

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química



**TESIS DOCTORAL
EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**DESARROLLO DE POLIMEROS Y
SUPERFICIES ELECTRO-ÓPTICAS**

María Belén Suárez Ramanzin

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química

Lic. M. B. Suárez Ramanzin Firma..... Aclaración.....

Dr. Miguel A. Gervaldo Firma..... Aclaración.....

Dr. Luis A. Otero Firma..... Aclaración.....

COMISIÓN ASESORA y JURADO

Dra. Alejandra G. Suárez Instituto de Química Rosario – Universidad
Nacional de Rosario

Firma..... Aclaración.....

Dr. Rodrigo E. Palacios Departamento de Química. Facultad de Cs.
Exactas Físico-Químicas y Naturales.
Universidad Nacional de Río Cuarto.

Firma..... Aclaración.....

Dr. Diego Acevedo Departamento de Química. Facultad de Cs.
Exactas Físico-Químicas y Naturales.
Universidad Nacional de Río Cuarto.

Firma..... Aclaración.....

DEFENSA ORAL y PÚBLICA

Lugar y fecha:.....

Calificación:.....

*A mis abuelos,
Angélica y Romeo*



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas
-2018-

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la Universidad Nacional de Río Cuarto por haberme permitido realizar mis estudios de grado y de post-grado, y a CONICET por otorgarme el apoyo financiero y los medios para poder lograrlo.

Quiero agradecer también a mis directores, Luis y Miguel, por haber confiado en mí y por su constante enseñanza y ayuda durante este largo camino recorrido. También quiero agradecer a Marisa, con quien di mis primeros pasos en esta gran aventura...

A mi familia, que me apoya y me alienta incondicionalmente en cada decisión y en cada paso, especialmente a mi mamá Silvia quien además siempre se lleva la difícil tarea de cuidar de mis bichitos de cuatros patas...

A mis amigos de la vida y los que me regaló mi paso por la Universidad, a quienes les agradezco infinitamente su apoyo y comprensión en todo momento...

A mis compañeros de grupo, con quienes he compartido muchas horas de trabajo y he aprendido mucho también. También quiero darles las gracias a mis compañeros del becario por su compañía durante todo este tiempo...

Al jurado, cuya dedicación y aportes han sido de gran valor para el desarrollo del trabajo de tesis y de mi formación...

A todos ellos, con mucho cariño...

MUCHAS GRACIAS!

Belén



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas
-2018-

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis doctoral se realizó la caracterización y evaluación de nuevas estructuras orgánicas poliméricas con potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, como así también la construcción y caracterización de dispositivos fotovoltaicos conteniendo perovskitas híbridas orgánica-inorgánica como material fotoactivo.

En una primer parte, se sintetizaron electroquímicamente películas poliméricas de *porfirinas* las cuales fueron caracterizadas mediante técnicas electroquímicas, espectroscópicas y espectro-electroquímicas. También fueron analizadas mediante medidas de fotovoltaje superficial, observándose en todos los casos la generación fotovoltaje, dependiendo la dirección en la cual ocurría la separación de cargas de la presencia de Zn(II) como metal central en el macrociclo. Por tal motivo, luego se estudió la influencia de un material aceptor de huecos y de un aceptor de electrones en los procesos de fotogeneración de dichas porfirinas, empleándose *PEDOT* generado electroquímicamente, y C_{60} y un derivado funcionalizado de éste. En este caso se observó que la presencia de dichos materiales selectivos a cargas ocasiona cambios en la dirección en la cual son separadas las cargas en el arreglo de bicapa con respecto a la capa simple de porfirina. También se generaron y estudiaron heterouniones conformadas por una porfirina metalizada y su base libre homóloga, donde mediante medidas de fotovoltaje se vió que la eficiencia con la cual la bicapa da lugar a estados de separación de cargas depende de la configuración del arreglo. Por otra parte, se sintetizó electroquímicamente y se caracterizó un polímero del tipo “doble-cable” a partir de un monómero constituido por una porfirina funcionalizada con C_{60} en una de sus posiciones meso. Se analizó también su capacidad para generar fotovoltaje, observándose que, tales polímeros resultaron ser más eficientes en la generación de que su homólogo sin C_{60} , lo cual los convierte en materiales con potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

También se realizó el estudio sistemático de una serie de celdas solares basadas en perovskitas híbridas preparadas a partir de procesos en solución. Estas perovskitas, de fórmula general $MAPbX_3$ ($X = Cl, Br, I$), exhibieron propiedades ópticas dependientes de la composición en halogenuros, incrementándose su energía de band-gap a medida que la proporción Br/I era mayor, mientras que la presencia del Cl durante el proceso de síntesis afecta las propiedades cristalinas de dicho material. Los dispositivos fueron preparados con diferentes arquitecturas mesoscópicas de celda, utilizándose TiO_2 y Al_2O_3 nanoestructurados. También se realizó la caracterización fotovoltaica de dichos dispositivos, y el análisis de los procesos de recombinación mediante medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica. Tales resultados revelaron que la presencia de Cl y Br en la red cristalina de la perovskita incrementan la resistencia de recombinación, lo cual se traduce en una mejor performance del dispositivo. Además, dicha resistencia de recombinación resultó ser mayor para los dispositivos conteniendo Al_2O_3 en comparación a su contraparte con TiO_2 . Por otra parte, cuando se estudió la estabilidad de los dispositivos, se observó que aquellos que contenían bromo resultaron ser los más estables.

Por último se llevó a cabo la construcción de un dispositivo fotovoltaico basado en la perovskita $MAPbI_3$ empleando una película polimérica conteniendo unidades de C_{60} como material aceptor de electrones en reemplazo del TiO_2 . Dicho polímero fue sintetizado electroquímicamente sobre electrodos de FTO mediante ciclos sucesivos de voltametría. Cuando se realizó la caracterización fotovoltaica de los dispositivos, la performance de éstos resultó ser mayor que su contraparte sin C_{60} , demostrando que dicho material actúa eficazmente como aceptor de electrones en dichos dispositivos.



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas
-2018-

ABSTRACT

In this PhD thesis work was carried out the characterization and evaluation of new polymeric organic structures with potential application in the development of optoelectronic devices, as well as the construction and characterization of photovoltaic devices containing hybrid organic-inorganic perovskites as photoactive material.

In a first part, porphyrin polymer films were electrochemically generated and characterized by electrochemical, spectroscopic and spectroelectrochemical experiments. Furthermore, they were analyzed by both transient and spectral dependent surface photovoltage measurements, showing that the direction in which the charge separation occurred depended on the presence of Zn (II) as the central metal in the macrocycle. For this reason, it was studied the effect of a hole acceptor and an electron acceptor material in the photogeneration processes of those porphyrins. For this purpose, it was used *PEDOT* electrochemically generated and *C₆₀* as charge selective materials, showing that the presence of a charge selective material dramatically change the direction in which the photocarriers are separated after photoexcitation of the porphyrin films, independently of the presence of Zn(II) the porphyrin. In addition, heterojunctions formed by a metallized porphyrin and its homologous free base were generated and analyzed by means of photovoltage measurements, showing that the efficiency in the generation of photocarriers depends on the configuration of the array. On the other hand, a polymer containing both porphyrin and *C₆₀* covalently linked was electrochemically generated and characterized by means of electrochemical, spectroscopic and spectroelectrochemical measurements. The polymeric film were analyzed through photovoltage measurements showing that upon porphyrin excitation, the photovoltage generated is larger than the same for the homologues porphyrin polymer film, enlighten the effect of the presence of the *C₆₀* electron acceptor in the polymer structure. These results demonstrate that all materials studied are promising candidates for application in the development of optoelectronic devices.

Moreover, a systematic study of a series of solution-processed perovskite solar cells was carried out. These perovskites, whose general formula is MAPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), showed tunable optical properties depending on the nature and ratio of the halides employed, increasing their band-gap energy as the ratio of Br/I was higher. In addition, the presence of Cl during the synthesis process affects the crystalline properties of such materials. The devices were prepared with different mesoscopic cell architectures, using nanostructured TiO_2 and Al_2O_3 , and their photovoltaic characteristic were measured. An analysis of the recombination processes was carried out by means of electrochemical impedance spectroscopy measurements. Such results disclose that the insertion of both Cl and Br in the perovskite lattice reduces the charge recombination rates in the light absorber film, thus determining the open circuit voltage (V_{OC}) of the device. The samples prepared on a mesoporous Al_2O_3 electrode present lower charge recombination rates than those devices prepared on mesoporous TiO_2 . Furthermore, the addition of Br in the perovskite structure has demonstrated to improve slightly the device lifetime of the devices.

Finally, the construction of a photovoltaic device based on the MAPbI_3 perovskite was carried out using a polymer film containing *C₆₀* units as electron acceptor material in replacement of TiO_2 . The polymer was electrochemically synthesized on FTO electrodes by cyclic voltammetry and characterized by means of electrochemical and spectroscopic measurements. The photovoltaic properties of the devices have shown that the performance of the cells containing *C₆₀*-based polymer was greater than their counterpart without *C₆₀*. This result demonstrated that the polymeric material acts efficiently as an electron acceptor in such devices based on perovskites.



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas
-2018-

RESUMEN DEL CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES

REFERENCIAS



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas
-2018-

INDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
RESUMEN DEL CONTENIDO	I
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	XXI
GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	XXIII
Capítulo I. INTRODUCCIÓN	1
1.1.- GENERACIÓN DE ENERGÍA EN FORMA LIMPIA Y EFICAZ	1
1.2.- EL SOL COMO FUENTE DE ENERGÍA INAGOTABLE	3
1.3.- DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	3
1.3.1.- El Proceso Fotovoltaico y las Celdas Solares	3
1.3.2.- Clasificación de las Celdas Solares	5
1.3.3.- El rol de la Optoelectrónica en el campo de las investigaciones fotovoltaicas.....	6
1.4.- CELDAS SOLARES ORGÁNICAS (OSCs)	9
1.4.1.- Un poco de historia... ..	10
1.4.2.- Principio básico de operación de una Celda Solar Orgánica	11
1.4.3.- Arquitectura de las Celdas Solares Orgánicas.....	12
1.4.4.- Factores que influyen en la performance del dispositivo.....	17
1.4.5.- Estado del arte de las OSCs	19
1.5.- CELDAS SOLARES BASADAS EN PEROVSKITA	20
1.5.1.- Historia.....	22
1.5.2.- Principio de funcionamiento de las celdas solares basadas en Perovskita.....	24
1.5.3.- Estrategias de síntesis de las perovskitas	26
1.5.4.- Arquitecturas de dispositivo.....	29
1.5.5.- Contactos selectivos	30
1.5.6.- Estado del arte de las celdas solares basadas en Perovskita.....	32
Capítulo II. OBJETIVOS	35
2.1.- OBJETIVOS GENERALES	35
2.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
2.2.1.- Generación electroquímica de estructuras poliméricas con potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.....	35
2.2.2.- Desarrollo y estudio de Celdas Solares basadas en Perovskitas	39
Capítulo 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	43
3.1.- SEMICONDUCTORES	43

3.1.1.- CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN SÓLIDOS.....	43
3.1.2.- TIPOS DE SEMICONDUCTORES	49
3.2.- SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS	57
3.2.1.- COMPUESTOS ORGÁNICOS CON APLICACIÓN EN OPTOELECTRÓNICA.....	57
3.2.2.- SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS	57
3.2.3.- COMPUESTOS ORGÁNICOS CON APLICACIÓN OPTOELECTRÓNICA	62
3.3.- ELECTROQUÍMICA	67
3.3.1.- REACCIONES Y CELDAS ELECTROQUÍMICAS	67
3.3.2.- PROCESOS DE ELECTRODOS	70
3.3.3.- POTENCIALES Y TERMODINÁMICA DE CELDAS	70
3.3.4.- PROCESOS FARADAICOS. Factores que afectan la velocidad de reacción en un electrodo	73
3.3.5.- CINÉTICA DE CONTROL DIFUSIONAL.....	78
3.3.6.- VOLTAMETRÍA LINEAL Y CÍCLICA	80
3.4.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE POLÍMEROS	85
3.4.1.- MECANISMO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES (PCs)	86
3.4.2.- CARGA Y DESCARGA DE POLÍMEROS CONDUCTORES.....	92
3.4.3.- ELECTROPOLIMERIZACIÓN. Aspectos Experimentales	94
3.5.- FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL	97
3.5.1.- REVISIÓN DE CONCEPTOS FUNDAMENTALES	98
3.5.2.- MÉTODOS EXPERIMENTALES	102
3.6.- CELDAS SOLARES. Conceptos Básicos y Caracterización	107
3.6.1.- CARACTERIZACIÓN FOTOVOLTAICA	108
3.6.2.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	114
Capítulo IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	121
4.1.- GENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS.....	121
4.1.1.- ELECTROPOLIMERIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN VOLTAMÉTRICA	121
4.1.2.- EVAPORACIÓN TÉRMICA A ULTRA-ALTO VACÍO	123
4.1.3.- ESTUDIOS DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE	124
4.1.4.- ESPECTROELECTROQUÍMICA	124
4.1.5.- ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL.....	126
4.2.- CELDAS SOLARES BASADAS EN PEROVSKITAS.....	129
4.2.1.- MATERIALES Y MÉTODOS	129
4.2.2.- CONSTRUCCIÓN DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	133
4.2.3.- CARACTERIZACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS	138

Capítulo V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	143
5.1.- DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS CON POTENCIAL APLICACIÓN OPTOELECTRÓNICA.....	143
5.1.1.- INTRODUCCIÓN	143
5.1.2.- RESULTADOS	145
5.1.3.- CONCLUSIONES	200
5.2.- CELDAS SOLARES BASADAS EN PEROVSKITAS.....	203
5.2.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y DE LA ARQUITECTURA DE CELDA EN SU PERFORMANCE FOTOVOLTAICA	203
5.2.2.- RESULTADOS	204
5.2.3.- CONCLUSIONES	217
5.2.4.- PSSCs. UTILIZACIÓN DE UN ELECTROPOLÍMERO DE C ₆₀ COMO TRANSPORTADOR DE ELECTRONES.....	219
5.2.5.- RESULTADOS.....	220
5.2.6.- CONCLUSIONES	230
Capítulo VI. CONCLUSIONES GENERALES.....	231
Capítulo VII. REFERENCIAS	233



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas
-2018-

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes de energías no renovables.....	1
Figura 2. Fuentes de energía renovables.	2
Figura 3. Representación ilustrativa del aprovechamiento de la energía solar.	3
Figura 4. Ilustración esquemática del proceso de fotoconversión en dispositivos fotovoltaicos.	4
Figura 5. Clasificación de los distintos tipos de celdas solares de acuerdo a su generación.	6
Figura 6. Generación de fotovoltaje en una celda solar Orgánica.....	13
Figura 7. (a) Representación esquemática, y (b) diagrama de energía para una OSC de simple capa.....	14
Figura 8. Procesos implicados en la conversión fotovoltaica en una OSC de unión mixta p-n.	15
Figura 9. Diagrama de energía para una OSC de doble capa o unión mixta p-n.	15
Figura 10. Representación ilustrativa de una OSC de doble capa de (a) heterounión plana, y (b) de heterounión dispersa.	16
Figura 11. Representación esquemática de la interrelación entre la estructura molecular, la morfología y la performance de una celda solar orgánica.....	19
Figura 12. (a) Representación ilustrativa de la arquitectura general, donde MTE representa al contacto selectivo a electrones y MTH al selectivo a huecos, y (b) fotografía de una celda solar basada en perovskita.....	20
Figura 13. Estructura cristalina de la perovskita ABX_3	21
Figura 14. Línea de tiempo que destaca el descubrimiento y los avances más importantes con respecto a las perovskitas y a las celdas solares basadas en dicho material.....	24
Figura 15. Diagrama de bandas de energía con los principales procesos que tienen lugar durante la conversión fotovoltaica para un dispositivo basado en perovskita: 1-Absorción de fotones con la consecuente generación de portadores de cargas libres; 2-Transporte de carga hacia los contactos selectivos; 3-Extracción de cargas. (Figura adaptada de ref. 117).....	25
Figura 16. Método de deposición de la película de perovskita en un único paso.	27
Figura 17. Métodos de deposición de la perovskita en dos pasos.....	27
Figura 18. Representación ilustrativa del proceso de co-evaporación del precursor de plomo y de la sal orgánica.	28
Figura 19. Representación esquemática de las arquitecturas de PSSCs.....	29

Figura 20. Estructuras moleculares de las porfirinas meso-sustituídas con los grupos electropolimerizables trifenilamina (<i>TPA</i>) y carbazol (<i>CBZ</i>).....	36
Figura 21. Estructura molecular de (a) <i>C₆₀</i> , y (b) su derivado funcionalizado con el grupo electropolimerizable carbazol (<i>CBZ</i>).....	36
Figura 22. Representación esquemática de un polímero “cable-doble”, donde “D” es el donador de electrones y “A” el aceptor.....	38
Figura 23. Estructuras moleculares de la diada <i>P-CBZ-Zn-C₆₀</i> y su porfirina homóloga <i>P-CBZ-Zn</i>	38
Figura 24. Estructura molecular de <i>EDOT-C₆₀</i>	41
Figura 25. Representación esquemática simplificada de la generación de la banda de conducción y de valencia mediante la formación de enlaces químicos por solapamiento de los orbitales atómicos.	44
Figura 26. Representación ilustrativa de las bandas de conducción y de valencia para un material conductor, un semiconductor y un aislante.	45
Figura 27. Dependencia parabólica de la energía de un electrón libre vs el vector onda.	46
Figura 28. Representación ilustrativa de la variación de la energía potencial del electrón con la posición en la red cristalina.....	47
Figura 29. Diagrama de energía vs vector de onda de un semiconductor.....	48
Figura 30. Representación esquemática de un semiconductor de band-gap (a) directo, e (b) indirecto.....	48
Figura 31. Diagrama de distribución de la densidad de estados, probabilidad y número de portadores para electrones (e) y huecos (h) de un semiconductor intrínseco cuyo nivel de Fermi se encuentra en el centro del “band gap”.	52
Figura 32. Representación ilustrativa bi-dimensional de la red cristalina de silicio dopado con (a) fósforo, un donador electrónico, y (b) boro, un aceptor electrónico.	53
Figura 33. Representación esquemática de (a) un semiconductor tipo “n”, y (b) un semiconductor tipo “p”.	54
Figura 34. Representación esquemática de un semiconductor degenerado tipo “n”.	54
Figura 35. Estructura molecular y electrónica del polietileno y poliacetileno.....	58
Figura 36. Representación de (a) la hibridización sp^2 del carbono, y (b) de la distribución espacial de los orbitales híbridos.....	58

Figura 37. Formación de enlaces σ y π por solapamiento frontal y lateral respectivamente de los orbitales atómicos.	59
Figura 38. Representación esquemática de los orbitales generados durante la formación de un doble enlace.	60
Figura 39. Formación de estados electrónicos mediante el solapamiento de orbitales atómicos en sistemas conjugados.	61
Figura 40. Estructura molecular de una porfirina meso-sustituida	63
Figura 41. Estructura molecular del fullereno C_{60}	64
Figura 42. Representación ilustrativa de una diada D-A fotoactiva.....	65
Figura 43. Estructura química del <i>PEDOT</i>	65
Figura 44. Diferentes acoplamientos posibles entre las unidades de tiofeno	66
Figura 45. (a)Representación ilustrativa de una celda electroquímica. (b) Ecuación química correspondiente a los procesos que tienen lugar en la celda en cuestión.	68
Figura 46. Representación esquemática del proceso de reducción de una especie A en solución.	69
Figura 47. Representación esquemática del proceso de oxidación de una especie A en solución.	69
Figura 48. Representación ilustrativa de (a) una celda galvánica, y (b) una celda electrolítica.73	
Figura 49. Variables que afectan la velocidad de una reacción de electrodo.....	74
Figura 50. (a) Concepto general del estudio de un sistema mediante la aplicación de una perturbación y la observación de la respuesta a dicha perturbación, (b) Experimento electroquímico en el cual la perturbación es la aplicación de un salto de potencial al sistema y se observa como respuesta la evolución en corriente del sistema con el tiempo.....	75
Figura 51. Representación esquemática de la serie de pasos que ocurren durante una reacción de electrodo general.....	75
Figura 52. Celda electroquímica de (a) dos, y (b) tres electrodos.....	78
Figura 53. Diagrama del circuito usado en la técnica de barrido lineal de potencial y la respuesta del sistema.	80
Figura 54. Voltametría cíclica. (a) Perturbación potenciodinámica; (b) Respuesta en corriente.	81
Figura 55. Mecanismo de generación electroquímica del polipirrol a partir de pirrol.....	87

