10 y M3\_4 = 4:10.

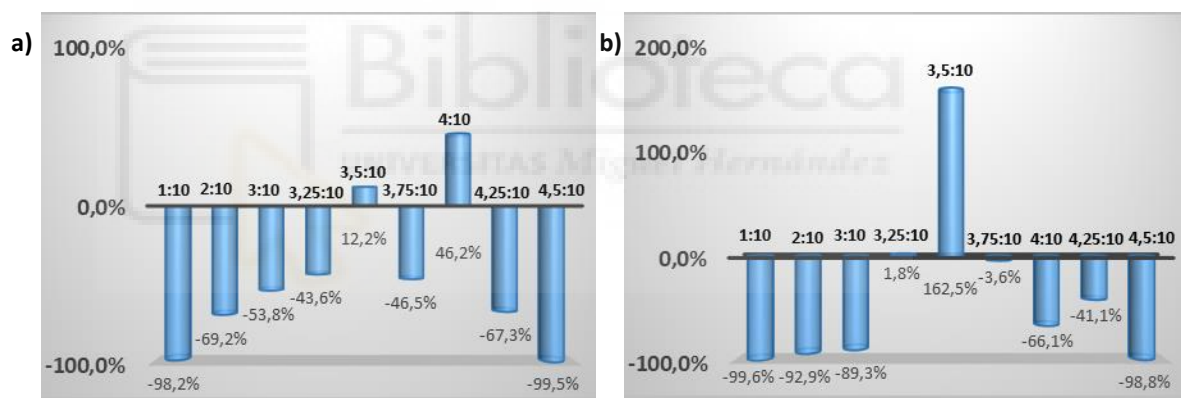
Muestra	$I_{sc}$ (A)	$V_{oc}$ (V)	$P_{max}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
M1_ref	2,02	0,10	0,052	25,36	0,013
M3_1	0,22	0,02	0,0009	24,60	0,00023
M3_2	0,99	0,06	0,015	25,76	0,004
M3_3	1,28	0,08	0,025	25,92	0,006
M3_4	2,15	0,14	0,076	25,88	0,019

**Tabla 4:** Influencia de la proporción de azufre en la síntesis de las NPs de PbS para la fabricación de células solares orgánicas, donde M3\_2,5 = 2,5:10, M3\_3,5 = 3,5:10, M3\_4,5 = 4,5:10.

Muestra	$I_{sc}$ (A)	$V_{oc}$ (V)	$P_{max}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
M1_ref	5,78	0,36	0,52	25,52	0,131
M3_2,5	Cortocircuito				
M3_3,5	5,51	0,41	0,59	25,80	0,147
M3_4,5	3,90	0,03	0,003	24,06	0,00070

**Tabla 5:** Influencia de la proporción de azufre en la síntesis de las NPs de PbS para la fabricación de células solares orgánicas, donde M3\_3,25 = 3,25:10, M3\_3,75 = 3,75:10 y M3\_4,25 = 4,25:10

Muestra	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (V)	$P_{max}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
M1_ref	5,49	0,29	0,40	25,64	0,101
M3_3,25	4,08	0,22	0,23	25,51	0,057
M3_3,75	3,81	0,22	0,22	25,81	0,054
M3_4,25	2,60	0,20	0,13	25,82	0,033



**Figura 36:** Porcentaje de eficiencia a) respecto a la referencia del lote y b) respecto a la referencia media (n = 33) de las células solares orgánicas en función de la cantidad de azufre añadida en la síntesis de las NPs.

### 5.5.3 Estudio de la influencia de la concentración de nanopartículas de PbS en la fabricación de células solares orgánicas

Otra variable que se ha estudiado en la fabricación de células solares híbridas con NPs de PbS es la concentración de NPs de los dispositivos. La concentración de NPs puede afectar en la homogeneidad de la lámina de la capa activa (Figura 11: Configuración de una célula solar orgánica), ya que para evitar la formación de “pinholes” es necesaria la disolución completa de las NPs.

**Tabla 6:** Influencia de la concentración de NPs de PbS en la fabricación de células solares orgánicas; donde M5\_2\_20 es la muestra correspondiente a una concentración de NPs de 20 mg·mL<sup>-1</sup> y una relación de azufre 2:10; y donde M5\_2\_5 es la muestra correspondiente a 5 mg·mL<sup>-1</sup> y una relación 2:10 y así sucesivamente en la nomenclatura de las muestras.