Figura 56. Voltagrama cíclico teórico para una película de capa fina adsorbida sobre el electrodo.	93
Figura 57. Voltamperograma cíclico de la oxidación del poli-(4,4'-dimetoxibitiofeno) en DCM/TBAPF ₆ 0,1 M a 200 mV/s. Figura tomada de referencia.	94
Figura 58. Diferentes procesos que ocasionan estados de separación de cargas.	98
Figura 59. Representación esquemática del diagrama de bandas de la región espacial de cargas en la superficie (SCR) en un semiconductor tipo “n” en equilibrio térmico.....	99
Figura 60. Representación esquemática del diagrama de bandas de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo “n” bajo condiciones de iluminación “super-bandgap” con separación de portadores de cargas por la influencia de un campo eléctrico.....	100
Figura 61. Representación esquemática de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo “n” en condiciones de iluminación “super-band gap” con trampas de (a) electrones, y (b) huecos.	101
Figura 62. Representación esquemática de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo “n” bajo condiciones de iluminación “sub-bandgap” con excitación de (a) electrones, y de (b) huecos atrapados.....	102
Figura 63. Diagrama de bandas para un capacitor de placas paralelas formado por dos metales (a) con placas separadas, (b) en cortocircuito, o (c) conectados a través de un potencial externo aplicado, de igual magnitud pero opuesto a la diferencia de potencial de contacto.	104
Figura 64. (a) Absorción de luz en un material semiconductor y generación de portadores de cargas. (b) Esquema de una celda solar formada por un material semiconductor intercalado entre dos contactos selectivos.	107
Figura 65. Representación ilustrativa de las curvas J-V para una celda solar (a) en oscuridad, y (b) bajo condiciones de iluminación.	109
Figura 66. Circuito equivalente convencional para una celda solar.....	110
Figura 67. Representación ilustrativa de un gráfico de Potencia vs. Voltaje para una celda solar.	112
Figura 68. Comparación de (a) la curva J-V, y (b) de Potencia, para dos celdas solares con igual valor de J_{sc} y V_{oc} pero diferente FF.	113
Figura 69. Representación gráfica del voltaje y la corriente en función del tiempo.....	115
Figura 70. Diagrama de Nyquist y su correspondiente circuito equivalente.	116
Figura 71. Diagrama de Bode para un circuito RC en paralelo	117

Figura 72. Diferentes “vistas” de los datos obtenidos de medidas de impedancia.	118
Figura 73. Circuito equivalente RC y sus respuestas en el dominio del tiempo y frecuencias. (a) Decaimiento de la densidad de corriente luego de un salto de potencial, (b) Espectroscopía de impedancia, y (c) Curva J-V en respuesta a un barrido de potenciales mediante voltametría cíclica.	120
Figura 74. Representación ilustrativa de un diagrama de Nyquist para un sistema con procesos de recombinación y difusión asociados a una resistencia de recombinación (R_{rec}) y de difusión (R_d).	120
Figura 75. Representación ilustrativa de la celda electroquímica de tres electrodos.	122
Figura 76. Representación esquemática de la cámara de evaporación térmica.....	124
Figura 77. Representación ilustrativa de la celda de cuarzo adaptada para experimentos espectroelectroquímicos.....	125
Figura 78. Representación esquemática del arreglo utilizado en las medidas espectroelectroquímicas.....	125
Figura 79. Diagrama del equipamiento a utilizar para realizar las medidas de espectroscopia de fotovoltaje superficial.....	126
Figura 80. Representación esquemática del dispositivo empleado en la medición de Fotovoltaje Superficial.....	127
Figura 81. Representación ilustrativa de la señal en fase y fuera de fase obtenida de SPV....	128
Figura 82. Representación ilustrativa de (a) Vista frontal y, (b) sección transversal del sustrato FTO.....	129
Figura 83. Representación esquemática del proceso de Spray Pirólisis.....	130
Figura 84. (a) Representación ilustrativa, y (b) fotografía de un Spin-coater.....	131
Figura 85. Estructura molecular de <i>EDOT-C₆₀</i>	133
Figura 86. (a) Representación ilustrativa de la arquitectura de las PSSCs, (b) Fotografía de una celda solar basada en Perovskita.	134
Figura 87. Fotografía de los dispositivos de perovskita obtenidos	136
Figura 88. Ilustración esquemática de la arquitectura de los dispositivos bajo estudio.....	136
Figura 89. Representación esquemática del procedimiento para la generación de las películas de perovskita.	137
Figura 90. Representación esquemática de un espectrógrafo acoplado a un detector CCD. ..	138

Figura 91. Representación esquemática del arreglo de dispositivos para medir la eficiencia cuántica externa o IPCE.	139
Figura 92. Diagrama esquemático del equipamiento a utilizar para realizar las medidas de fotovoltaje y fotocorriente.	139
Figura 93. Ilustración de las definiciones de AM0, AM1 y AM1.5.	140
Figura 94. Representación esquemática del arreglo de dispositivos para llevar a cabo medidas de impedancia electroquímica.	141
Figura 95. Estructuras moleculares de los precursores monoméricos empleados.	144
Figura 96. (a) Voltametría cíclica a diferentes potenciales de inversión, (b) barridos anódicos repetitivos (10 barridos) de <i>P-TPA-Zn</i> , y (c) Respuesta electroquímica de la película polimérica de <i>P-TPA-Zn</i> en una solución de TBAPF ₆ en DCE libre de monómero, a diferentes velocidades de barrido (200, 150, 100, 75, 50 y 25 mV/s). Todas las medidas se llevaron a cabo utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de platino.	146
Figura 97. Mecanismo de formación y acoplamiento de los cationes radicales de TPA durante la electropolimerización.	147
Figura 98. Mecanismo de oxidación de las unidades de tetrafenilbencidina generadas durante la electropolimerización.	148
Figura 99. Espectro de absorción UV-Visible de la película electropolimerizada de <i>P-TPA-Zn</i> sobre electrodos ITO.	149
Figura 100. Estructura polimérica de la película de <i>P-TPA-Zn</i>	149
Figura 101. (a) Espectro de SPV de las películas electrogeneradas de <i>P-TPA-Zn</i> sobre electrodos ITO. (b) Representación ilustrativa de la dirección de separación de cargas fotoinducidas.	150
Figura 102. Espectros de SPV de las películas electrogeneradas de <i>P-CBZTPA-Zn</i> (a), <i>P-CBZTPA</i> (b), <i>P-TPA-Zn</i> (c), y <i>P-TPA</i> (c) sobre electrodos ITO.	151
Figura 103. Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para (a) las porfirinas metalizadas con Zn(II), y (b) para las porfirinas base libre.	152
Figura 104. Dependencia espectral del ángulo de fase para las películas electrogeneradas de (a) <i>P-CBZTPA-Zn</i> , (b) <i>P-CBZTPA</i> , (c) <i>P-TPA-Zn</i> , y (d) <i>P-TPA</i> sobre electrodos ITO.	152
Figura 105. Figura ilustrativa del arreglo <i>PEDOT / Porphirina</i>	153
Figura 106. (a) Crecimiento de <i>PEDOT</i> mediante siete ciclos de voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s sobre electrodo de Pt, (b) Voltagrama cíclico para la respuesta	

electroquímica de la película de **PEDOT** a 100 mV/s. En ambos caso se utilizó TBAPF₆ en DCE 0,1 M como solución de electrolito soporte. 154

Figura 107. Voltagramas cíclicos de (a) **P-CBZTPA-Zn**, (b) **P-CBZTPA**, (c) **P-TPA-Zn**, y (d) **P-TPA** para 10 barridos anódicos repetitivos en un electrodo de Pt modificado con **PEDOT** electroquímico inmerso en una solución de monómero. 155

Figura 108. Voltagramas cíclicos de las películas electropolimerizadas de (a) **P-CBZTPA-Zn**, (b) **P-CBZTPA**, (c) **P-TPA-Zn**, y (d) **P-TPA** generadas sobre una capa de **PEDOT**, en DCE conteniendo únicamente electrolito soporte. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Todas las medidas fueron realizadas empleando un electrodo de trabajo de Pt. 155

Figura 109. Espectros de Absorción UV-Visible por diferencia de (a) **PEDOT / P-CBZTPA**, y (b) **PEDOT** depositados sobre electrodos ITO a diferentes potenciales aplicados. 157

Figura 110. Espectros de absorción de las películas de (a) **P-CBZTPA-Zn**, (b) **P-CBZTPA**, (c) **P-TPA-Zn**, y (d) **P-TPA** electrodepositadas sobre un electrodo ITO modificado con **PEDOT** electroquímico a dos potenciales aplicados diferentes, -0,8 V (línea negra) y 0,0 V (línea roja). 158

Figura 111. Espectros de SPV de las bicapas electrogeneradas de (a) **PEDOT/P-CBZTPA-Zn**, (b) **PEDOT/P-CBZTPA**, (c) **PEDOT/P-TPA-Zn**, y (d) **PEDOT/P-TPA** sobre electrodos ITO. 159

Figura 112. Dependencia espectral del ángulo de fase de las bicapas electropolimerizadas de (a) **PEDOT/P-CBZTPA-Zn**, (b) **PEDOT/P-CBZTPA**, (c) **PEDOT/P-TPA-Zn**, y (d) **PEDOT/P-TPA** sobre electrodos ITO. 160

Figura 113. Señales de SPV Transitorias de las bicapas electrogeneradas de (a) **PEDOT/P-CBZTPA-Zn**, (b) **PEDOT/P-CBZTPA**, (c) **PEDOT/P-TPA-Zn**, y (d) **PEDOT/P-TPA** sobre electrodos ITO. ($\lambda_{exc} = 600 \text{ nm}$, $t_{pulso} = 5 \text{ ns}$) 160

Figura 114. (a) Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducida. (b) Diagrama de niveles energéticos para la bicapa **PEDOT / Porfirina**. 161

Figura 115. Representación esquemática de las bicapas **Porfirina / C₆₀** 162

Figura 116. Espectros de absorción UV- Visible de las películas electropolimerizadas de (a) **P-CBZTPA-Zn**, (b) **P-CBZTPA**, (c) **P-TPA-Zn**, y (d) **P-TPA** sobre electrodos ITO, sobre las cuales se depositó luego una capa de **C₆₀** por evaporación térmica. 162

Figura 117. Espectros de SPV de las películas electropolimerizadas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* depositadas sobre un electrodo ITO, y a su vez depositada sobre ellas una capa de C_{60} por evaporación a ultra-alto vacío..... 163

Figura 118. Dependencia espectral del ángulo de fase de las películas electropolimerizadas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* depositadas sobre un electrodo ITO, y a su vez depositadas sobre ellas una capa de C_{60} por evaporación a ultra- alto vacío. . 164

Figura 119. Señales de SPV transitorias de las películas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* depositadas sobre electrodos ITO, y a su vez depositadas sobre ellas una capa de C_{60} por evaporación a ultra- alto vacío. ($\lambda_{exc} = 600$ nm, $t_{pulso} = 5$ ns)..... 165

Figura 120. (a) Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducida, y (b) diagrama relativo de los niveles energéticos para la bicapa *Porfirina / C₆₀*. 166

Figura 121. Representación esquemática de la configuración de las bicapas (a) *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ* generadas electroquímicamente. 167

Figura 122. Primer barrido anódico y catódico de $C_{60}CBZ$ en o-DCBz conteniendo TBAPF₆ como electrolito soporte y empleando un electrodo de disco de Pt (línea negra), y blanco de la solución de electrolito soporte (línea roja). Velocidad de barrido: 100 mV/s. 168

Figura 123. (a) Voltagramas correspondientes al primer y octavo ciclo de la solución de $C_{60}CBZ$ en o-DCBz conteniendo TBAPF₆ como electrolito soporte y empleando un electrodo de disco de Pt como electrodo de trabajo. (b) Respuesta electroquímica de la película de $C_{60}CBZ$ en una solución de electrolito soporte libre de monómero. 169

Figura 124. Mecanismo de polimerización electroquímica de las unidades de *CBZ*. 170

Figura 125. Mecanismo de oxidación electroquímica de las unidades de *DCBZ*..... 171

Figura 126. (a) Primer (negro) y quinto (rojo) voltagrama cíclico de *P-CBZTPA* (en DCE), obtenidos durante la formación de la primer capa. (b) Primer (negro) y quinto (rojo) voltagrama cíclico de *P-CBZTPA-Zn* (en DCE), obtenidos durante la formación de la primer capa. Todas las medidas fueron realizadas utilizadas empleando un electrodo de disco de Pt como electrodo de trabajo..... 172

Figura 127. Respuesta electroquímica de los electropolímeros de (a) *P-CBZTPA*, y (b) *P-CBZTPA-Zn*, realizadas en una solución de electrolito soporte en DCE. Velocidad de barrido: 100 mV/s. 173

Figura 128. (a) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA* (en DCE), y octavo (azul) voltograma cíclico de *C₆₀CBZ* (en o-DCBz), y (b) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA-Zn* (en DCE), y octavo (azul) voltograma cíclico de *C₆₀CBZ* (en o-DCBz), obtenidos durante la formación de la bicapa. Todas las medidas fueron realizadas utilizando un electrodo de disco de Pt como electrodo de trabajo. 173

Figura 129. Respuesta electroquímica de las bicapas electrogeneradas (a) *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*, realizada en DCE conteniendo sólo electrolito soporte. En línea negra se representa la respuesta electroquímica luego de la generación de la primera capa, y en línea roja la correspondiente luego de la electrogeneración de la segunda capa. Velocidad de barrido: 100 mV/s. 174

Figura 130. Espectro de absorción UV-Visible de (a) *C₆₀CBZ* en solución en tolueno, y de (b) película electrodepositada de *C₆₀CBZ* sobre un electrodo ITO. 175

Figura 131. Espectros de absorción de las bicapas electrogeneradas (a) *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*. 176

Figura 132. Espectros de SPV de las bicapas electrogeneradas (a) *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*. 177

Figura 133. Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para la bicapa *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*. 178

Figura 134. Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para la bicapa *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*. 178

Figura 135. Señal de SPV transitoria de las bicapas (a) *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*, depositadas sobre electrodos ITO. ($\lambda_{exc} = 600 \text{ nm}$, $t_{pulso} = 5 \text{ ns}$) 179

Figura 136. Representación esquemática de la configuración de las bicapas (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA*. 180

Figura 137. (a) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA*, obtenidos durante la formación de la primer capa polimérica. (b) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA-Zn*, obtenidos durante la formación de la capa polimérica. Todas las medidas fueron llevadas a cabo empleando un electrodo de Pt y una solución del monómero en DCE conteniendo TBAHF₆. 180

Figura 138. Respuesta electroquímica de los films electropolimerizados de (a) *P-CBZTPA* y (b) *P-CBZTPA-Zn*, realizada en DCE conteniendo sólo electrolito soporte a una velocidad de barrido de 100 mV/s. 181

- Figura 139.** (a) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA*, y quinto (azul) voltograma cíclico de *P-CBZTPA-Zn*, obtenidos durante la generación de la bicapa *P-CBZTPA/P-CBZTPA-Zn*. (b) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBTPA-Zn*, y quinto (azul) voltograma cíclico de *P-CBZTPA*, obtenidos durante la generación de la bicapa *P-CBZTPA-Zn/P-CBZTPA*. 182
- Figura 140.** Respuesta electroquímica de las bicapas (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA* en DCE conteniendo sólo electrolito soporte. Los voltogramas cíclicos en líneas negras son los correspondientes a la respuesta luego de la generación de la primera capa, y aquellos en líneas rojas corresponden a los voltogramas de respuesta luego del crecimiento de la segunda capa. 183
- Figura 141.** Espectros de Absorción UV-Visible de las bicapas electropolimerizadas (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA* sobre electrodos de ITO. Las líneas rojas corresponden a la absorción de la primera capa y las líneas negras a la absorción de la bicapa. 184
- Figura 142.** Espectros de Superficie de Fotovoltaje de las bicapas generadas electroquímicamente (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA-Zn* sobre electrodos transparentes ITO. Los valores experimentales en la figura (a) están aumentados 10 veces para fase + 90° y 50 veces para en fase. 185
- Figura 143.** Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para la configuración *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn*. 186
- Figura 144.** Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para la configuración *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA*. 186
- Figura 145.** Señales de SPV resueltas en el tiempo de las bicapas (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA-Zn* electropolimerizadas sobre electrodos ITO. ($\lambda_{exc} = 600$ nm, $t_{pulso} = 5$ ns). 187
- Figura 146.** Estructura molecular de la diada *P-CBZ-Zn-C₆₀*. 189
- Figura 147.** (a) Primer barrido anódico y catódico de *P-CBZ-Zn* a diferentes potenciales de inversión obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV/s, (b) diez barridos de voltametría cíclica a 100 mV/s, (c) respuesta electroquímica de la película a diferentes velocidades de barrido de la película de *P-CBZ-Zn* en una solución de TBAPF₆ en DCE. 190
- Figura 148.** (a) Primer barrido anódico y catódico de *P-CBZ-Zn-C₆₀* a diferentes potenciales de inversión obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV/s, (b) diez barridos de voltametría

cíclica a 100 mV/s, (c) voltogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido de la película de *P-CBZ-Zn-C₆₀* en una solución de TBAPF₆ en DCE (c). 192

Figura 149. Espectros de absorción UV-Visible de las películas de (a) *P-CBZ-Zn*, y (b) *P-CBZ-Zn-C₆₀* electropolimerizadas sobre electrodos de ITO. 193

Figura 150. Espectros de absorción de los monómeros en solución. 193

Figura 151. (a) Espectros de absorción por diferencia de la película de *P-CBZ-Zn* a diferentes potenciales aplicados. (b) Trazas de absorción de *P-CBZ-Zn* a ciertas longitudes de onda en función del avance del barrido de voltametría cíclica directo. 195

Figura 152. Espectros de absorción por diferencia para la película de *P-CBZ-Zn-C₆₀* a diferentes potenciales aplicados. 195

Figura 153. Estructura polimérica de *P-CBZ-Zn-C₆₀* 196

Figura 154. Espectros de SPV de las películas de (a) *P-CBZ-Zn*, y (b) *P-CBZ-Zn-C₆₀*. (Para *P-CBZ-Zn* el espectro de SPV se encuentra aumentado 5 veces). 197

Figura 155. Espectro de SPV normalizado con el flujo fotónico de las películas de (a) *P-CBZ-Zn*, y (b) *P-CBZ-Zn-C₆₀*. 198

Figura 156. Señales de SPV resueltas en el tiempo de las películas de (a) *P-CBZ-Zn*, y (b) *P-CBZ-Zn-C₆₀*. ($\lambda_{exc} = 600$ nm, $t_{pulso} = 5$ ns). 199

Figura 157. (a) Representación esquemática de la dirección de separación de cargas en las películas poliméricas, y (b) de la separación de cargas a nivel molecular. 199

Figura 158. (a) Espectros de absorción UV-Visible de los dispositivos cuya PS contiene diferentes proporciones Br/I depositada sobre NS-TiO₂, (b) Representación gráfica y ajuste lineal de la energía de band-gap obtenida a partir de las medidas de absorción en función del contenido de Br, (c) Fotografía de los dispositivos. 205

Figura 159. Espectros de Absorción UV-Visible para los dispositivos conteniendo perovskitas MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, ($0 \leq x \leq 1$) y MAPb(Br_xI_{3-x}), ($0 \leq x \leq 1$) depositadas sobre NS-TiO₂, y para la PS MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, ($0 \leq x \leq 1$) depositada sobre NS-Al₂O₃. 206

Figura 160. Curvas J-V promediadas obtenidas para los dispositivos cuyas perovskitas (a) MAPb(Br_xI_{3-x}), ($0 \leq x \leq 1$) y (b) MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, ($0 \leq x \leq 1$) fueron depositadas sobre NS-TiO₂, (c) y para la PS MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, ($0 \leq x \leq 1$) depositada sobre NS-Al₂O₃; sometidas a condiciones de irradiancia solar AM 1.5 e intensidad de la luz de 100 mW/cm². 207

Figura 161. Espectros de Eficiencia Cuántica Externa (o IPCE) para los dispositivos cuyas perovskitas MAPb(Br_xI_{3-x}), ($0 \leq x \leq 1$) (a) y MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, ($0 \leq x \leq 1$) (b) fueron

depositadas sobre NS-TiO₂, y para la PS MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, (0 ≤ x ≤ 1) depositada sobre NS-Al₂O₃.209

Figura 162. Elementos de circuito empleados.210

Figura 163. Representación esquemática general del circuito empleado para ajustar los datos obtenidos de las medidas de espectroscopia de impedancia.211

Figura 164. Resistencia de recombinación en función del voltaje aplicado para la serie de dispositivos de NS-TiO₂ cuya perovskita es MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, (0 ≤ x ≤ 1).212

Figura 165. Resistencia de recombinación en función del voltaje aplicado para la serie de dispositivos de NS- Al₂O₃ cuya perovskita es MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, (0 ≤ x ≤ 1).213

Figura 166. Resistencias de recombinación (R_{rec}) a diferentes voltajes aplicados para perovskitas con cloro depositadas sobre NS-TiO₂ y NS-Al₂O₃.214

Figura 167. Representación ilustrativa de lo que sucede con los portadores de carga negativos en (a) óxido de titanio nanoestructurado (NS-TiO₂), y (b) en el óxido de aluminio nanoestructurado (NS-Al₂O₃).214

Figura 168. Representación esquemática mediante un diagrama de niveles energéticos relativos de los procesos de transporte y recombinación de cargas posteriormente a la absorción de luz en una celda solar de Perovskita empleando TiO₂ como aceptor de electrones. (1) Absorción de luz y separación de cargas. (2) y (3) Transferencia de los portadores de cargas hacia el TiO₂ y el MTH respectivamente. (4), (5) y (6) Recombinación de cargas en el seno de la perovskita, y en las interfaces con el TiO₂ y con el MTH respectivamente.215

Figura 169. Resistencia de recombinación en función del voltaje aplicado para la serie de dispositivos de perovskitas con y sin cloro depositadas sobre NS- TiO₂.216

Figura 170. Variación de la Eficiencia de Fotoconversión en el tiempo de dispositivos con perovskitas conteniendo diferentes proporciones Br/I, con y sin Cloro, depositada sobre NS-TiO₂.217

Figura 171. Primer barrido de voltametría cíclica a potenciales anódicos y catódicos de **PEDOT-C₆₀** en solución de DCE conteniendo TBAPF₆ como electrolito soporte, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en el rango de potenciales comprendido entre -1.80 y 1.35 V vs. ECS. .220

Figura 172. Diez ciclos de voltametría cíclica de **PEDOT-C₆₀** en solución de DCE conteniendo TBAPF₆ como electrolito soporte, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en el rango de potenciales comprendido entre -0.50 y 1.35 V vs. ECS.221

Figura 173. Respuesta electroquímica de la película de <i>PEDOT-C₆₀</i> en solución de TBAPF ₆ en DCE a diferentes velocidades de barrido (25, 50, 75, 100, 150, 200 mV/s).	222
Figura 174. (a) Espectros de transmitancia de las películas de <i>PEDOT-C₆₀</i> electropolimerizadas sobre electrodos FTO (trazo grueso), y (b) de las películas de perovskita depositadas sobre <i>PEDOT-C₆₀</i> (trazo fino). (b) Fotografía de las películas de <i>PEDOT-C₆₀</i> obtenidas mediante la aplicación de diferentes ciclos de voltametría cíclica.	223
Figura 175. Estructura propuesta para el polímero de <i>PEDOT-C₆₀</i>	224
Figura 176. Diagrama de energía para el dispositivo <i>FTO/PEDOT-C₆₀/Perovskita/Spiro-OMeTAD</i>	225
Figura 177. (a) Imagen SEM de la sección transversal de un dispositivo <i>FTO / PEDOT-C₆₀ / Perovskita / Spiro-OMeTAD / Au</i> . (b) Imagen AFM de la película de <i>PEDOT-C₆₀</i> depositada sobre FTO, y (c) imagen AFM de la superficie de FTO.	226
Figura 178. Curvas J-V bajo iluminación constante de 1 sun durante 0, 1, 3 y 5 minutos del dispositivo <i>FTO/PEDOT-C₆₀/Perovskita/Spiro-OMeTAD/Au</i> donde la capa de <i>PEDOT-C₆₀</i> fue crecida con un ciclo de voltametría cíclica.....	227
Figura 179. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos promediados de cinco dispositivos, cuya capa de <i>PEDOT-C₆₀</i> fue obtenida mediante uno, dos, tres, cuatro y 5 ciclos de voltametría cíclica.....	228
Figura 180. Curvas J-V para los mejores dispositivos con <i>PEDOT-C₆₀</i> obtenido mediante diferentes ciclos de voltametría cíclica, y sin dicha capa (trazo negro) medidas bajo 1 sun de iluminación luego de 13 días de su fabricación.....	229



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Solventes y electrolitos soportes utilizados en los estudios electroquímicos realizados.....	121
Tabla 2. Propiedades electroquímicas del monómero y el polímero de <i>P-TPA-Zn</i>	145
Tabla 3. Potenciales de oxidación y reducción para la molécula de <i>C₆₀CBZ</i>	167
Tabla 4. Potenciales redox de los monómeros y sus correspondientes polímeros extraídos de los voltogramas cíclicos.....	191
Tabla 5. Parámetros fotovoltaicos extraídos de las curvas J-V para los dispositivos preparados con diferentes combinaciones de cloro, bromo e iodo, y diferentes arquitecturas de celda.....	208
Tabla 6. Propiedades electroquímicas del monómero y el polímero de <i>PEDOT-C₆₀</i>	222
Tabla 7. Valores de los parámetros fotovoltaicos a 0 y 5 minutos de iluminación del dispositivo.....	227
Tabla 8. Eficiencia de fotoconversión de los dispositivos con diferentes espesores de la capa de <i>PEDOT-C₆₀</i>	230



GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

C₆₀: Fullerenó

C₆₀CBZ: N-metil-2-(9-etil-3-carbazol) fulleropirrolidina

CBZ: Carbazol

DCBZ: Dicarbazol

DCE: 1,2-Dicloroetano

DSSC: Celda Solar Sensibilizada por Colorante (*Dye Sensitized Solar Cell*)

EDOT: (3,4-etilendioxitiofeno)

EDOT-C₆₀: etilendioxitiofeno – C₆₀

E_g: Energía de Band gap

FF: Fill Factor

FTO: Electrodo de vidrio semitransparente recubierto con óxido de estaño dopado con flúor.
(*Fluorine doped tin oxide coated glass*)

ITO: Electrodo de vidrio semitransparente recubierto con Óxido de Indio dopado con Estaño

J_{SC}: Corriente de corto circuito (*short circuit current*)

LiTFSI: bis-(trifluorometilsulfonil)imida de litio

MA: Ión Metilamonio

MABr: Bromuro de metilamonio

MAI: Ioduro de metilamonio

N,N-DMF: N,N- Dimetilformamida

NS-Al₂O₃: Óxido de Aluminio Nanoestructurado

NS-TiO₂: Óxido de Titanio Nanoestructurado

o-DCBz: o-Diclorobenceno

OLEDs: Diodos Orgánicos Emisores de Luz (*Organic Light Emitting Diodes*)

OSCs: Celdas Solares Orgánicas (*Organic Solar Cells*)

P3HT: poli-(3-hexiltiofeno)

P-CBZTPA: 5,15-bis[4(-N,N-difenilamino)fenil]-10,20-bis[3-(N-etilcarbazoil)]porfirina

P-CBZTPA-Zn: Zn(II)-5,15-bis[4(-N,N-difenilamino)fenil]-10,20-bis[3-(N-etilcarbazoil)]porfirina

P-CBZ-Zn: Zn(II)-5, 10, 15, 20-tetrakis[3-(N-etilcarbazoil)]porfirina

P-CBZ-Zn-C₆₀: Diada - Zn(II)-5, 10, 15-tetrakis[3(N-etilcarbazoil)]porfirina

PCE: Eficiencia de Fotoconversión

PEDOT: poli-(3,4-etilendioxitiofeno)

PEDOT-C₆₀: poli-etilendioxiotifeno – C₆₀

PS: Perovskita

PSSC: Celda Solar basada en Perovskita (*Perovskite-based Solar Cell*)

P-TPA: 5, 10, 15, 20-tetrakis[3(-N,N-difenilamino)fenil]porfirina

P-TPA-Zn: Zn(II)-5, 10, 15, 20-tetrakis[3(-N,N-difenilamino)fenil]porfirina

QLEDs: Diodos emisores de luz basados en Quantum Dots (*Quantum Dots Light Emitting Diodes*)

R_{rec} : Resistencia de Recombinación

SC: Semiconductor

Spyro-OMeTAD: 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-metoxifenilamino)-9,9'-spirobifluoreno

TBAPH₆: Hexaflúorofosfato de tetra-n-butilamonio

TBP: Tetrafenilbencidina

TPA: Trifenilamina

V_{oc} : Voltaje a Circuito Abierto (*Open Circuit Voltage*)

v_{rec} : Velocidad de Recombinación

Capítulo I. INTRODUCCIÓN

1.1.- GENERACIÓN DE ENERGÍA EN FORMA LIMPIA Y EFICAZ

Actualmente, el crecimiento poblacional sostenido y las condiciones de vida, como así también el desarrollo tecnológico, requieren de un suministro fiable, permanente y cada vez mayor de energía. Gran parte de dicha energía proviene de fuentes de energías no renovables, tales como los derivados del petróleo, el carbón y las sustancias radiactivas (**Figura 1**).

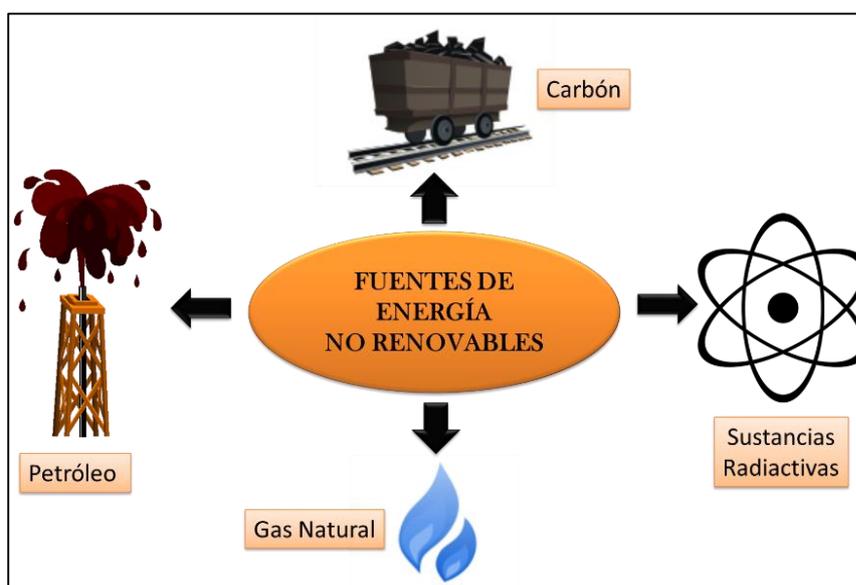


Figura 1. Fuentes de energías no renovables.

Estas fuentes de energía no sólo presentan el inconveniente de que se agotarán en el corto plazo, sino que también los desechos que generan resultan dañinos para el medio ambiente. El empleo del carbón y los combustibles fósiles ocasionan serios problemas ambientales debido a que durante su combustión generan gases contaminantes y de efecto invernadero. Estos resultan nocivos para todas las formas de vida en el planeta, provocando cambios climáticos severos, contaminación ambiental y lluvia ácida.¹ Por otra parte, el empleo de sustancias radiactivas para la generación de energía mediante procesos de fisión nuclear, genera grandes cantidades de residuos sólidos que no sólo resultan nocivos durante largos períodos de tiempo, sino que también requieren de un espacio físico grande y seguro para su almacenamiento.¹ Por tal motivo resulta de gran interés el estudio y desarrollo de fuentes de energías alternativas que generen energía en forma eficiente y con el mínimo impacto ambiental posible. Una alternativa viable la constituyen las fuentes de energías renovables, las que promueven un gran número de investigaciones y programas a nivel

mundial para el desarrollo de tecnologías de generación de energía a partir de dichas fuentes en forma eficiente y con una relación de costo-producción razonable.² Como puede observarse en la **Figura 2**, entre las fuentes de energías renovables se encuentran la energía hidroeléctrica, la energía eólica proveniente del viento, la geotérmica y la proveniente de la radiación solar. Estas fuentes de energía, además de ser renovables, tienen la capacidad de proveer energía de una forma limpia y segura, debido a que el impacto ambiental que ocasionan es menor o prácticamente nulo.³ Si bien la demanda energética mundial continúa siendo suplida en su mayoría mediante el empleo de fuentes no renovables, en la actualidad las fuentes de energía renovables suministran alrededor del 23% de dicha demanda, y el campo de investigación y desarrollo de tecnologías para la generación de energía en forma eficiente y limpia se encuentra en permanente crecimiento.³

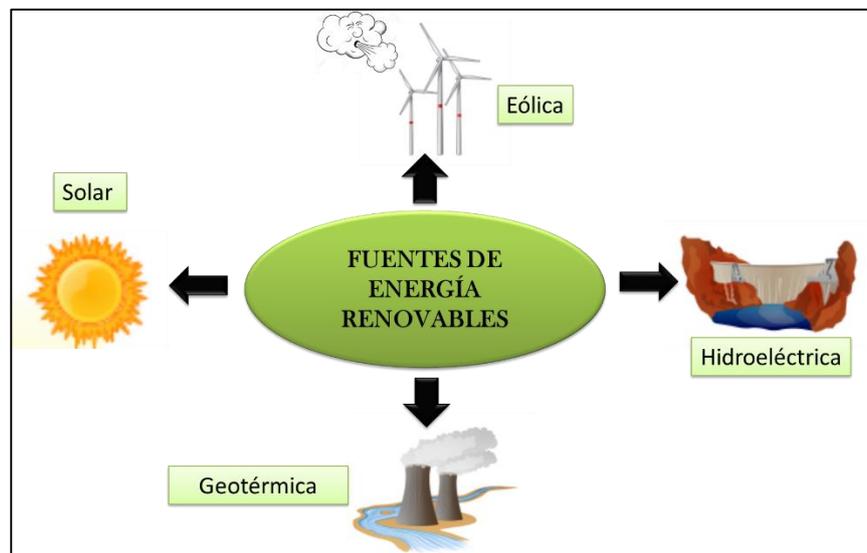


Figura 2. Fuentes de energía renovables.

Entre todas estas fuentes de energía renovables, la que menor impacto ambiental tiene durante su empleo es la energía solar fotovoltaica, debido a que la instalación de paneles no requiere de áreas específicas, pudiendo ser colocados sobre los techos de los edificios, casas o fábricas. Además, durante el proceso de generación de energía no producen contaminación sonora y emisión de gases tóxicos. No sucede lo mismo con la generación de energía en una planta hidroeléctrica, debido a que la instalación de una represa de agua no sólo modifica los cursos naturales de los ríos sino que también tiene un efecto negativo sobre la flora y la fauna del lugar, más específicamente de los peces debido a la modificación en sus hábitats. Además, su puesta en marcha resulta ser más costosa que la instalación de una planta de energía fotovoltaica.¹ Por otra parte, las plantas generadoras de energía eólica requieren de espacios grandes y abiertos para ser instaladas,

ocasionando además contaminación sonora y ejerciendo una influencia negativa principalmente sobre la fauna avícola del lugar debido principalmente a los cambios de presión que ocasiona el movimiento de las aspas.¹

1.2.- EL SOL COMO FUENTE DE ENERGÍA INAGOTABLE

La energía proveniente del sol que alcanza la superficie terrestre en una hora, en forma de radiación electromagnética, es suficiente para satisfacer la demanda energética anual a nivel mundial. Además, este tipo de energía resulta ser limpia, abundante y en principio sin efectos nocivos sobre el medio ambiente. Por ello, diferentes tipos de tecnologías son empleadas para su aprovechamiento, colectándola y transformándola en otras formas de energía, como por ejemplo mediante tecnologías fotovoltaicas para convertir la energía lumínica en electricidad y mediante tecnologías fototérmicas para aplicaciones de calefacción, transformando dicha energía en calor, tal como se muestra en forma ilustrativa en la **Figura 3**.

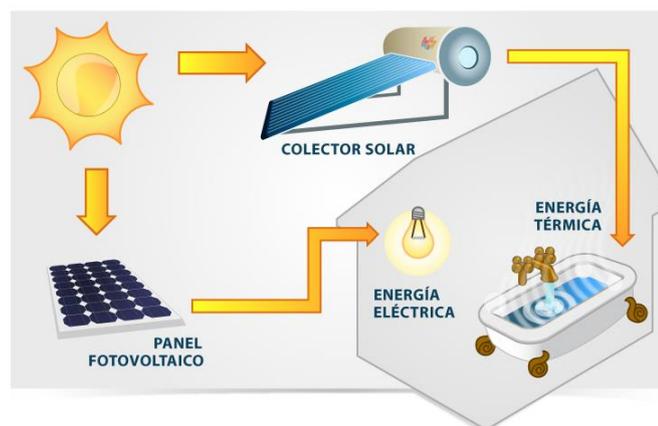


Figura 3. Representación ilustrativa del aprovechamiento de la energía solar.

1.3.- DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

1.3.1.- El Proceso Fotovoltaico y las Celdas Solares

El proceso de fotoconversión se basa en el efecto fotoeléctrico o fotovoltaico, que consiste en la conversión directa de la luz en electricidad. La transformación directa de la radiación solar en electricidad se produce en dispositivos denominados celdas solares o fotovoltaicas, en las cuales la radiación proveniente del sol excita los electrones de un material foto-electroactivo generando una pequeña diferencia de potencial. Entre los materiales empleados se encuentran los semiconductores, los cuales tienen la propiedad de absorber fotones y como consecuencia generar estados de separación de cargas, lo que se traduce en un fotovoltaje. Cuando tales cargas son

colectadas, el resultado es una diferencia de potencial que puede ser utilizada para realizar un trabajo eléctrico en un circuito externo. En la **Figura 4** se muestra una representación esquemática del proceso fotovoltaico.

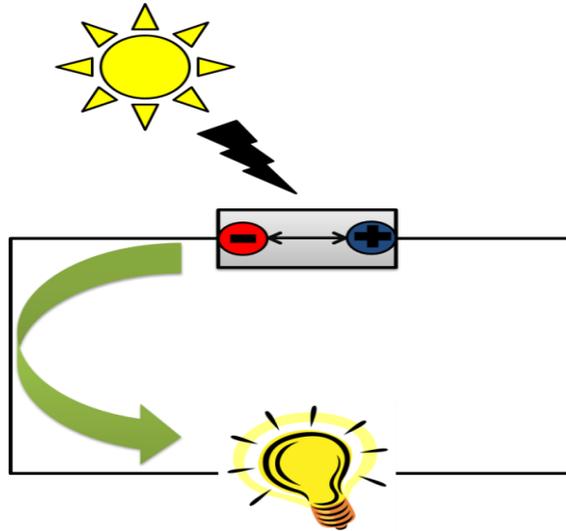


Figura 4. Ilustración esquemática del proceso de fotoconversión en dispositivos fotovoltaicos.