Muestra	I <sub>sc</sub> (mA)	V <sub>oc</sub> (V)	P <sub>max</sub> (mW)	FF (%)	η (%)
M1_ref	2,95	0,20	0,15	25,26	0,024
M5_2_20	2,03	0,12	0,06	25,19	0,010
M5_2_5	1,45	0,12	0,05	25,34	0,007
M5_3_20	2,61	0,19	0,13	25,69	0,021
M5_3_5	3,03	0,20	0,16	25,79	0,025
M5_4_20	0,59	0,04	0,01	25,29	0,001
M5_4_5	4,62	0,27	0,31	25,35	0,050

En la realización de este estudio se sintetizaron NPs de PbS con recubrimiento 25 % tiofenol y 75 % decanotiol. Una vez sintetizadas las NPs, se prepararon dos disoluciones de ellas en concentración 20 y 5 mg·mL<sup>-1</sup>. A continuación, se añadieron las NPs a la disolución de P3HT/PCBM para la formación del depósito de la capa activa hasta obtener un 25 % y un 6,25 % de NPs respecto al P3HT/PCBM. Cabe comentar que debido a que durante el proceso experimental de este estudio se comenzó un nuevo reactivo de Na<sub>2</sub>S, la proporción de este reactivo en las nanopartículas también se analizó con el fin de comprobar posibles variaciones.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de los parámetros eléctricos de las células solares fabricadas. Se observan unos mejores resultados cuando se parte de una concentración de NPs de 5 mg·mL<sup>-1</sup> obteniéndose una eficiencia máxima cuando la relación de azufre con respecto al recubrimiento es de 4:10.

## **5.6 Estudio de la adición de grafeno como capa selectora de huecos a células solares orgánicas**

Por último, se llevó a cabo un estudio de la adición de grafeno como capa selectora de huecos en células solares orgánicas como aditivo o sustituto al PEDOT/PSS.

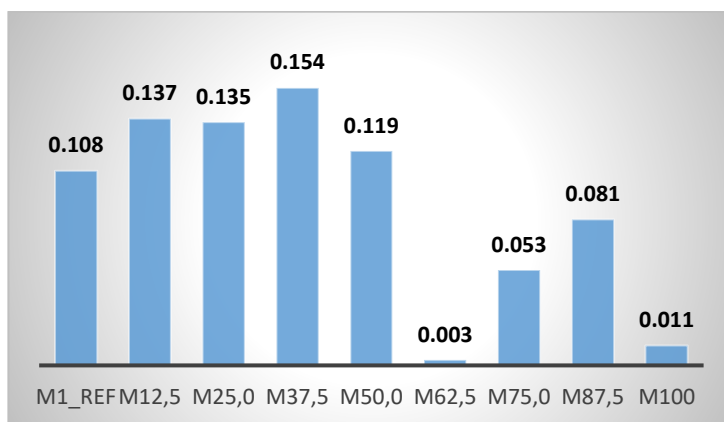
Para el análisis de la adición de grafeno como HSL, se fabricaron células solares orgánicas con P3HT/PCBM como capa activa, según el procedimiento descrito anteriormente. Se fabricaron células solares con diferentes proporciones de una disolución de 1 mg·mL<sup>-1</sup> de grafeno en agua destilada.

En la Tabla 7 se muestran los resultados de las propiedades eléctricas obtenidas en diversas células solares bajo la influencia de la adición de grafeno como capa selectora de huecos. En la Figura 37 se muestran los valores de eficiencia obtenidos en las células solares fabricadas empleando grafeno como material selector de huecos. De estos resultados se observa una mejora en la eficiencia cuando la muestra presenta proporciones de grafeno igual o inferiores a un 50 % con respecto a la eficiencia obtenida en las células preparadas en ausencia de grafeno. Además,

la eficiencia máxima en este caso se obtiene para la muestra correspondiente a 37,5 % v/v de grafeno.

**Tabla 7:** Influencia de la adición de grafeno como capa selectora de huecos a células solares orgánicas. Las distintas cantidades de grafeno que se añadieron son: 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 62,5 %, 75 %, 87,5 % y 100 % v/v respecto a PEDOT/PSS.

Muestra	$I_{sc}$ (mA)	$V_{oc}$ (V)	$P_{max}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
M1_ref	4,98	0,33	4,32E-01	25,44	0,108
M12,5	6,12	0,35	5,47E-01	25,58	0,137
M25,0	5,86	0,36	5,42E-01	25,45	0,135
M37,5	6,12	0,39	6,16E-01	25,47	0,154
M50,0	5,15	0,37	4,77E-01	25,35	0,119
M62,5	0,13	0,34	1,15E-02	25,30	0,003
M75,0	3,19	0,27	2,13E-01	25,11	0,053
M87,5	4,18	0,31	3,25E-01	25,33	0,081
M100	1,50	0,12	4,47E-02	25,28	0,011



**Figura 37:** Influencia de la adición de grafeno como capa selectora de huecos en la eficiencia de células solares orgánicas.

## 6 Conclusiones

### 6.1 Nanopartículas de PbS y CuS en disolución

Se prepararon nanopartículas (NPs) metálicas de sulfuro de plomo (PbS) y sulfuro de cobre (CuS) por tres métodos de síntesis diferentes: método de síntesis directa utilizando PSS y PVA como agentes estabilizantes, método de descomposición de tiolatos y método de síntesis directa por método de Herron et al. Así mismo se utilizaron dos recubrimientos tiofenol y decanotiol que son compatibles con las NPs y solubles en disolventes compatibles con los polímeros utilizados en la fabricación de células solares orgánicas.

Las NPs metálicas de PbS sintetizadas por el método de síntesis directa utilizando PVA y PSS como agentes estabilizantes mostraban un aumento en el número de NPs de mayor tamaño al aumentar la proporción de azufre en disolución. Habiendo una mayor dispersión de tamaños cuando el agente estabilizante utilizado era el PSS.

Las NPs metálicas de PbS sintetizadas por el método de descomposición de tiolatos presentaban un aumento tanto en la absorción como en la abundancia de NPs de mayor tamaño al aumentar la proporción de azufre añadida. Presentando valores máximos de absorción cuando la cantidad de azufre en disolución era de un 30 % y 80 % partiendo del tiolato sintetizado a partir de tiofenol y decanotiol correlativamente. Las NPs sintetizadas a partir del tiolato sintetizado con el precursor decanotiol presentaban además una banda de emisión en el rango del infrarrojo cuando la muestra era excitada con una longitud de onda de 400 nm. Los máximos de emisión obtenidos, a su vez, eran proporcionales a la cantidad de azufre añadida.

Por otro lado, las NPs de CuS sintetizadas por el método de descomposición de tiolatos utilizando como precursor del tiolato el decanotiol mostraban un pico de absorción a 337 nm que fue asociado al tiolato. Se observó que el pico se mantenía

prácticamente constante cuando la adición de azufre era inferior a un 40 % y disminuía linealmente a concentraciones mayores a 40 %. La adición de azufre producía un aumento en la absorción debido a la formación de las NPs. Las NPs sintetizadas a partir del tiolato obtenido con el tiofenol mostraban un aumento en la absorción cuando se aumentaba la cantidad de azufre en disolución, además, la medida de fotoluminiscencia mostraba dos bandas de emisión en el rango de frecuencias correspondiente al visible (zona roja y azul) y una banda de emisión en el rango del infrarrojo. El máximo de emisión se obtenía en todos los casos cuando la cantidad de azufre añadida en disolución era de un 20 %.

Finalmente, los espectros de absorción de las NPs sintetizadas por el método de Herron et al. con recubrimiento mixto (25 % tiofenol y 75 % decanotiol) mostraban un aumento de la absorción al aumentar la relación  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$ , obteniendo un máximo de absorción cuando la relación era de 4:10.

## 6.2 Incorporación de nanopartículas a células solares orgánicas

Se prepararon 33 células solares orgánicas con estructura tipo heterounión en volumen, cuya capa activa se componía de una mezcla de P3HT/PCBM. Las medidas de las propiedades eléctricas mostraban una gran dispersión en los resultados, obteniendo una  $I_{sc}$  media de 3,2 mA, un  $V_{oc}$  medio 0,24 V y una eficiencia media de 0,06 %.

Se ha estudiado el efecto de la incorporación de NPs de PbS a células solares orgánicas. Además, se ha analizado también el efecto de la temperatura, la concentración de azufre y la concentración de NPs en las propiedades eléctricas de las células solares fabricadas. Se ha comprobado que una temperatura de 50 °C y una relación de  $\text{Na}_2\text{S}:\text{R-SH}$  que se encuentre en el intervalo 3,5-4:10 mejora la eficiencia de la célula empleada como referencia. Obteniendo una mejora de un 162,5 % en la eficiencia respecto a la célula de referencia media ( $n = 33$ ).