El efecto fotovoltaico fue observado por primera vez en el año 1839 cuando Bequerel llevó a cabo estudios pioneros con electrolitos líquidos. Sin embargo, la primer investigación considerable en dispositivos fotovoltaicos se produjo recién un siglo después, en el año 1950, y la invención de la primer celda solar inorgánica en 1954 cuando Chapin y col.⁴ prepararon un dispositivo basado en silicio con una eficiencia de fotoconversión del 6% en los laboratorios Bell. Este suceso fue un punto de inflexión que hizo de la fotovoltaica un campo de investigación de gran interés y tan sólo 6 años después, en el año 1960, las celdas solares de silicio fueron comercializadas para su empleo en un programa espacial. En la actualidad, este tipo de tecnología fotovoltaica domina el mercado de los dispositivos de fotoconversión, alcanzando eficiencias del orden del 26%.⁵⁻⁷

Hasta el presente, la conversión fotovoltaica de radiación solar en electricidad se ha realizado casi exclusivamente con dispositivos de unión de estado sólido, constituidos normalmente por formas dopadas de silicio cristalino o amorfo.¹ Pero a causa de su elevado costo relativo de producción, estos dispositivos no han efectuado una contribución significativa al suministro total de energía, de modo que resulta de particular interés el desarrollo y estudio de nuevos materiales alternativos con potencial aplicación en dispositivos de conversión fotovoltaica, siendo el campo de la optoelectrónica el que enfrenta este desafío. Por ello, están siendo ampliamente investigados otros tipos de dispositivos de generación fotovoltaica, aprovechando el desarrollo y la extensión de nuevos conceptos científicos y tecnológicos, como los polímeros

conductores y los semiconductores nanoestructurados.⁸ Aparecen propuestas muy prometedoras para la conversión de energía solar en electricidad, basadas en nuevos materiales, microestructuras complejas y diversos mecanismos físico-químicos de conversión.⁹⁻¹² Estos dispositivos de conversión podrían llegar a proporcionar energía solar a un costo menor a gran escala, ya que emplean materiales de pureza medio-baja y procesos de construcción relativamente simples. Aunque al presente no se han logrado dispositivos estables con eficiencias suficientes para competir en el mercado actual de energía solar, se trata de campos de investigación muy jóvenes y en rápido progreso, con abundantes opciones de futuro.¹³

1.3.2.- Clasificación de las Celdas Solares

En cuanto a la clasificación de las diferentes tecnologías fotovoltaicas, si bien existen diferentes formas de encasillar a las celdas solares, una de ellas consiste en la clasificación en generaciones de acuerdo con el orden cronológico de invención, surgiendo de este modo tres generaciones:¹⁴

+ Primera Generación

Se denomina así a aquellas tecnologías particularmente basadas en Silicio cristalino y que se encuentran en el mercado, ya que poseen elevada estabilidad y buen funcionamiento, sin embargo su principal desventaja es el elevado costo de producción.

+ Segunda Generación

Estas tecnologías están basadas en materiales semiconductores inorgánicos, los cuales se caracterizan por una mejor absorción de luz en comparación al silicio cristalino, y además pueden producirse sobre sustratos de gran área. Tales materiales incluyen al silicio amorfo, CdTe y chalcogenuros como CuInSe₂ (CIS) o CuInGaSe₂ (CIGS). Los dispositivos construidos con este tipo de materiales son mucho más económicos que los de primera generación pero las eficiencias obtenidas son menores, y en el intento de mejorarlas se incrementa el costo de manufacturación.

+ Tercera Generación

Son denominadas también como “tecnologías emergentes” y dentro de este grupo se incluye a los dispositivos basados en materiales orgánicos, como así también aquellos que emplean materiales híbridos e inorgánicos. Constan de una tecnología bastante diferente ya que se trabaja con películas delgadas y está caracterizada por el bajo costo de procesamiento y la elevada eficiencia alcanzada, sin embargo aún no se encuentran disponibles en el mercado. Este tipo de celdas se centra en una eficiente utilización del

espectro solar para aumentar el rendimiento. Como ejemplos de dispositivos que pertenecen a esta categoría se puede mencionar a las celdas solares orgánicas (OSCs) y las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs),¹⁵ las celdas de quantum dots (QDSCs),¹⁶ celdas solares basadas en perovskitas (PSSCs),¹⁷ entre otras.

En la siguiente figura se muestra un cuadro resumido para las generaciones de celdas solares.

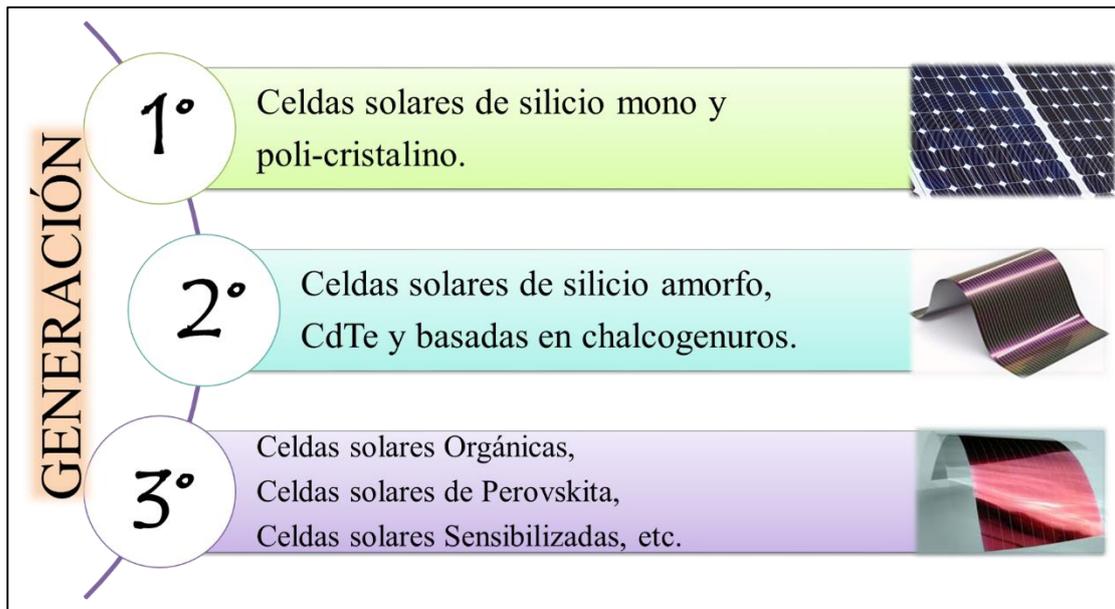


Figura 5. Clasificación de los distintos tipos de celdas solares de acuerdo a su generación.

Así como es posible clasificarlas en base a su orden cronológico de invención, al mismo tiempo pueden ser clasificadas de acuerdo a la naturaleza química de sus materiales constituyentes en Inorgánicas, Orgánicas e Híbridas, como así también en base a la arquitectura de la celda solar.¹⁴

En la página web del Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos (NREL, por sus siglas en inglés) es posible ver la evolución de la eficiencia de fotoconversión de los distintos tipos de celdas solares en los últimos cuarenta años.⁶

1.3.3.- El rol de la Optoelectrónica en el campo de las investigaciones fotovoltaicas

El efecto fotovoltaico, definido como el proceso por el cual la energía lumínica es convertida en energía eléctrica, requiere de materiales foto-electroactivos en los cuales la energía de los fotones sea transferida a los portadores de cargas, dando lugar a la generación de un fotovoltaje. De este modo, la *Fotovoltaica* es un campo multidisciplinario que contempla desde disciplinas clásicas como lo son la Física, la Química y la Ciencia de Materiales hasta las emergentes tales como la Optoelectrónica, entre otras. De este modo, la *Optoelectrónica*, definida

como el área de la ciencia que desarrolla y estudia materiales capaces de actuar como transductores eléctrico-ópticos u óptico-eléctricos, contempla áreas críticas para el desarrollo tecnológico actual de estos materiales que pueden utilizarse como base estructural en la construcción de dispositivos de conversión de energía, dispositivos electrónicos, pantallas visuales y sistemas de iluminación de nueva generación.

En este marco, la *Optoelectrónica Orgánica* ha mostrado un marcado incremento en el número de investigaciones en el campo de la química y la física desde hace cincuenta años.¹⁸ Sin embargo, recién en la última década se ha observado que la utilización de los fenómenos ópticos y electrónicos de los materiales orgánicos ha dejado de ser un tema exclusivo del campo de la investigación pura¹⁹ y ha pasado al campo de la aplicación práctica.²⁰ Los compuestos orgánicos pueden ser diseñados y sintetizados con determinadas características electroquímicas y espectrales con el fin de mejorar las propiedades electro-ópticas de películas finas.²¹ Por otra parte, la remoción y/o adición de electrones a compuestos orgánicos conjugados por medio de procesos electroquímicos induce drásticos cambios en las propiedades del material, lo cual los convierte en excelentes candidatos para ser utilizados como transductores optoelectrónicos. Sin embargo, la baja estabilidad y rendimiento que exhibían dichos materiales orgánicos, en comparación con dispositivos basados en materiales como el silicio o el arseniuro de galio, dificultaba la posibilidad de que éstos fueran utilizados en lugar de semiconductores inorgánicos. Esta situación fue cambiando paulatinamente, por ejemplo mediante la generación de celdas solares que funcionan bajo el mecanismo de sensibilización espectral de una red nanoestructurada de óxido semiconductor, (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC) y recientemente se han reportado rendimientos de conversión de energía de alrededor del 11.9 %.⁶ Luego, basándose en el mismo concepto de este tipo de dispositivos pero reemplazando el colorante orgánico por un compuesto híbrido orgánico-inorgánico, denominado comúnmente perovskita, en el año 2009 se reportó por primera vez la construcción de dicha celda solar. Las eficiencias de fotoconversión fueron de aproximadamente 3%,²³ la cual en pocos años se ha incrementado hasta llegar a un valor de aproximadamente 22.1%,⁶ con significantes avances luego del año 2012.^{9,24-27} Sin embargo, el estudio y desarrollo de materiales orgánicos para su utilización en dispositivos optoelectrónicos no se abandonó y se avanzó en el mismo sentido con el fin de mejorar su estabilidad.^{14,28}

Por otra parte, a mediados de la década de 1980 C. Tang y S. Van Slyke²⁹ construyeron un diodo orgánico emisor de luz (OLED, por sus siglas en inglés), y a pesar que su rendimiento no era suficientemente bueno para sustituir las tecnologías existentes, dicho dispositivo abrió las puertas a la posibilidad de utilizar películas orgánicas delgadas como base para una nueva generación de

dispositivos optoelectrónicos.³⁰ Desde entonces, las películas orgánicas delgadas (cuyas dimensiones son del orden del nanómetro) han demostrado ser útiles en una serie de aplicaciones, y algunas de ellas muy recientemente han llegado al mercado de consumo. El mayor éxito ha sido alcanzado por los OLEDs y más recientemente por los diodos emisores de luz basados en puntos cuánticos (QLEDs, por sus siglas en inglés) utilizados actualmente en dispositivos visuales, que abarcan desde pantallas gigantes para la exhibición de anuncios hasta las pequeñas pantallas de teléfonos celulares de uso corriente. También se observa un gran avance en la utilización de materiales orgánicos en celdas solares de alta eficiencia y de bajo costo, en transistores y en otras aplicaciones.³¹ En este marco, se ha producido un gran aumento en el número de publicaciones y patentes inscriptas, basados en trabajos de investigación científica sobre materiales electrocrómicos (EC).^{32,33} El uso potencial para este tipo de materiales es muy grande, a modo de ejemplo se pueden mencionar las pantallas extra planas, delgadas y flexibles, de bajo consumo y alta luminosidad para diversos dispositivos (televisores, computadoras, posicionadores satelitales, etc.), ventanas inteligentes, etc.³⁴⁻³⁷

En lo que respecta al presente trabajo de tesis doctoral se llevaron a cabo estudios acerca de materiales orgánicos con potencial aplicación en celdas solares orgánicas, como así también el estudio de celdas solares basadas en perovskitas y la utilización de materiales de naturaleza orgánica en tales dispositivos. Si bien se trata de dos tipos de dispositivos de fotoconversión diferentes, con mecanismos de generación y transporte de cargas diferentes, éstos comparten ciertas similitudes en cuanto a los procedimientos de fabricación y los materiales utilizados, presentando ambas tecnologías una gran versatilidad en sus métodos de fabricación, ya sea a partir de procesos en solución como a partir de técnicas que hacen uso de condiciones de alto vacío.

Como se mencionó anteriormente, en términos generales, en un dispositivo fotovoltaico el proceso de fotoconversión comienza con la absorción de luz por parte del material fotoactivo con la consecuente generación de cargas fotoinducidas, las cuales posteriormente son transportadas y colectadas en los electrodos, y por último transferidas al circuito externo. Las celdas solares orgánicas y las celdas solares basadas en perovskitas (OSCs y PSSCs respectivamente, por sus siglas en inglés) difieren en el mecanismo por el cual dan lugar a la generación de cargas debido principalmente a la diferente naturaleza de los materiales que constituyen la capa activa. A continuación, se detallan ambos tipos de tecnologías fotovoltaicas.

1.4.- CELDAS SOLARES ORGÁNICAS (OSCS)

En años recientes ha habido un marcado incremento en el desarrollo y estudio de celdas solares orgánicas, las cuales están constituidas por películas finas de materiales orgánicos semiconductores intercaladas entre dos electrodos.^{38,39} Tales materiales orgánicos semiconductores constan de estructuras moleculares, oligoméricas o poliméricas conteniendo un sistema de conjugación π extendido, responsable de la absorción de luz y el transporte de cargas. De acuerdo al peso molecular de los semiconductores orgánicos utilizados como material fotoactivo en un dispositivo fotovoltaico, las celdas solares orgánicas pueden sub-clasificarse en *Celdas Solares de Molécula Pequeña* (SMSCs, por sus siglas en inglés) que incluye tanto moléculas de bajo peso molecular como oligómeros, y en *Celdas Solares Poliméricas* (PSCs, por sus siglas en inglés) cuyo material fotoactivo son polímeros conjugados.¹⁴

El interés científico y tecnológico por este tipo de sistemas radica en la posibilidad de obtener dispositivos que compitan en costo y eficiencia con las celdas inorgánicas tradicionales. Comparadas con las celdas de silicio, las celdas orgánicas tienen muchas ventajas, tales como su bajo costo de producción, transparencia, alto coeficiente de absorción de luz visible, la gran disponibilidad de materiales orgánicos como así también la gran versatilidad que presenta su síntesis química, permitiendo el diseño y la optimización de nuevos materiales con las propiedades requeridas.³⁹ Además, la naturaleza amorfa de los semiconductores orgánicos permite la fabricación de dispositivos con flexibilidad mecánica.¹⁴

Los materiales semiconductores orgánicos difieren de aquellos de naturaleza inorgánica en los siguientes aspectos:¹⁴

- La absorción de luz por parte del material orgánico da lugar a la formación del par hueco-electrón, denominado excitón, el cual se encuentra unido mediante fuerzas electrostáticas coulómbicas intensas, de modo que la disociación de portadores de cargas libres no ocurre espontáneamente, tal como sí sucede en los semiconductores inorgánicos.
- El transporte de cargas procede mediante saltos o “*hopping*” entre los estados localizados de cargas, mientras que en los semiconductores inorgánicos el transporte ocurre a través de la banda de conducción o de valencia. Además las movibilidades de los portadores de cargas son menores.
- Poseen elevados coeficientes de absorción con respecto a los semiconductores inorgánicos, siendo éstos del orden de 10^5 cm^{-1} . Esto posibilita la absorción de gran cantidad de luz con películas finas de dichos materiales orgánicos (espesores $< 100 \text{ nm}$).

- Muchos materiales orgánicos son susceptibles de degradarse en presencia de oxígeno y/o agua, o por efectos térmicos.

Estas características imponen ciertas limitaciones a las OSCs, las cuales deben ser superadas con el fin de obtener dispositivos de fotoconversión eficientes. Estos problemas son abordados mediante el diseño y la síntesis de nuevos materiales, el diseño de nuevas arquitecturas de celdas y combinaciones de materiales, como así también la optimización de las condiciones de fabricación de los dispositivos de modo de controlar la morfología y la calidad de las películas obtenidas, ya que resulta un factor importante en la performance del dispositivo.³⁸⁻⁴⁰

1.4.1.- Un poco de historia...

El primer reporte de una OSCs fue a fines de la década del '50, más específicamente en el año 1959 por Kallman y Pope,⁴¹ quienes observaron el efecto fotovoltaico en cristales de antraceno, sin embargo la eficiencia en este dispositivos resultó ser muy baja (0.1%). Luego, en el año 1978, Gosh y col,⁴² reportaron un dispositivo fotovoltaico el cual consistía de una capa simple de merocianina como material fotoactivo intercalada entre un electrodo de Ag y otro de Al con una eficiencia de fotoconversión del orden del 0.5%. La baja eficiencia alcanzada con este dispositivo de simple capa promovió el estudio y desarrollo tanto de nuevos materiales como nuevas arquitecturas de celdas con el fin de superar esta dificultad. Así es como en el año 1986, Tang⁴³ introduce un nuevo concepto empleando una doble capa o heterounión, constituida por dos semiconductores orgánicos con diferente afinidad electrónica, denominando semiconductor orgánico tipo "p" al donador de electrones y otro tipo "n" al aceptor de electrones. Esta arquitectura es la denominada Celda Solar Orgánica de Heterounión Plana o de unión mixta p-n.⁴³ La heterounión estaba constituida por ftalocianina de cobre (Cu-Ph) como material donador y un derivado de perileno como aceptor de electrones, alcanzando una eficiencia de alrededor del 1%.

Si bien la performance de este dispositivo resultó ser baja, siendo la principal limitación del funcionamiento del dispositivo la corta longitud de difusión del excitón, el concepto basado en la heterounión entre un material donador y otro aceptor electrónico, fue quizás el descubrimiento más importante en el campo de las OSCs, no sólo por demostrar que la región de la interfase entre los semiconductores es la principal responsable de la separación del excitón en los portadores de carga, sino que también constituyó la base para diseñar diferentes materiales orgánicos y diferentes variantes de arquitecturas de dispositivos con el fin de alcanzar mayores eficiencias, como así también diferentes métodos de procesamiento y fabricación de los dispositivos.¹⁴ En este sentido, en años posteriores se reportó una OSCs conteniendo como material fotoactivo una capa compuesta

por ambos materiales orgánicos mezclados, siendo el donador de electrones un polímero derivado de fenil-vinileno (MEH-PPV) y el aceptor de éstos un derivado de fullereno (PC₆₁BM). Su performance resultó ser mejor que la correspondiente a la configuración de bicapa plana debido a un incremento en el área superficial de contacto, lo cual incrementa la colección de portadores de cargas, traduciéndose en una mayor eficiencia del dispositivo.⁴⁴ Esta configuración se denominó de heterounión dispersa o "*Bulk-Heterojunction*" y, los dispositivos BHJ OSCs (por sus siglas en Inglés). Éste resultó ser uno de los diseños más eficientes y revolucionó el campo de las celdas solares orgánicas, y si bien se han realizado importantes avances en cuanto a la performance de los dispositivos de heterounión plana, las celdas solares orgánicas más eficientes obtenidas hasta el presente están basadas en el concepto de "*Bulk-Heterojunction*".¹⁴

Por lo tanto, a través de los años, se han llevado a cabo estudios sobre diferentes arquitecturas de OSCs y se diseñaron y estudiaron nuevos materiales orgánicos con el fin de optimizar la performance de este tipo de tecnología fotovoltaica, alcanzándose eficiencias de fotoconversión del orden del 11-12%.⁴⁵⁻⁵⁰ No obstante, si bien en la actualidad las OSCs no pueden competir en eficiencia con las celdas tradicionales de Silicio, esto se compensa con el bajo costo de producción que representan, dado que es posible fabricarlas mediante procesos a bajas temperaturas y sobre sustratos flexibles mediante la técnica "*roll to roll*", permitiendo su producción a gran escala.^{51,52} Tales dispositivos de fotoconversión orgánicos exhiben una eficiencia de 8% - 10% con un tiempo de vida estimado entre 5 y 10 años.⁵³

1.4.2.- Principio básico de operación de una Celda Solar Orgánica

El mecanismo por el cual las OSCs dan lugar a la generación de fotovoltaje difiere ampliamente del correspondiente a las celdas solares inorgánicas tradicionales en términos de las propiedades de los materiales que las componen, tales como absorción de luz, energía de enlace entre los portadores de cargas y las movilidades de éstos.⁵⁴ Además difieren en el diseño, es decir la arquitectura del dispositivo, como así también respecto a las dimensiones de los espesores en las películas constituyentes de éstos.