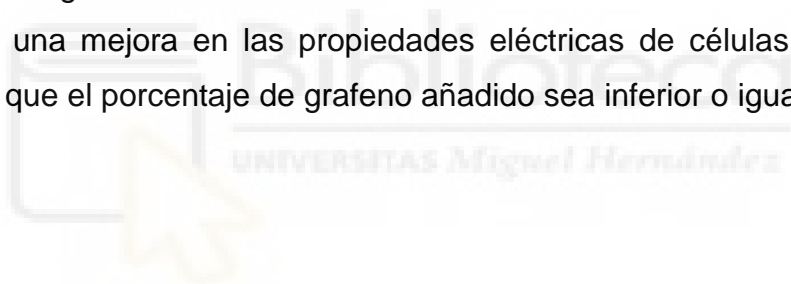


Finalmente, también se ha demostrado que introducir las NPs sintetizadas en una concentración de  $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  mejora las propiedades de la célula fabricada respecto a una concentración de  $20 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

### 6.3 Influencia de la adición de grafeno

La adición de grafeno no produce ningún efecto en la absorción de NPs de PbS sintetizadas por el método de descomposición de tioalatos utilizando como precursor el decanotiol. Empleando el recubrimiento tiofenol se observa que las NPs obtenidas son más estables ya que la absorción no decae cuando la cantidad de azufre añadida es superior a un 50 %.

El uso de grafeno como aditivo al PEDOT/PSS como material selector de huecos muestra una mejora en las propiedades eléctricas de células solares orgánicas siempre que el porcentaje de grafeno añadido sea inferior o igual a un 37,5 %





## 7 Referencias

- (1) Red Electrica de España. Balance eléctrico diario <http://www.ree.es/es> (accessed Jun 4, 2017).
- (2) Naciones Unidas. Convención Marco sobre el Cambio Climático [http://www.ceprendenac.org/application/files/2914/7275/6621/Conferencia\\_de\\_las\\_Partes\\_COP21.pdf](http://www.ceprendenac.org/application/files/2914/7275/6621/Conferencia_de_las_Partes_COP21.pdf) (accessed Jun 4, 2017).
- (3) NREL. Best Research-Cell efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> (accessed Aug 6, 2017).
- (4) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48* (2), 183–185.
- (5) Christoph Brabec, B. J.; Gowrisanker, S.; M Halls, J. J.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P.; Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P.; M Halls, J. J. *Adv. Mater* **2010**, *22*, 3839–3856.
- (6) Shirakawa, H.; Louis, J.; Macdiarmid, A. G. *J. C. S. Chem. Comm* **1977**, No. 578, 578–580.
- (7) Briidas, J.-L.; Cornil, J.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **1996**, *8*, 447–452.
- (8) Gao, K.; Deng, W.; Xiao, L.; Hu, Q.; Kan, Y.; Chen, X.; Wang, C.; Huang, F.; Peng, J.; Wu, H.; Peng, X.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Liu, F. *Nano Energy* **2016**, *30*, 639–648.
- (9) Wan, Q.; Guo, X.; Wang, Z.; Li, W.; Guo, B.; Ma, W.; Zhang, M.; Li, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 6635–6640.
- (10) Wang, M.; Cai, D.; Yin, Z.; Chen, S. C.; Du, C. F.; Zheng, Q. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3359–3365.
- (11) Wu, Z.; Sun, C.; Dong, S.; Jiang, X. F.; Wu, S.; Wu, H.; Yip, H. L.; Huang, F.; Cao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2004–2013.

- (12) Antoniadis, H.; Hsieh, B. R.; Abkowitz, M. A.; Jenekhe, S. A.; Stolka, M. *Synth. Met.* **1994**, *62* (3), 265–271.
- (13) Riess, W.; Karg, S.; Dyakonov, V.; Meier, M. *J. Luminiscence* **1994**, *60*, 906–911.
- (14) Coutinho, D. J.; Faria, G. C.; Faria, R. M.; von Seggern, H. *Org. Electron.* **2015**.
- (15) Zhou, X.; Blochwitz, J.; Pfeiffer, M.; Nollau, A.; Fritz, T.; Leo, K. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (4), 310–314.
- (16) Wohrle, D.; Meissner, D. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129–138.
- (17) Jenekhe, S. A.; Yi, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (17), 2635–2637.
- (18) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338.
- (19) G.Yu; J.Gao; J.C.Hummelen; F.Wudl; A.J.Heeger. *Science (80-. )*. **1995**, *270*, 1789–1791.
- (20) Pettersson, L. A. A.; Roman, L. S.; Inganä, O. .
- (21) Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 10–28.
- (22) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376* (6540), 498–500.
- (23) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Res.* **2004**, *19* (07), 1924–1945.
- (24) Parker, I. D. *J. Appl. Phys.* **1994**, *75* (3), 1656–1666.
- (25) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (5), 374–380.
- (26) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 789–794.
- (27) Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B* **2010**.

- (28) Wu, C. C.; Wu, C. I.; Sturm, J. C.; Kahn, A. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70* (11), 1348–1350.
- (29) Sugiyama, K.; Ishii, H.; Ouchi, Y.; Seki, K. *J. Appl. Phys.* **2000**, *87* (1), 295–298.
- (30) Carter, S. A.; Angelopoulos, M.; Karg, S.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70* (16), 2067–2069.
- (31) Brown, T. M.; Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F.; Daik, R.; Feast, W. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (12), 1679–1681.
- (32) Ganzorig, C.; Fujihira, M. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81* (17), 3137–3139.
- (33) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (7), 1288–1290.
- (34) Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84* (3), 1583–1587.
- (35) Liu, J.; Shi, Y.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (6), 420.
- (36) van Duren, J. K. J.; Yang, X.; Loos, J.; Bulle-Lieuwma, C. W. T.; Sieval, A. B.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14* (5), 425–434.
- (37) Hoppe, H.; Glatzel, T.; Niggemann, M.; Schwinger, W.; Schaeffler, F.; Hinsch, A.; Lux-Steiner, M. C.; Sariciftci, N. S. *Thin Solid Films* **2006**, *511-512*, 587–592.
- (38) Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgen, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14* (10), 1005–1011.
- (39) Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **2001**, *118* (1-3), 1–9.
- (40) Martens, T.; D’Haen, J.; Munters, T.; Beelen, Z.; Goris, L.; Manca, J.; D’Olieslaeger, M.; Vanderzande, D.; De Schepper, L.; Andriessen, R. *Synth. Met.* **2003**, *138* (1-2), 243–247.

- (41) Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; Stevenson, R.; Halls, J. J. M.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P.; Richards, D.; Friend, R. H. *Macromolecules* **2001**, *34* (17), 6005–6013.
- (42) Zhang, F. L.; Gadisa, A.; Inganäs, O.; Svensson, M.; Andersson, M. R. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (19), 3906–3908.
- (43) Riedel, I.; Dyakonov, V. *Phys. status solidi* **2004**, *201* (6), 1332–1341.
- (44) Maennig, B.; Drechsel, J.; Gebeyehu, D.; Simon, P.; Kozlowski, F.; Werner, A.; Li, F.; Grundmann, S.; Sonntag, S.; Koch, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Hoppe, H.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Riedel, I.; Dyakonov, V.; Parisi, J. *Appl. Phys. A* **2004**, *79* (1), 1–14.
- (45) Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 394–412.
- (46) Clarke, T. M.; Durrant, J. R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6736–3767.
- (47) Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (5), 723–733.
- (48) Chirvase, D.; Chiguvare, Z.; Knipper, M.; Parisi, J.; Dyakonov, V.; Hummelen, J. C. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (6), 3376–3383.
- (49) Chirvase, D.; Parisi, J.; Hummelen, J. C.; Dyakonov, V. *Nanotechnology* **2004**, *15* (9), 1317–1323.
- (50) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Adv. Mater* **2011**, *23*, 3597–3602.
- (51) Goh, C.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Fréchet, J. M. J. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (12), 122110.
- (52) Lenes, M.; Koster, L. J. A.; Mihailetschi, V. D.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (24), 243502.
- (53) Arici, E.; Sariciftci, N. S.; Meissner, D. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (2), 165–171.
- (54) Weller, H. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1993**, *32* (1), 41–53.

- (55) Arici, E.; Meissner, D.; Schäffler, F.; Sariciftci, N. S. *Int. J. Photoenergy* **2003**, 5 (4), 199–208.
- (56) Greenham, N. C.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B* **1996**, 54 (24), 17628–17637.
- (57) Huynh, W. U.; Peng, X.; Alivisatos, A. P. *Adv. Mater.* **1999**, 11 (11), 923–927.
- (58) McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. **2005**, 4.
- (59) Scholes, G. D.; Kim, J.; Wong, C. Y.; Huxter, V. M.; Nair, P. S.; Fritz, K. P.; Kumar, S. *Nano Lett.* **2006**, 6 (8), 1765–1771.
- (60) Ávila, S. F. De; Ferrer, J. C.; Alonso, J. L.; Mallavia, R.; Rakkaa, B. **2014**, 2014.
- (61) Alonso, J. L.; Ferrer, J. C.; Ávila, S. F. D. E. **2016**, 10 (9), 634–639.
- (62) Herron, N.; Wang, Y.; Eckert, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (4), 1322–1326.