La primer diferencia radica en la generación de los portadores libres de cargas, posterior a la absorción de luz, como consecuencia de las diferentes propiedades dieléctricas de los materiales orgánicos e inorgánicos. En los semiconductores orgánicos, la generación de los portadores de cargas libres no es inmediata, sino que se forma un par hueco-electrón eléctricamente neutro denominado excitón, el cual se encuentra fuertemente unido mediante fuerzas electrostáticas de carácter coulómbico, debido a que estos materiales exhiben valores bajos de constante dieléctrica,

con valores de energía de unión comprendidos entre 0.1 y 1.0 eV. En estos casos la energía térmica por lo general no es suficiente como para provocar la ruptura del excitón. Tales excitones son denominados frecuentemente como del tipo “Frenkel”.⁵⁵ Por otra parte, para materiales con valores de constante dieléctrica elevada, la fuerza de interacción hueco-electrón es muy pequeña, siendo la energía de dicha unión del orden de 0.01 eV. Por lo tanto en tales casos la energía térmica es suficiente como para disociar el par y la generación de los portadores de cargas libres es casi prácticamente inmediata luego de la absorción de luz. Tales excitones son los denominados del tipo “Wannier-Mott”, y son lo que tienen lugar en medios materiales densos tales como los cristales semiconductores inorgánicos.⁵⁵

Asimismo, para que en una OSCs tenga lugar la conversión de la energía radiante proveniente del sol en energía eléctrica, el par hueco-electrón generado debe no sólo disociarse, sino que también deben ocurrir una serie de mecanismos posteriores (**Figura 6**), tales como el transporte de los portadores de carga a través de las películas orgánicas, y por último la colección de cargas en los electrodos, dando lugar a un fotovoltaje. Si a través de los terminales del dispositivo se coloca una carga, se cerrará el circuito y se establecerá un flujo de los portadores de cargas, dando lugar a lo que se denomina una fotocorriente.⁵⁴

El carácter excitónico de los semiconductores orgánicos ha tenido un significativo impacto en el diseño y la arquitectura de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos a través de los años con el propósito de alcanzar mejores eficiencias de fotoconversión, dado que, como ya ha sido mencionado previamente, para que tenga lugar el proceso de conversión fotovoltaica, el excitón debe ser disociado en los portadores de cargas libres. Por ello, a continuación se detallan las diferentes arquitecturas para celdas solares orgánicas.

1.4.3.- Arquitectura de las Celdas Solares Orgánicas

Básicamente, la arquitectura de estos dispositivos fotovoltaicos consta del material orgánico fotoactivo intercalado entre dos electrodos con diferente valor de su función trabajo.¹⁴ Para que la luz incidente pueda alcanzar el material orgánico fotoactivo, al menos uno de los electrodos debe ser ópticamente transparente, por ello suelen utilizarse sustratos que constan de películas de óxidos conductores transparentes depositados sobre vidrio o materiales flexibles, tales como el óxido de indio dopado con estaño⁵⁶ y el óxido de estaño dopado con flúor⁵⁷ (denominados ITO y FTO respectivamente, por sus siglas en inglés), siendo el primero el mayormente empleado en la fabricación de OSCs, dado que no solo posee una elevada transparencia sino que también una gran conductividad eléctrica.⁵⁶

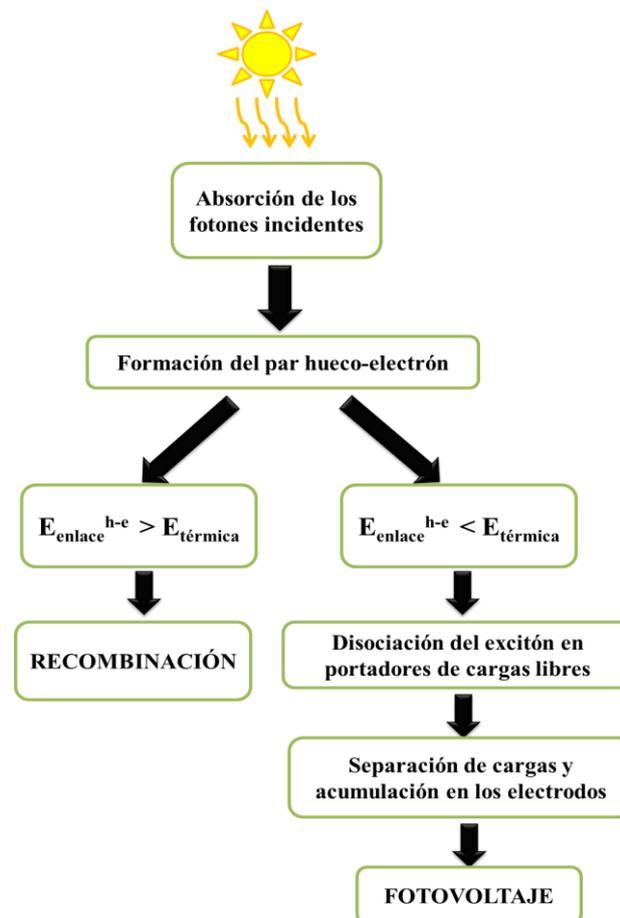


Figura 6. Generación de fotovoltaje en una celda solar Orgánica.

Las diferentes arquitecturas para OSCs son:

✓ OSC de Simple Capa

Este tipo de arquitectura es la más simple y consta de una película del material fotoactivo orgánico dispuesto entre dos electrodos, empleándose generalmente un electrodo transparente de ITO como ánodo y un metal de menor valor de función trabajo, tal como Ag, Al, Mg o Ca, operando como cátodo, como puede apreciarse en la **Figura 7-a**. Esta diferencia entre la función trabajo del ánodo y del cátodo es la fuerza directriz que ocasiona la separación de cargas posterior a la absorción de luz y formación del par hueco-electrón o excitón, debido a que se establece un campo eléctrico dirigido desde el electrodo de menor función trabajo (cátodo) hacia el de mayor función trabajo (ánodo) (**Figura 7-b**).¹⁴

La performance de este tipo de arquitectura no es muy buena, exhibiendo eficiencias de fotoconversión muy bajas debido a que el excitón debe difundir hacia la interfase entre el material y los electrodos para poder disociarse, y la longitud de difusión generalmente es menor que el

espesor de la película fotoactiva, de modo tal que la mayoría de los excitones recombinan antes de alcanzar la interface.¹⁴

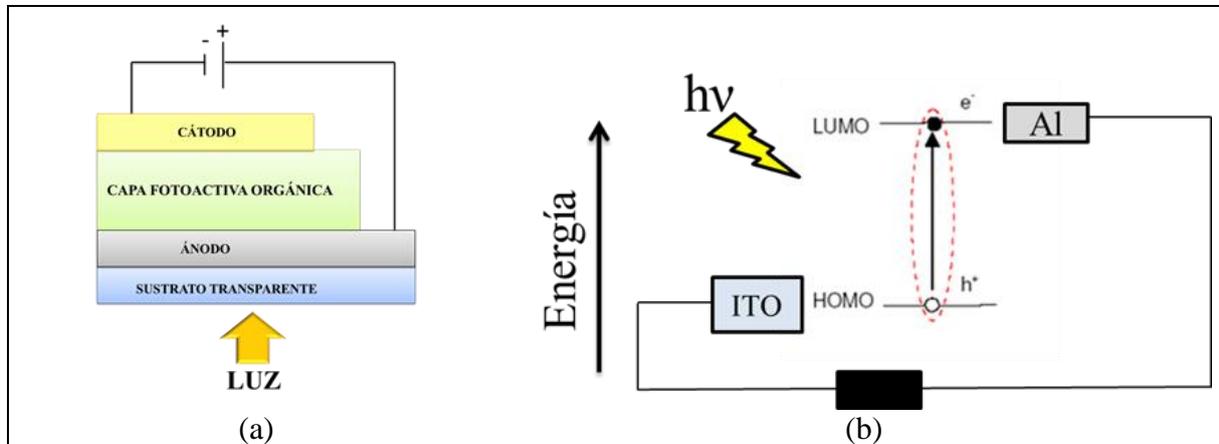


Figura 7. (a) Representación esquemática, y (b) diagrama de energía para una OSC de simple capa.

✓ OSC de Doble Capa

En este tipo de arquitectura, dos materiales orgánicos foto-electroactivos, uno de ellos actuando como donador de electrones y el otro como aceptador de éstos, se encuentran intercalados entre dos electrodos. El fundamento de esta arquitectura se basa en la diferente afinidad electrónica de ambos materiales, lo cual favorece la disociación del par hueco-electrón formado. Es decir, en la interfase entre el material aceptador y el material donador, se establecen fuerzas electrostáticas producto de la diferencia en la afinidad electrónica y el potencial de ionización entre ambos, lo cual conduce a la separación del excitón en la interfase, transfiriéndose el electrón al material de mayor afinidad electrónica.¹⁴

En un dispositivo de heterounión, el proceso de generación de fotocorriente puede resumirse en los siguientes pasos:⁵⁴

- 1)- Formación del excitón producto de la absorción de un fotón.
- 2)- Difusión del excitón hacia la interfase.
- 3)- Disociación del par hueco-electrón en cargas libres en la interfase.
- 4)- Transporte de los portadores de cargas libres a través de las capas fotoactivas.
- 5)- Colección de los huecos y electrones en los electrodos.

En la **Figura 8** se representan esquemáticamente tales procesos que tiene lugar durante la conversión de la energía solar en eléctrica en una OSCs de doble capa.

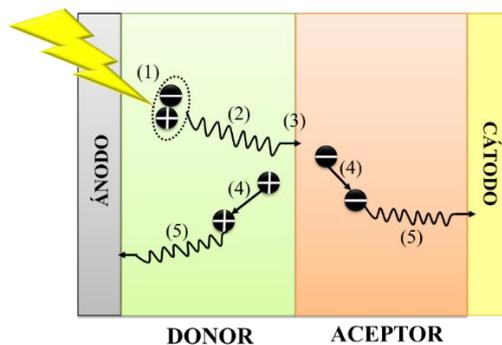


Figura 8. Procesos implicados en la conversión fotovoltaica en una OSC de unión mixta p-n.

El principio de funcionamiento para este tipo de dispositivos puede explicarse mediante un diagrama de energías, como se muestra en la **Figura 9**. Como puede verse, en la heterounión hay dos “gaps” (saltos) de energía, uno entre los niveles HOMO y otro entre los niveles LUMO de ambos materiales. Si la diferencia de energía entre los niveles LUMO y entre los niveles HOMO, es decir, la energía del “gap” es lo suficientemente grande como para lograr la ruptura del excitón, entonces éste puede ser eficientemente separado en electrones y huecos libres en la interfase. Por ejemplo, para el caso en que el excitón sea generado en el material donador (o semiconductor tipo “p”), dicho electrón excitado en el nivel LUMO puede moverse hacia el nivel LUMO más estable del material aceptor (o semiconductor tipo “n”) si la diferencia energética entre ambos es lo suficiente como para dar lugar a la ruptura del excitón. Es decir, el material aceptor provee la fuerza necesaria para ocasionar la ruptura del excitón en portadores de cargas libres en la interfase donor-aceptor.⁵⁴

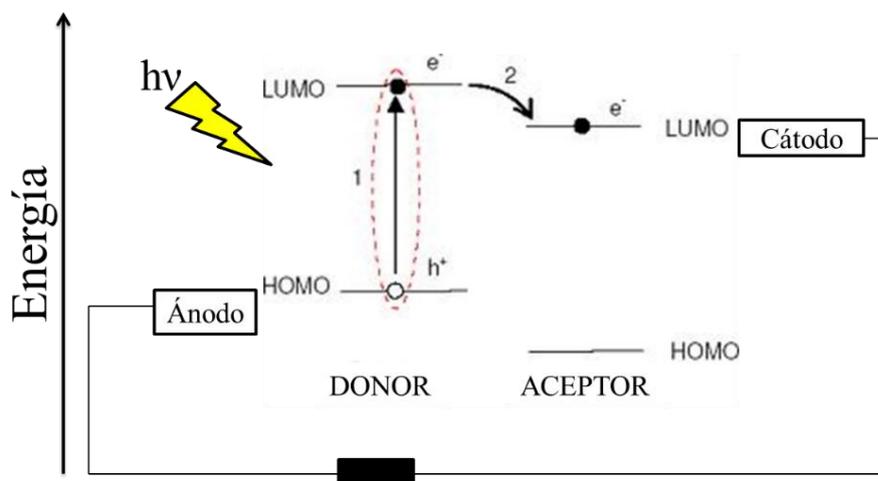


Figura 9. Diagrama de energía para una OSC de doble capa o unión mixta p-n.

Hay dos configuraciones diferentes de celdas solares orgánicas de Heterounión:

- *Bicapa de Heterounión plana*

Como se muestra en la **Figura 10-a**, consta de una capa del material aceptor y del donador íntimamente contactados, intercalados a su vez entre dos electrodos, es decir el ánodo y el cátodo. Para este tipo de arquitectura, sólo los excitones generados cerca de la interfase (<~20 nm) entre los materiales fotoactivos logran disociarse en portadores libres de cargas, de modo que a distancias mayores de la heterounión (>~20 nm) los excitones fotogenerados recombinan antes de llegar a la interface donador-aceptor debido a la baja movilidad y a la corta longitud de difusión que presentan. Por lo tanto, como muchos de los pares hueco-electrón no alcanzan la interfase, este tipo de dispositivos no exhiben elevadas eficiencias.^{14,54}

- *Heterounión Dispersa o “Bulk Heterojunction”*

En los dispositivos orgánicos de heterounión dispersa, el material donador y el aceptor se encuentran mezclados (**Figura 10-b**). Con este tipo de configuración, se incrementa el área superficial de contacto entre ambos materiales y, además la longitud que debe difundir el excitón hasta alcanzar la interfase es menor, lo cual se traduce una mayor performance de funcionamiento con respecto a la heterounión plana.⁵⁸ No obstante, uno de los mayores inconvenientes que presentan los dispositivos de heterounión dispersa es la nano-morfología de las capas fotoactivas y la segregación de fases, las cuales influyen en gran medida sobre su performance.^{59,60}

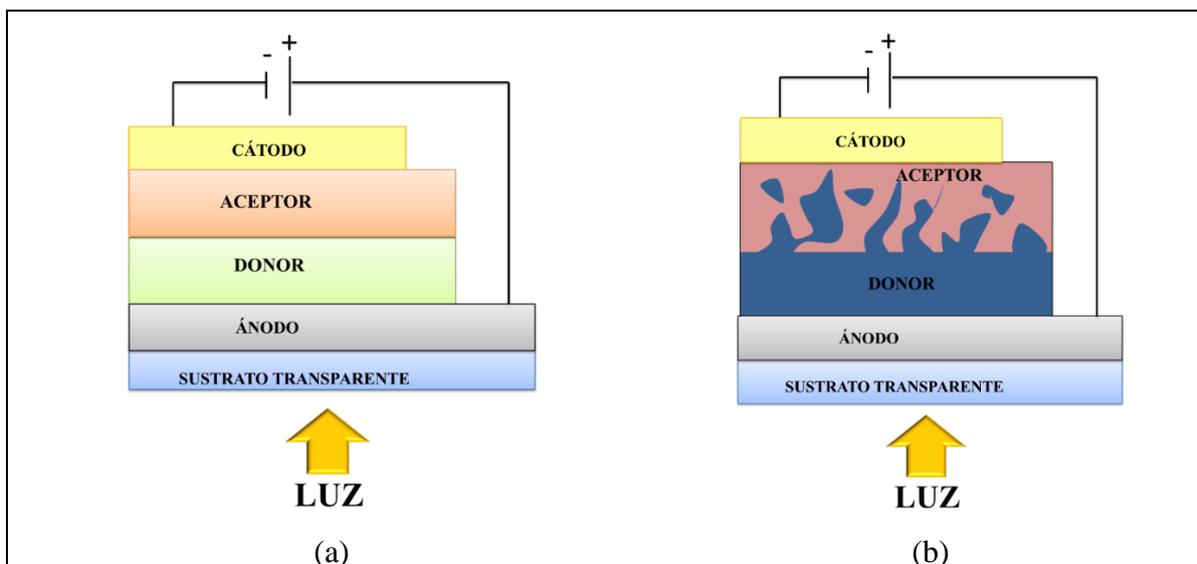


Figura 10. Representación ilustrativa de una OSC de doble capa de (a) heterounión plana, y (b) de heterounión dispersa.

1.4.4.- Factores que influyen en la performance del dispositivo

Para el correcto funcionamiento de una OSC no sólo es suficiente el adecuado alineamiento de los niveles energéticos entre los materiales constituyentes del dispositivo, sino que el control preciso de los espesores y el aspecto morfológico de las películas, como así también aspectos relacionados a la interface entre dichos materiales, son de vital importancia para lograr una eficiente separación del par hueco-electrón y el transporte de los portadores de cargas libres hasta su colección en los electrodos. Por lo tanto, al momento de planificar la fabricación de un dispositivo fotovoltaico orgánico debe no sólo tenerse en cuenta el aspecto energético sino también las técnicas a emplear para construirlo.^{14,61}

Un aspecto importante en la construcción de las OSCs, las cuales se fabrican mediante la deposición sucesiva de las capas de los materiales involucrados, es que la deposición de una película no afecte las películas subyacentes. Entre los métodos más utilizados para la fabricación de las OSCs se encuentran la evaporación térmica en vacío y los procesos en solución.¹⁴ En cuanto a la evaporación térmica en vacío, ésta es utilizada frecuentemente para la deposición de películas finas de moléculas orgánicas pequeñas (bajo peso molecular), debido a la escasa solubilidad que tales materiales exhiben en los solventes orgánicos comunes. Por otra parte, las técnicas en solución son utilizadas en su mayoría para la generación de películas de materiales poliméricos.⁵⁴

La técnica de evaporación térmica en vacío, basada en la sublimación de los materiales orgánicos, es una técnica apropiada para obtener películas de gran calidad y pureza, con un control preciso de la morfología y el espesor de ésta. Además, la deposición de una película no afecta a aquellas que ya han sido depositadas. Sin embargo, resulta ser una técnica de costo elevado para ser aplicado a gran escala, además de las dificultades técnicas que presenta en cuanto al tamaño de la cámara de evaporación, imposibilitando el empleo de sustratos de gran área.

Con respecto a los métodos en solución, éstos son utilizados en su mayoría para la deposición de películas poliméricas, debido a la inestabilidad térmica que presentan los materiales poliméricos, degradándose generalmente antes que evaporarse. Si bien hay una gran variedad de metodologías para la generación de películas finas mediante procesos en solución,⁶¹ las más utilizadas son el *spin-coating* y el *inkjet-printing*,⁶² siguiéndole luego técnicas tales como el *dip-coating* y *screen-printing*. El *spin-coating* resulta ser una técnica simple y de bajo costo que permite obtener películas suaves y uniformes sobre sustratos planos, sin embargo genera una gran cantidad de desperdicios de material y no resulta apropiada para la producción a gran escala. Con respecto a la técnica de *inkjet-printing*, resulta ser una de las técnicas importantes y atractivas para la producción de dispositivos, no sólo porque no ocasiona desperdicios de material, sino que además

puede adaptarse al procesamiento “*roll-to-roll*” para la producción de dispositivos a gran escala.^{14,61}

Sin embargo, algunos polímeros no son solubles en los solventes orgánicos comúnmente utilizados, por lo tanto tales películas pueden ser generadas *in-situ* a partir de los monómeros precursores, o bien mediante la modificación química de la estructura polimérica con el agregado de grupos laterales que incrementen su solubilidad en dichos solventes.³⁹ Un ejemplo lo constituye el C_{60} ,⁶³ el cual es prácticamente insoluble en los solventes orgánicos de modo que las películas son preparadas mediante evaporación térmica. No obstante, sus derivados funcionalizados tales como $PC_{61}BM$ y $PC_{71}BM$, entre otros, son solubles en ciertos solventes orgánicos y por lo tanto pueden ser depositados mediante procesos en solución y han sido ampliamente utilizados en la fabricación de dispositivos orgánicos.⁶⁴⁻⁶⁸

Una técnica alternativa para la generación de películas poliméricas es la electropolimerización, la cual permite la generación *in-situ* del polímero sobre el sustrato conductor haciendo uso de técnicas electroquímicas. Éste constituye un método muy versátil, dado que permite la síntesis de una película conductora en un único paso,⁶⁹⁻⁷² ya que a partir del monómero en solución, es posible su polimerización y deposición sobre el sustrato conductor con un control preciso del espesor y del estado de oxidación del polímero en cuestión. Además, las concentraciones empleadas del monómero en la solución resultan ser bajas comparadas con otras técnicas en solución (~1 mM), y la misma solución puede ser reutilizada una gran cantidad de veces. Una característica importante de esta técnica es que permite la electropolimerización de capas sucesivas sin dañar la película previamente depositada. Además, permite la optimización de la morfología de la película mediante variaciones en las condiciones de electrodeposición. Un ejemplo de esto lo constituye el trabajo reportado por Nasybulin y col.⁷³ en el año 2011, en el cual se informa la fabricación de una celda solar orgánica de heterounión donde cada uno de los materiales poliméricos fotoactivos fueron depositados electroquímicamente sobre un electrodo ITO.

Por otro lado, el aspecto morfológico de las películas fotoactivas que constituyen el dispositivo influye de manera considerable en los procesos ópticos y electrónicos que tienen lugar durante la fotoconversión, y consecuentemente sobre la performance del dispositivo.⁶⁰ Este efecto es más importante en los dispositivos de heterounión dispersa, debido a que constan de una mezcla de ambos materiales donador y aceptor formando una red interpenetrada a escala nanométrica, por lo tanto la morfología en este caso es mucho más difícil de controlar debido a los procesos de segregación de fases que tienen lugar en la mezcla entre ambos materiales.⁵⁹ Por lo tanto, una gran

variedad de métodos han sido estudiados y aplicados con el propósito de controlar la morfología de la película fotoactiva. Para dispositivos fabricados a partir de procesos en solución, la morfología depende del solvente empleado, de la velocidad de evaporación de éste, como así también del tratamiento térmico posterior y las interacciones superficiales.⁷⁴ Por otra parte, para dispositivos fabricados a partir de técnicas de evaporación al vacío, la morfología depende de la velocidad de evaporación, como así también de la temperatura del sustrato y del tratamiento térmico posterior.⁷⁵ En ambos casos, la relación entre la cantidad de donador y aceptor utilizada también influye considerablemente. todas estas variables deben ser optimizadas con el fin de obtener una performance.³⁹

Más específicamente, los procesos afectados directamente por la morfología de las películas son la difusión del excitón hacia la interface, su disociación y el posterior transporte de los portadores de cargas libres hacia los contactos. Por lo tanto, debido a la gran influencia del aspecto morfológico sobre el funcionamiento del dispositivo, deben lograrse no sólo la morfología adecuada sino que ésta sea estable en el tiempo y con la temperatura.

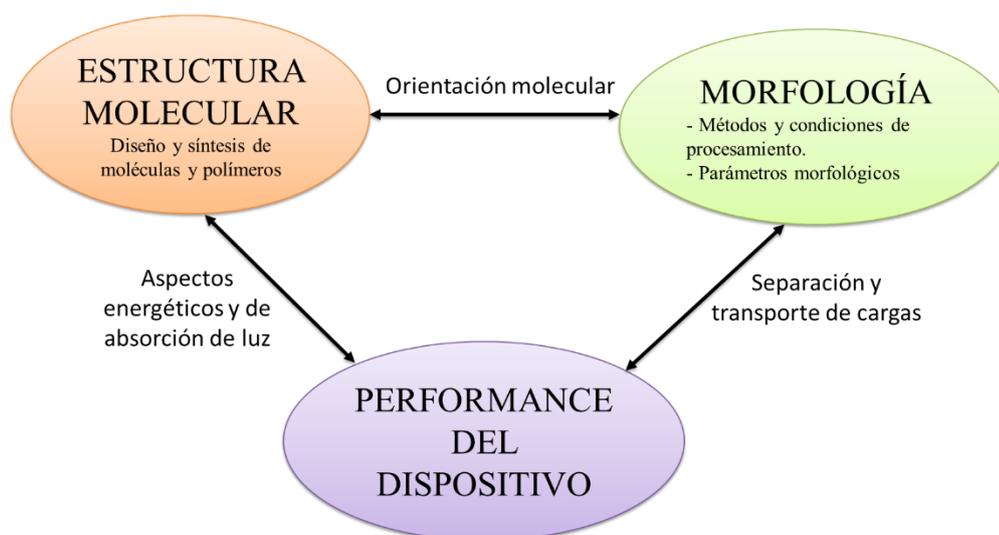


Figura 11. Representación esquemática de la interrelación entre la estructura molecular, la morfología y la performance de una celda solar orgánica.

Por lo tanto, tal como se muestra en la **Figura 11**, el diseño de un dispositivo de fotoconversión orgánico requiere de la optimización de tales parámetros, los cuales se encuentran íntimamente relacionados entre sí.³⁹

1.4.5.- Estado del arte de las OSCs

Desde el reporte de la primer celda solar orgánica constituida por una bicapa conformada por un material donador y otro aceptor, una serie de importantes avances han sido logrados mediante

el diseño y la síntesis de nuevas moléculas y polímeros, el desarrollo y la optimización de técnicas de fabricación, como así también de la arquitectura de los dispositivos. En la actualidad, la mayor eficiencia de fotoconversión para un dispositivo de heterounión dispersa fue obtenida mediante la optimización de la estructura molecular y el control de la morfología mediante las condiciones de procesamiento en solución, alcanzándose una eficiencia certificada de 11.5%, empleando solventes hidrocarbonados no-halogenados.⁷⁶ No obstante, debido a cuestiones de estabilidad como así también de eficiencia, aún no pueden competir con las tecnologías de fotoconversión que aún se encuentran en el mercado. Por lo tanto, una gran cantidad de trabajos de investigación se focalizan no sólo en el diseño y la síntesis de nuevos materiales,³⁸ sino también en la resolución de cuestiones concernientes a la interrelación entre los aspectos morfológicos y moleculares, y las propiedades finales de los dispositivos,⁷⁷ como así también en el desarrollo de técnicas de bajo costo con el menor impacto ambiental posible^{78,79}, y de diferentes variantes de la arquitectura de heterounión con el propósito de lograr un mayor aprovechamiento del espectro solar.^{80,81} No obstante, debido a la gran cantidad de reportes que se encuentran en la bibliografía, aquí el estado del arte se expuso en forma generalizada. Para mayor detalle pueden consultarse las referencias N° [14] y [82].

1.5.- CELDAS SOLARES BASADAS EN PEROVSKITA

Las celdas solares basadas en perovskitas han emergido recientemente como una nueva tecnología de dispositivos fotovoltaicos para conversión de energía solar, en donde el material fotoactivo consta de un haluro organometálico cristalino cuya estructura se corresponde con la de las perovskitas, y se encuentra intercalado entre dos contactos selectivos colectores de cargas,⁸³ como se muestra en la **Figura 12-a**.

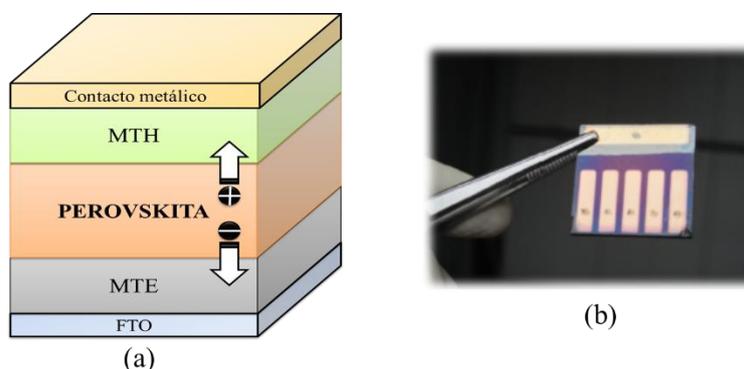


Figura 12. (a) Representación ilustrativa de la arquitectura general, donde MTE representa al contacto selectivo a electrones y MTH al selectivo a huecos, y (b) fotografía de una celda solar basada en perovskita.

Como se mencionó previamente, este tipo de materiales cristalizan en el sistema de la perovskita, cuya fórmula general para esta familia de compuestos es ABX_3 , siendo A y B cationes monovalente y divalente respectivamente, de diferente tamaño (donde A es de mayor tamaño que B) y X un halogenuro. La estructura cristalina ideal tiene simetría cúbica y consiste de un octaedro BX_6 , con sitios cubo-octaédricos ocupados por el catión de mayor tamaño (A), tal como se muestra en la **Figura 13**.

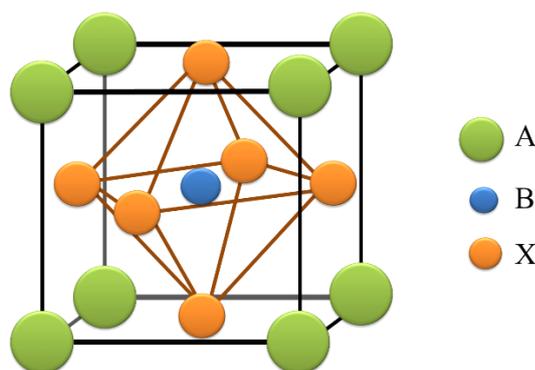


Figura 13. Estructura cristalina de la perovskita ABX_3 .

Existe una gran cantidad de compuestos de este tipo con excelentes propiedades optoelectrónicas que los convierten en potenciales candidatos para su empleo en dispositivos fotovoltaicos. Al presente, las perovskitas que han sido extensamente estudiadas y utilizadas en la construcción de dispositivos fotovoltaicos constan de halogenuros organometálicos cuya composición es la siguiente: A = Ión Metilamonio (MA), B = Pb^{+2} y X = I, Br, Cl. Sin embargo, puede encontrarse en la literatura diversos trabajos en los cuales dicho material fotoactivo se encuentra constituido por otros cationes, como $HC(HNH_2)_2^+$ (formamidinio, FA) o Cs, y una serie de cationes metálicos tales como Sn^{2+} , Eu^{2+} , Cu^{2+} y Ge^{2+} .⁸⁴⁻⁸⁸ En la actualidad la atención está siendo dirigida principalmente hacia perovskitas mixtas constituidas por mezclas de iones ($FA_xMA_{1-x}PbBr_yI_{3-y}$) para lograr compuestos con mayores ventajas en materia de estabilidad y performance que sus contrapartes puras ($FAPbX_3$, $MAPbX_3$ donde X = Br ó I).⁸⁹⁻⁹²

Las perovskitas híbridas $MAPbX_3$ son materiales que absorben luz en un extenso rango del espectro solar con un elevado coeficiente de absorción ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$),⁹³ elevadas movilidades y longitudes de difusión de los portadores de carga.⁹⁴ Además son semiconductores de band-gap directo,⁹⁵ cuya banda de valencia y de conducción está formada exclusivamente por los orbitales del plomo y del halógeno, mientras que el catión orgánico no participa electrónicamente en la estructura de las bandas pero gobierna la formación de la estructura cristalina de dicho material. Por lo tanto, la energía de band-gap, definida como la energía mínima de un fotón necesaria para generar un par hueco- electrón, puede ser modificada o ajustada mediante cambios en la

composición química, más específicamente del ión halogenuro y el catión divalente, ya que el rol que cumple el catión monovalente es estructural, por lo tanto su influencia sobre las propiedades ópticas es mínima.⁹⁶⁻⁹⁸ Estas características distintivas de las perovskitas permiten el empleo de películas finas del material, con espesores menores a la longitud de difusión de los portadores de cargas en el seno de éste, lo que permite una eficiente colección de luz y generación de huecos y electrones, y por lo tanto una mejor performance del dispositivo fotovoltaico.⁹⁵

Además, en comparación con otros materiales semiconductores cristalinos (por ejemplo c-Si y GaAs) es posible sintetizarlas con un grado elevado de cristalinidad a partir de procesos en solución prescindiendo del empleo de elevadas temperaturas y/o técnicas de alto vacío, lo cual se traduce en un bajo costo de producción.¹⁷ Tales características las hace promisorias frente a las tecnologías desarrolladas y utilizadas actualmente, y a la fecha no sólo han sido aplicadas en dispositivos de conversión de energía solar, sino también en otro tipo de tecnologías tales como diodos emisores de luz (LEDs), láseres, dispositivos de conversión de energía solar para la producción de combustibles, como así también en dispositivos de almacenamiento de energía como las baterías de Li-ión debido a sus propiedades de conductor iónico.⁹⁹⁻¹⁰¹

1.5.1.- Historia

Las perovskitas basadas en halogenuros de plomo (ó estaño) metilamonio, fueron originalmente sintetizadas y estudiadas en el año 1978 por Weber,⁹⁶ y posteriormente en la década del '90 por Mitzi y col.¹⁰²⁻¹⁰⁶ El principal objetivo era su utilización como material activo en diodos emisores de luz (LEDs) y transistores de efectos de campo (FETs), debido a que cuentan con importantes propiedades tales como la elevada movilidad de los portadores de carga (hasta 50 cm²/V.s) y la posibilidad de ajustar sus propiedades ópticas y electrónicas mediante modificaciones en la composición química.^{92,107,108} No obstante, transcurrió mucho tiempo desde el descubrimiento de sus propiedades optoelectrónicas hasta finalmente ser empleadas como material fotoactivo en un dispositivo fotovoltaico. En el año 2009 Miyasaka y col.¹⁰⁹ reportaron por primera vez la construcción de una celda solar líquida empleando nanocristales de perovskita MAPbX₃ (X = Br, I) como sensibilizador inorgánico, tomando como base las celdas sensibilizadas por Colorantes (DSSCs) desarrolladas por O'Regan y Grätzel en el año 1991.¹¹⁰ El reemplazo del colorante orgánico por las perovskitas de bromuro de plomo-metilamonio (MAPbBr₃) e ioduro de plomo-metilamonio (MAPbI₃) dieron lugar a la construcción de dispositivos fotovoltaicos con eficiencias de conversión de 3.1% y 3.8%, respectivamente, empleando I₃⁻/T como cupla de sacrificio.¹⁰⁹ Sin embargo, este trabajo no fue citado durante los dos años posteriores, probablemente debido a

inconvenientes asociados a la reproducibilidad del método de fabricación. Luego, en el año 2011, Park y col.¹¹¹ duplicaron la eficiencia de fotoconversión mediante la optimización del recubrimiento del óxido de titanio nanoestructurado con el material fotoactivo y empleándose otra formulación de electrolito, obteniéndose un valor de 6.5% empleando la perovskita MAPbI₃.¹¹¹ Si bien este trabajo demostró la capacidad de tales perovskitas para ser utilizados como materiales fotovoltaicos, estos dispositivos que utilizaban formulaciones líquidas de electrolitos resultaban ser inestables dado que los cristales de la perovskita MAPbX₃ (X = I, Br) se disolvían en el solvente del electrolito debido a la naturaleza polar de éste. Luego, esta dificultad fue superada mediante la utilización de un material transportador de huecos sólido en reemplazo del electrolito redox líquido, obteniéndose además de un dispositivo más estable, una eficiencia de fotoconversión de 9.7% en el año 2012.^{24,112} La estabilidad observada en tales dispositivos sólidos se atribuyó a la hidrofobicidad del transportador de huecos, Spiro-OMeTAD, el cual recubría completamente la película de perovskita y por lo tanto la protegía de la humedad. Puede decirse que estos tres trabajos publicados durante los años 2009 y 2012, fueron los pioneros en el empleo de las perovskitas como material fotovoltaico y sentaron las bases sobre las cuales le sucedieron un gran número de investigaciones acerca de su aplicación no sólo en el campo de la fotovoltaica sino también en áreas relacionadas a la producción de LEDs,¹¹³ a la tecnología láser¹¹⁴ y al almacenamiento de energía.^{99,115}

En el mismo año, en la Universidad de Oxford, Snaith y col. sintetizaron una perovskita mixta empleando PbCl₂ como fuente de plomo, cuya formulación contenía yodo y cloro: MAPbI_{3-x}Cl_x. Ésta fue depositada mediante un proceso de un solo paso sobre una capa nanoestructurada de Al₂O₃, obteniéndose una eficiencia de 10.9%.²⁵ Lo más relevante de este trabajo no sólo fue el incremento en la eficiencia, sino el descubrimiento de la naturaleza ambipolar de la perovskita, actuando no sólo como colector de luz, sino también como transportador de carga, dado que la energética del sistema no permite la inyección de electrones desde la perovskita hacia el óxido de aluminio, como sí ocurre cuando se emplea NS-TiO₂. Un proceso crítico durante el armado del dispositivo es la infiltración tanto de la perovskita como del material transportador de huecos en los intersticios del material poroso. Basados en este concepto estructural, diferentes métodos de deposición de la capa fotoactiva fueron desarrollados y se obtuvo un incremento de la eficiencia cuando ésta fue depositada en dos pasos, el cual consistía en la deposición de PbI₂ mediante spin-coating seguido por un dipping en una solución de MAI. En este caso se obtuvo una eficiencia certificada de 14.1% y una eficiencia máxima de 15%, con una muy buena reproducibilidad del método.¹¹² Como puede verse en la **Figura 14**, desde el año 2009 en que se reportó por primera

vez el empleo de dicho material en la construcción de celdas solares hasta el presente, se llevaron a cabo un gran número de investigaciones basadas en el mejoramiento de las películas de perovskita y en otras modificaciones estructurales, tales como en las interfaces y en las arquitecturas de celda, llegándose a obtener un valor máximo de eficiencia de 22.1% en el año 2016, logrado por el Instituto Coreano de Investigaciones en Tecnología Química (KRIT) y certificado por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables, USA (NREL).¹¹⁶

En la actualidad las investigaciones están siendo dirigidas principalmente hacia el mejoramiento de las películas de perovskita, como así también de las interfaces entre los diferentes materiales que componen el dispositivo, desarrollando y estudiando nuevos materiales y formulaciones de perovskitas.

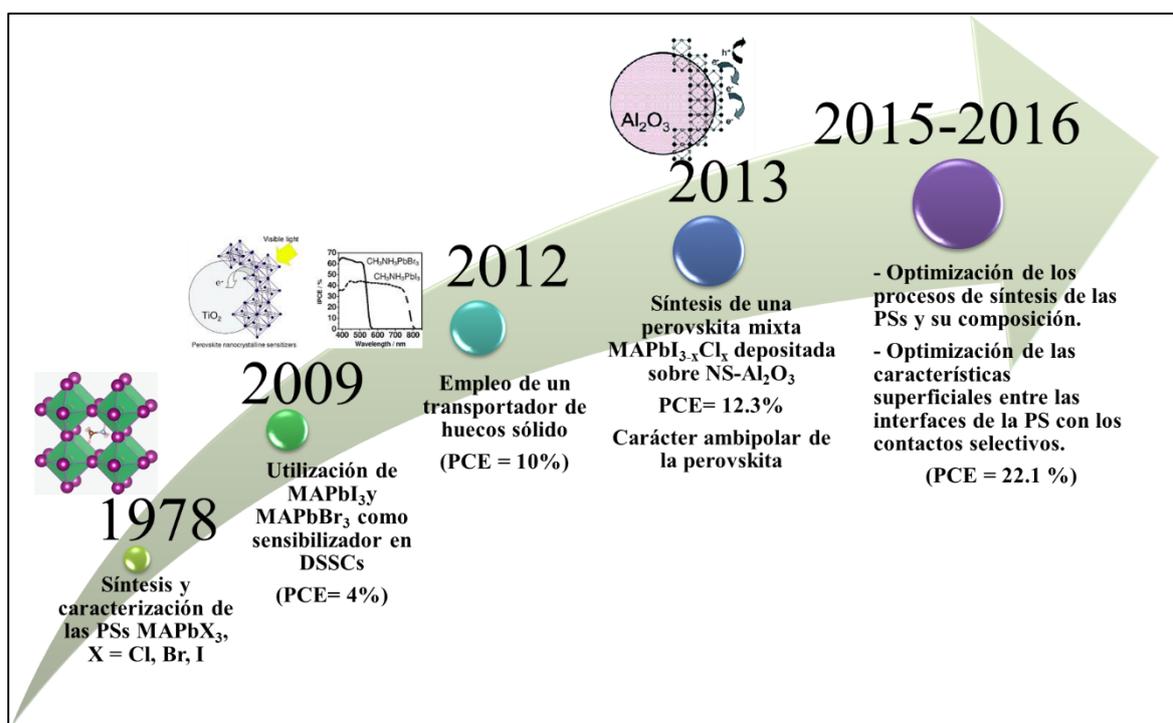


Figura 14. Línea de tiempo que destaca el descubrimiento y los avances más importantes con respecto a las perovskitas y a las celdas solares basadas en dicho material.

1.5.2.- Principio de funcionamiento de las celdas solares basadas en Perovskita

En una celda solar conteniendo como material fotoactivo una perovskita híbrida orgánica-inorgánica, durante el proceso fotovoltaico los fotones incidentes son absorbidos por dicho material dando lugar a generación de excitones, los cuales se disocian rápidamente en portadores de cargas libres en una escala de tiempo del orden de los picosegundos. Tales portadores de cargas libres luego difunden a través de la película de perovskita hasta alcanzar la interface con los materiales

selectivos a cargas y son extraídos selectivamente por éstos, siendo posteriormente colectados en los electrodos, estableciéndose una diferencia de potencial entre los contactos del dispositivo. Si el dispositivo es conectado a un circuito externo se establecerá una corriente eléctrica a través de éste debido al flujo de los portadores de cargas fotogenerados (**Figura 15**).

No obstante, durante el proceso de transferencia de carga puede ocurrir que los portadores de cargas recombinen en las interfaces entre los contactos selectivos y la perovskita, o bien en el seno de ésta.

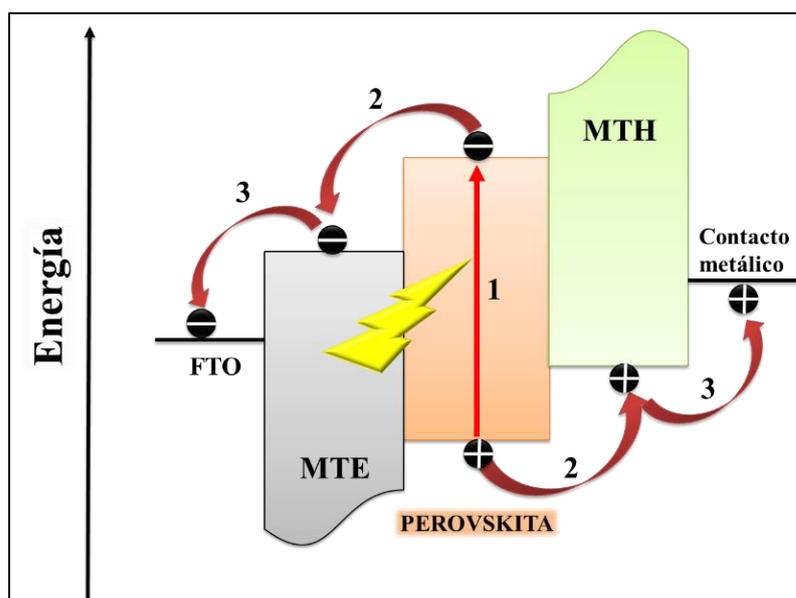


Figura 15. Diagrama de bandas de energía con los principales procesos que tienen lugar durante la conversión fotovoltaica para un dispositivo basado en perovskita: 1-Absorción de fotones con la consecuente generación de portadores de cargas libres; 2-Transporte de carga hacia los contactos selectivos; 3-Extracción de cargas. (Figura adaptada de ref. 117).

En numerosos estudios se encuentra reportado que la energía de enlace del excitón en estos materiales híbridos es muy pequeña, siendo del orden de los mili-eV, lo cual indica que posterior a la absorción de luz se generan los portadores de cargas libres.¹¹⁷ Esta eficiente generación de electrones y huecos libres es una de las principales ventajas de las PSSCs, ya que se evitan significantes pérdidas de energía por la migración y la disociación del excitón, tal como ocurre con las OSCs.^{118,119} Esta naturaleza no-excitónica en la generación de cargas es crucial para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia.

La película de perovskita es la parte central del dispositivo, ya que en ella tiene lugar proceso de generación y de transporte de los portadores de carga debido a su carácter ambipolar, de hecho en tales dispositivos es posible prescindir de los contactos selectivos.¹²⁰⁻¹²³ Sin embargo, la introducción de una material transportador de electrones y/o uno de huecos facilita dicho proceso

de extracción y colección de cargas, como así también le otorgan al dispositivo estabilidad y mejoran su performance dado que disminuyen los procesos de recombinación.¹²⁴

En tales dispositivos constituidos por una colección de interfaces, tanto la calidad de los cristales de perovskita como las interfaces de ésta con los contactos selectivos, son cruciales para que el dispositivo de fotoconversión funcione de manera eficiente. Por ello, se han desarrollado diferentes estrategias de síntesis de la perovskita, como así también se han desarrollado y estudiado diferentes materiales como contactos selectivos y diferentes arquitecturas de celda.

1.5.3.- Estrategias de síntesis de las perovskitas

Como se mencionó previamente, dado que la perovskita constituye la parte central de este tipo de dispositivos donde no sólo ocurre la generación de los portadores de cargas sino también el transporte de éstos hasta alcanzar la interface, deben sintetizarse cristales de gran calidad, dado que el grado de cristalinidad y por lo tanto el aspecto morfológico de la película fotoactiva, influyen de manera decisiva en las propiedades optoelectrónicas del material obtenido.¹²⁵ Debido a que la morfología de la película depende de innumerables factores que comprenden no sólo los materiales precursores, los solventes y la proporción utilizada, sino también de las técnicas utilizadas y las condiciones en las cuales la película es generada,¹²⁶ un gran número de investigaciones se han focalizados en el desarrollo y estudio de diferentes rutas y procedimientos para mejorar la calidad de los cristales obtenidos.¹²⁷

Con respecto a los métodos de generación de las películas de perovskita, éstos pueden comprender procesos completamente en solución, en fase vapor, o bien una combinación de ambos.

➤ Procesos en solución

La síntesis de los cristales de perovskita a partir de procesos en solución resultan de gran interés debido a la posibilidad que ofrecen de obtener materiales con un elevado grado de cristalinidad a partir de metodologías simples y de bajo costo, como así también la posibilidad de ser escalables para la producción industrial. Tales procesos pueden proceder en uno o dos pasos, con el posterior tratamiento térmico para evaporar el solvente y favorecer la formación de los cristales.

Con respecto a la metodología en un único paso, la película es formada a partir del spin-coating de una solución conteniendo ambos precursores en una relación estequiométrica determinada (MAX y PbX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), disueltos en un solvente polar aprótico, tal como N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido ó γ -butirolactona,¹⁷ tal como se muestra esquemáticamente en la **Figura 16**.

El método del “anti-solvente” constituye una sub-clase de los métodos en solución en un único paso, el cual consiste en la adición de un solvente tal como clorobenceno, tolueno o éter etílico al sustrato mientras se encuentra girando en el spin-coater.^{128,129} El agregado de dicho solvente, en el cual la perovskita es insoluble, facilita el proceso de cristalización obteniéndose películas con una morfología adecuada. De hecho, al presente, las mejores películas de perovskita son obtenidas mediante el empleo de protocolos basados en la técnica del anti-solvente.⁹²

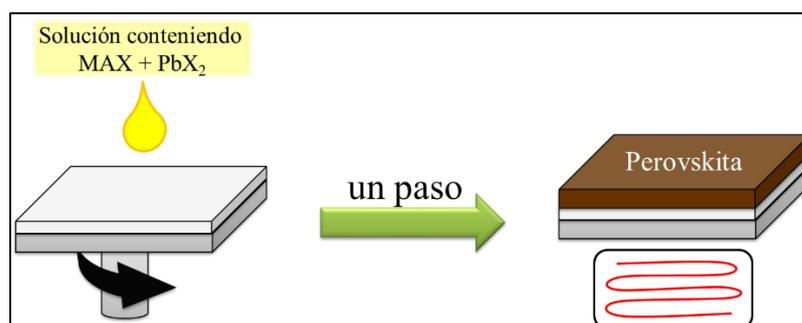


Figura 16. Método de deposición de la película de perovskita en un único paso.

Por otra parte, los procedimientos que contemplan dos pasos, implican el recubrimiento del sustrato con PbI₂ mediante spin-coating seguido del recubrimiento con MAI, ya sea mediante spin-coating (**Figura 17-a**), dip-coating (**Figura 17-b**)¹¹² o deposición en fase vapor¹²⁸ (**Figura 17-c**), con el posterior tratamiento térmico para lograr la formación de los cristales por evaporación del solvente.

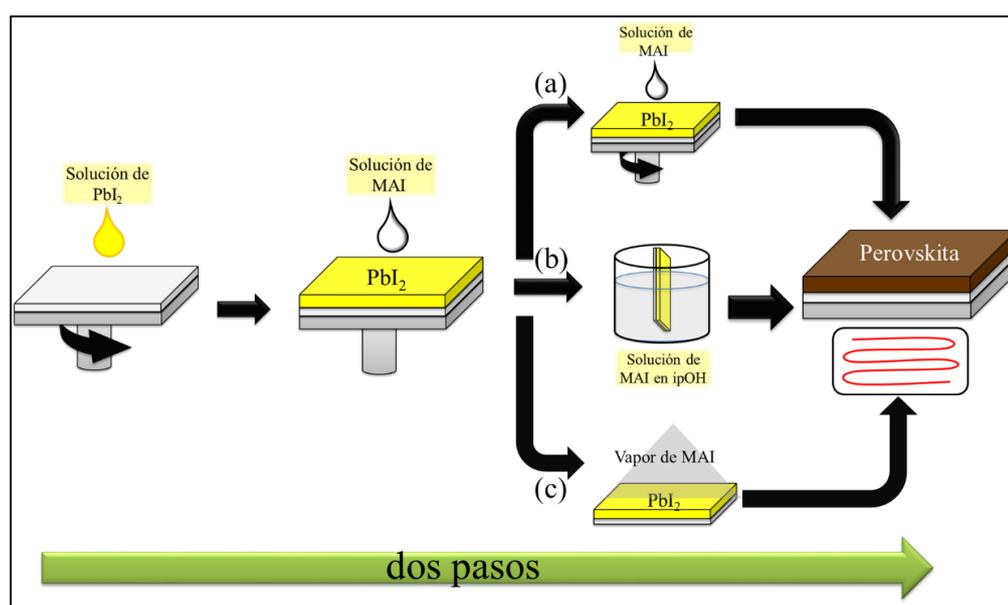


Figura 17. Métodos de deposición de la perovskita en dos pasos.

Si bien la fabricación de las películas de perovskita consta de procesos relativamente simples, es necesario conocer y entender los diversos factores que intervienen durante el proceso de cristalización de dicho material con el propósito de obtener películas de mayor calidad. Los cristales obtenidos y por lo tanto la morfología de las películas resultantes depende del solvente empleado, las condiciones de procesamiento empleadas como así también del tratamiento térmico posterior y la velocidad de evaporación del solvente, y de las propiedades superficiales de la capa sobre la cual se deposita dicho material. De acuerdo a los estudios realizados y reportados, los procesos de deposición en un solo paso permiten un mejor control de la morfología y una mayor reproducibilidad en comparación con aquellos que constan de dos pasos.¹⁷

➤ Deposición en fase vapor

Este método de síntesis para las películas fotoactivas de perovskitas consiste en la evaporación en forma simultánea del precursor de plomo y de la sal orgánica en un recinto a ultra-alto vacío, donde se encuentra el sustrato sobre el cual se desea formar la película (**Figura 18**).¹³⁰

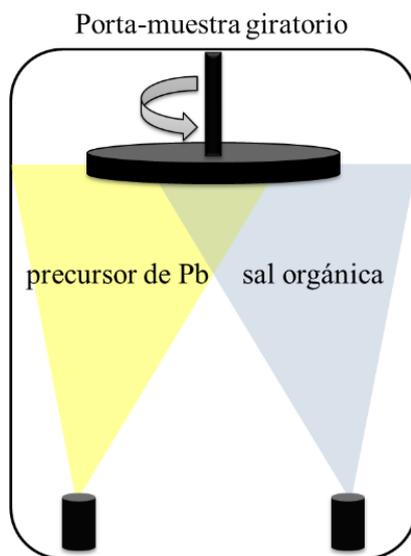


Figura 18. Representación ilustrativa del proceso de co-evaporación del precursor de plomo y de la sal orgánica.

Los cristales de perovskitas obtenidos mediante esta técnica presentan una elevada uniformidad y no poseen huecos o “pin holes”. Por esta razón, con un dispositivo de configuración plana se alcanzó una eficiencia de 15.4% para una perovskita mixta sintetizada a partir de la co-evaporación de MAI y PbCl_2 ,¹³¹ sin embargo, debido a que se requieren condiciones de ultra-alto vacío, lo cual incrementa su costo, y por lo tanto su empleo para la producción industrial no es factible.¹⁷

1.5.4.- Arquitecturas de dispositivo

El rápido desarrollo de este tipo de dispositivos fotovoltaicos se atribuye no sólo a las excelentes propiedades optoelectrónicas y a la gran versatilidad química que presentan tales perovskitas, sino también a la existencia previa de un gran número de investigaciones previas, tanto en los materiales empleados como en la arquitectura de los dispositivos, llevadas a cabo en celdas solares sensibilizadas espectralmente (DSSCs) y en las celdas solares orgánicas (OSCs).¹¹⁷ Si bien existe en la literatura una gran variedad de celdas solares basadas en perovskita, con diferentes arquitecturas de celdas y composición, empleando tanto materiales orgánicos como inorgánicos, o una combinación de ambos como contactos selectivos, es posible distinguir dos tipos básicos de arquitecturas diferentes: Mesoscópica y Plana, ya sea en una configuración regular (“n-i-p”) o invertida (“p-i-n”) según opere el electrodo transparente como cátodo o ánodo respectivamente.

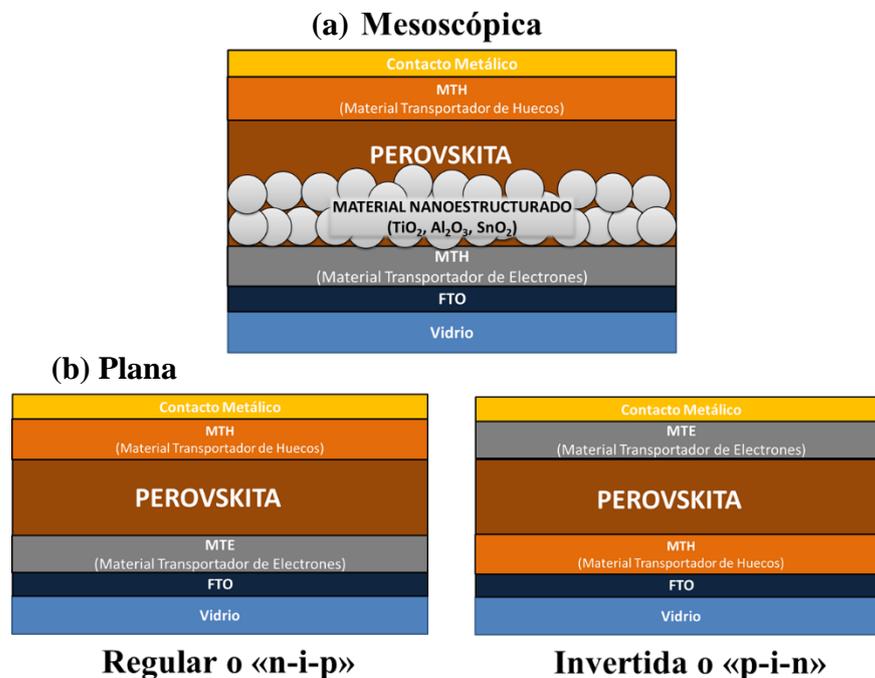


Figura 19. Representación esquemática de las arquitecturas de PSSCs.

➤ Arquitectura Mesoscópica

Como puede verse en la **Figura 19-a**, la arquitectura mesoscópica consiste en la deposición de la película de perovskita sobre un óxido metálico semiconductor nanoestructurado, depositado a su vez sobre una capa compacta del mismo óxido actuando contacto selectivo a electrones. El TiO₂ es el óxido mayormente utilizado, sin embargo se encuentran trabajos en donde se reporta la utilización de ZnO y SnO₂.^{24,132} En este caso, el funcionamiento del dispositivo se basa en el mecanismo de sensibilización espectral, dado que los portadores de cargas fotogenerados son

inyectados en la banda de conducción del óxido. Sin embargo, debido al carácter ambipolar de la perovskita, para la capa nanoestructurada pueden emplearse óxidos metálicos aislantes tales como el Al_2O_3 y ZrO_2 depositados sobre una capa compacta de TiO_2 . Este tipo de arquitectura se denomina comúnmente meso-superestructurada. El empleo de tales estructuras nanoporosas de óxidos metálicos inertes facilita la cristalización de la perovskita, actuando como un soporte nanoporoso que permite la deposición de una mayor cantidad de material, lo que normalmente se dice que actúa como “*scaffold*”²⁵, es decir una estructura de andamiaje o de sostén para el material fotoactivo sin transferencia electrónica.

La estructura mesoscópica es la mayormente utilizada y estudiada, más específicamente aquella que emplea TiO_2 nanoestructurado, y con la que se ha alcanzado hasta el presente la mayor eficiencia de fotoconversión.^{129,133} Sin embargo, el empleo de tales óxidos metálicos nanoestructurados requiere de elevadas temperaturas de sinterización para maximizar sus propiedades de transporte de cargas,^{134,135} encareciendo no solo el costo de fabricación de los dispositivos sino también imposibilitando su empleo en dispositivos flexibles.

➤ *Arquitectura Plana*

Nuevamente, debido al carácter semiconductor de la perovskita, otra arquitectura de celda posible es la plana, ya sea regular o invertida (**Figura 19-b**). En ésta la perovskita se encuentra intercalada entre un material selectivo a electrones y uno a huecos, ya sean éstos de naturaleza orgánica, tales como compuestos poliméricos o de molécula pequeña, o inorgánica tales como óxidos metálicos preparados a bajas temperaturas.¹³⁶⁻¹⁴¹

Para el correcto funcionamiento de este tipo de dispositivos es necesario que la película de perovskita sea uniforme y sin huecos entre los cristales de la misma, razón por la cual deben ser optimizadas las condiciones de generación de la película, principalmente cuando se lleva a cabo mediante procesos en solución, ya que no sólo dependerá de los factores intrínsecos de formación sino también de la hidrofiliidad de la superficie sobre la cual se depositará.

1.5.5.- Contactos selectivos

Los contactos selectivos son utilizados en este tipo de tecnologías para extraer cargas selectivamente. El material transportador de electrones (MTE) es quien se encarga de la extracción de los electrones y el material transportador de huecos (HTM) de los huecos.

Debido al carácter semiconductor de las perovskitas, en los dispositivos basados en dichos materiales en principio sería posible prescindir de los contactos selectivos, lo cual simplificaría considerablemente su producción disminuyendo su costo y el tiempo de fabricación. No obstante,

el empleo de tales contactos no sólo permite la colección selectiva de cargas sino que también es posible optimizar la performance de la celda mediante un correcto alineamiento de los niveles energéticos de éstos con la perovskita mediante el diseño de nuevos materiales y la optimización del contacto en la interface perovskita/contacto selectivo.¹⁴²⁻¹⁴⁴

Con respecto a los materiales transportadores de electrones, como se mencionó previamente, los óxidos metálicos han sido ampliamente utilizados e investigados. Sin embargo, otro inconveniente que resulta del empleo de tales materiales es la elevada densidad de estados de trampas electrónicas que presentan por debajo de la banda de conducción. La presencia de dichas trampas ocasiona la acumulación de cargas en la interface entre dicho material y la perovskita, dificultando el transporte de éstas e incrementando los procesos de recombinación en la interface, limitando así el máximo voltaje que puede alcanzarse con el dispositivo. Además, dichos dispositivos exhiben histéresis,¹⁴⁵ es decir, sus curvas J-V y por lo tanto sus parámetros fotovoltaicos dependen de las condiciones en la cual se determinan, tales como la dirección y la velocidad de barrido. Si bien los factores que ocasionan dicho fenómeno aún no han sido completamente develados, entre las posibles causas se encuentran la acumulación de cargas en la interface en conjunto con el transporte iónico en la perovskita y sus propiedades ferroelécticas.¹⁴⁶

En este sentido están recibiendo especial atención los transportadores de electrones orgánicos moleculares y poliméricos.¹⁴⁷⁻¹⁵⁰ Más específicamente los fullerenos y sus derivados son ampliamente utilizados como material transportador de electrones debido a sus excelentes propiedades electrónicas y al adecuado alineamiento de sus niveles energéticos con la perovskita, además de las bajas temperaturas requeridas para su procesamiento.¹⁵¹⁻¹⁵⁵

Por otra parte, en cuanto a los materiales transportadores de huecos, el Spiro-OMeTAD es el que mayormente se utiliza. Este compuesto de naturaleza orgánica exhibe una baja movilidad de cargas, motivo por el cual se lo utiliza dopado con LiTFSI¹⁵⁶ o con complejos de cobalto.¹⁵⁷ Sin embargo, la síntesis y el proceso de purificación de dicho material requiere de múltiples pasos, encareciendo su producción y dificultando así su fabricación a gran escala. Por tal motivo, una gran cantidad de materiales orgánicos, ya sean poliméricos o moleculares, están siendo investigados como alternativa al Spiro-OMeTAD.¹²⁷ Entre ellos, pueden destacarse el P3HT¹⁵⁸ y PEDOT,^{159,160} como así también compuestos conteniendo trifenilaminas^{161,162} y ftalocianinas.^{163,164} También han sido investigados compuestos de naturaleza inorgánica como material selectivo a huecos, tales como CuI,¹⁶⁵ CuSCN¹⁶⁶ y NiO.^{167,168} En general, los transportadores de huecos inorgánicos exhiben mayor conductividad que los orgánicos, sin embargo la performance de tales dispositivos aún sigue siendo menor que la correspondiente a los dispositivos que emplean Spiro-OMeTAD.¹²⁷

1.5.6.- Estado del arte de las celdas solares basadas en Perovskita

A pesar de los grandes avances logrados y la gran cantidad de trabajos de investigación realizados en materia de los dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas, aún hay ciertos aspectos relacionados al funcionamiento de tales dispositivos que no han sido develados por completo. Por otra parte, si bien se lograron alcanzar valores de eficiencia por encima del 20%, lo cual en conjunto con su bajo costo de producción le permitirían competir con los dispositivos de fotoconversión que existen en el mercado, aún la baja estabilidad de éstos dispositivos basados en perovskitas obstaculizan su producción industrial para comercialización.¹⁶⁹ Tales dispositivos se degradan cuando son expuestos a factores ambientales tales como la humedad, la radiación UV, la temperatura, como así también por factores internos tales como la degradación de la perovskita por la presencia de interfaces reactivas entre ésta y los contactos selectivos¹⁷⁰⁻¹⁷² y los contactos metálicos.¹⁷³

Debido a la inestabilidad química que presentan las perovskitas en sí, más específicamente la de ioduro de plomo-metilamonio (MAPbI₃), nuevas formulaciones como así también diferentes métodos de síntesis están siendo ampliamente investigados. Se ha encontrado que el agregado de bromo mejora estabilidad de las perovskitas,⁹⁷ y más recientemente se obtuvieron perovskitas estables mediante el reemplazo de del catión orgánico por cesio.^{174,175} También se han buscado estrategias para proteger a la perovskita, un ejemplo lo constituye la incorporación de ésta en una matriz polimérica hidrofílica que absorba la humedad, evitando así el contacto de ésta con el agua.¹⁷⁶

Por otra parte, debido a la inestabilidad de los dispositivos debido a la presencia de interfaces reactivas, la mayoría de los trabajos de investigación se están focalizando en el estudio de los procesos que ocurren en las interfaces de la perovskita con los contactos, como así también a aquellos que ocurren en el seno de los materiales constituyentes, con el fin de lograr un mayor entendimiento de los fenómenos que tienen lugar y poder así abordar los diferentes inconvenientes que presentan estos dispositivos, mediante el mejoramiento o el diseño de nuevos materiales como así también de nuevas arquitecturas de celdas.

Un ejemplo clave lo constituye el TiO₂, el cual ha sido ampliamente utilizado como transportador de electrones en este tipo de dispositivo desde el primer reporte de la utilización de la perovskita como sensibilizador en una DSSCs.¹⁰⁹ Más aún, la celda solar basada en perovskita desarrollada por el Instituto de Investigación Coreano de Tecnología Química (KRITC) con la cual se ha alcanzado la mayor eficiencia hasta el presente, emplea TiO₂ nanoestructurado.⁶ Sin embargo su utilización reviste de una serie de desventajas, tal como su efecto catalítico ocasionando la

degradación del material fotoactivo, como así también su elevada temperatura de procesamiento, lo cual no sólo incrementa su costo de fabricación sino que además imposibilita su empleo en dispositivos sobre sustratos flexibles.¹⁶⁹ Por ello, dentro de este marco están recibiendo especial atención los materiales orgánicos, los cuales no sólo presentan la versatilidad de su síntesis química, permitiendo la obtención de materiales con las propiedades deseadas, sino también que pueden ser procesados mediante procesos en solución y sin la necesidad de temperaturas elevadas. En lo que respecta a los contactos selectivos a electrones, el fullereno y sus derivados,^{153-155, 175} como así también los perilenos,¹⁷⁹ están siendo ampliamente utilizados e investigados debido a sus excelentes propiedades como aceptor electrónico.

Capítulo II. OBJETIVOS

2.1.- OBJETIVOS GENERALES

El objetivo de la presente tesis doctoral consiste en el desarrollo y la caracterización de diferentes sistemas constituidos por estructuras orgánicas poliméricas generadas electroquímicamente, evaluándose su potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos mediante estudios de fotovoltaje superficial.

Otro de los objetivos contempla la construcción y caracterización de dispositivos fotovoltaicos conteniendo perovskitas híbridas orgánica-inorgánica como material fotoactivo, realizando un estudio sistemático de la influencia de la composición y la arquitectura de tales dispositivos en su funcionamiento, como así también la utilización de un polímero orgánico generado electroquímicamente como contacto selectivo en tales dispositivos, con la finalidad de integrar la técnica de electropolimerización como alternativa viable y de bajo costo en la construcción de este tipo de dispositivos fotovoltaicos.

2.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1.- Generación electroquímica de estructuras poliméricas con potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos

Los sistemas utilizados en dispositivos optoelectrónicos constituidos por materiales orgánicos y/o polímeros conductores deben ser capaces de formar estados de separación de cargas cuando son iluminados, como así también poseer buena capacidad de transporte de cargas. Las fases donoras-aceptoras que forman estos dispositivos son normalmente depositadas por técnicas de alto vacío, las cuales encarecen el proceso de fabricación, o desde soluciones conteniendo la mezcla de las partes constituyentes, dando lugar a estructuras amorfas, poco direccionadas para el transporte de cargas. En el presente trabajo de tesis se utiliza la electropolimerización como técnica para la generación de diferentes arreglos de doble capa constituidos por un material donador de electrones y otro aceptor. Sobre los diferentes arreglos se realizaron estudios de fotovoltaje superficial para evaluar su capacidad para generar estados de separación de cargas fotoinducidos, y de este modo evaluar su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Para la construcción de las bicapas se utilizaron porfirinas y C_{60} , los cuales fueron funcionalizados con grupos susceptibles de electropolimerizar. La elección de tales compuestos orgánicos se debe a sus características

distintivas para su aplicación como material fotoactivo en dispositivos de conversión de energía solar, tales como su gran estabilidad química y sus propiedades ópticas y eléctricas.¹⁸⁰ Además pueden ser fácilmente modificados químicamente, permitiendo modular de este modo sus propiedades mediante la incorporación de diferentes funcionalidades. Por lo tanto, los objetivos específicos son:

- Diseñar las moléculas orgánicas derivadas de porfirinas y C_{60} conteniendo grupos funcionales capaces de polimerizar electroquímicamente, tales como como el carbazol y la trifenilamina, Las estructuras moleculares de tales precursores monoméricos se muestran en la **Figura 20** y **Figura 21** respectivamente.

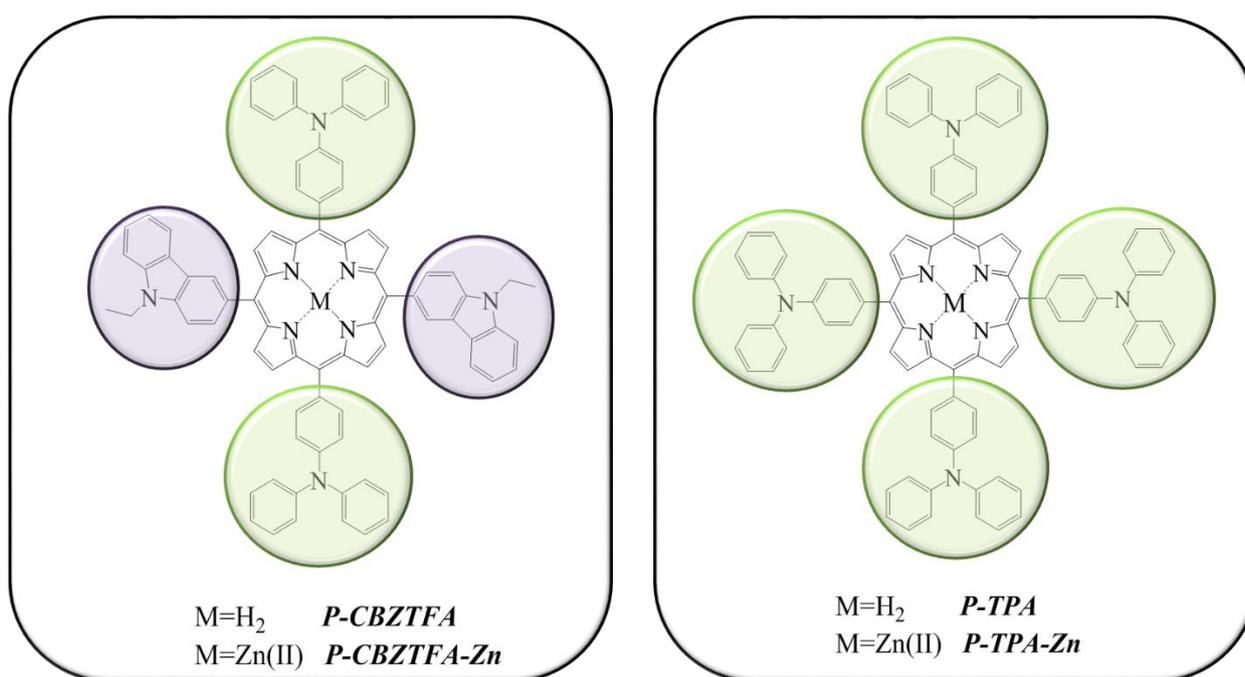


Figura 20. Estructuras moleculares de las porfirinas meso-sustituídas con los grupos electropolimerizables trifenilamina (*TPA*) y carbazol (*CBZ*).

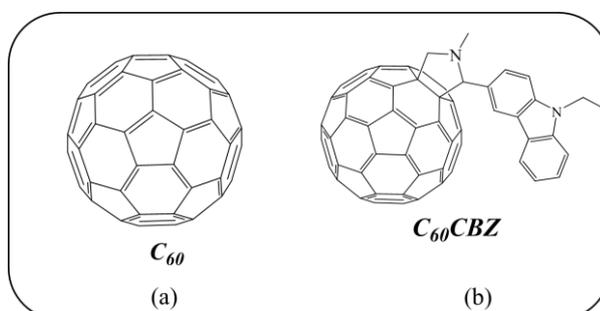


Figura 21. Estructura molecular de (a) C_{60} , y (b) su derivado funcionalizado con el grupo electropolimerizable carbazol (*CBZ*).

- Generar electroquímicamente estructuras poliméricas a partir de los monómeros correspondientes, y realizar la caracterización electroquímica, espectroscópica y espectroelectroquímica para dilucidar la estructura resultante para cada polímero electrosintetizado, como así también evaluar su capacidad para dar lugar a estados de separación de cargas fotoinducidos.
- Generar electroquímicamente diferentes arreglos de bicapas poliméricas fotoactivas empleando las porfirinas y los derivados de fullereno mencionados anteriormente como donador y aceptor de los portadores de cargas negativos respectivamente.
- Realizar la caracterización espectroscópica y electroquímica de tales sistemas generados con el fin de conocer no sólo sus características sino también el mecanismo por el cual ocurre la formación de tales arreglos.
- Realizar estudios de fotovoltaje superficial, tanto en estado estacionario como resuelto en el tiempo, con el propósito de evaluar su capacidad para dar lugar a estados de separación de cargas bajo iluminación y por lo tanto su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Por otra parte, anteriormente se expuso que la morfología de las películas fotoactivas es un factor que influye considerablemente en la performance del dispositivo, principalmente en aquellos dispositivos de heterounión dispersa la cual consiste de una mezcla entre el material donador y el aceptor con una separación de fases a escala nanométrica en una red tri-dimensional interpenetrada. Dicha nano-morfología resulta difícil de controlar en cuanto a la separación de fases entre el material donador y el aceptor, dependiendo de diversos factores tales como los solventes utilizados y la solubilidad del material donador y aceptor en éstos, como así también de la velocidad de evaporación y el tratamiento térmico que se realice.⁵⁹ Para independizarse del efecto de la morfología de la heterounión donador-aceptor a nivel nanométrico, se propuso la formación de una película en donde el donador y el aceptor se encuentren unidos covalentemente, la cual consta de una heterounión a nivel molecular, y es lo que se denomina polímeros “cable-doble”

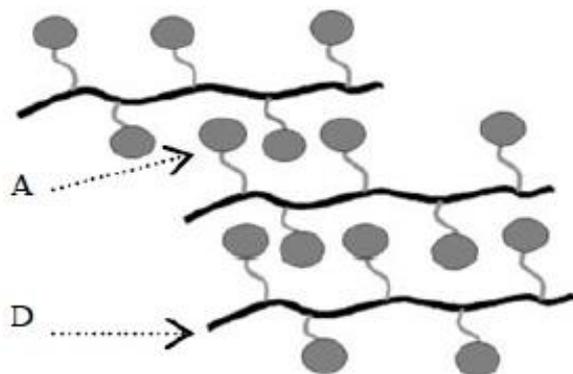


Figura 22. Representación esquemática de un polímero “cable-doble”, donde “D” es el donador de electrones y “A” el aceptor.

Como se muestra en la **Figura 22**, en este tipo de materiales el grupo aceptor de electrones se encuentra unido covalentemente a la cadena polimérica donadora, lo cual previene el problema característico de segregación de fases entre el material donador y el aceptor que lleva a la reducción de la eficiencia de los dispositivos de celdas de heterounión masiva. Por lo tanto, en base a lo expuesto se generaron electroquímicamente películas poliméricas tipo doble-cable utilizando como precursor monomérico una diada *porfirina-C₆₀*. Por lo tanto, los objetivos específicos en este caso fueron:

- Diseñar una molécula conteniendo la unidad donadora y la aceptoras enlazadas covalentemente, utilizando una porfirina como donadora y *C₆₀* como aceptor de electrones.

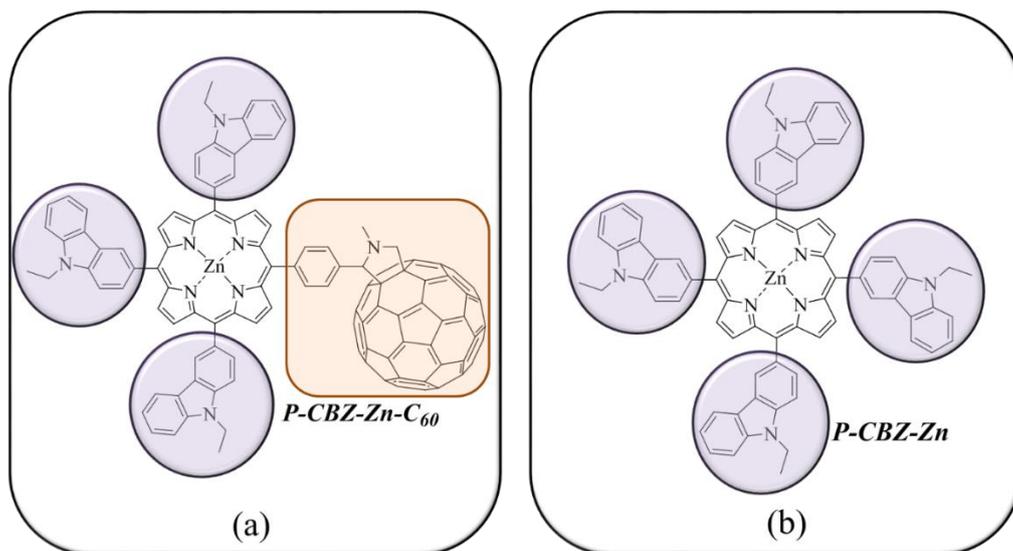


Figura 23. Estructuras moleculares de la diada *P-CBZ-Zn-C₆₀* y su porfirina homóloga *P-CBZ-Zn*.

Tal como puede apreciarse en la **Figura 23** el macrociclo contiene en tres de sus posiciones meso grupos carbazol mientras que en la restante se encuentra unido el C_{60} .

- Caracterizar electroquímica y espectroscópicamente la diada $P\text{-CBZ-Zn-C}_{60}$ y su porfirina homóloga sin C_{60} .
- Generar electroquímicamente las películas poliméricas de $P\text{-CBZ-Zn-C}_{60}$ y $P\text{-CBZ-Zn}$ y realizar estudios electroquímicos y espectro-electroquímicos con el propósito de develar el mecanismo por el cual ocurre la formación de tales polímeros.
- Realizar medidas de fotovoltaje superficial, tanto en estado estacionario como resuelto en el tiempo con el fin de evaluar su capacidad para dar lugar a estados de separación de cargas bajo iluminación y por lo tanto su potencial empleo en dispositivos optoelectrónicos.

2.2.2.- Desarrollo y estudio de Celdas Solares basadas en Perovskitas

Las celdas solares basadas en Perovskita, como se ha mencionado con anterioridad, han revolucionado el campo de desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas en un período de tiempo muy corto, debido a que poseen importantes cualidades que hacen de ellas una alternativa promisorio frente a los dispositivos fotovoltaicos comerciales, los cuales, entre sus desventajas se puede mencionar el alto costo de producción que representan. No obstante, debido a que se trata de una tecnología relativamente joven, aún es escaso el conocimiento acerca de los mecanismos físicos que rigen su funcionamiento, como así también los factores que determinan su estabilidad y performance, lo cual imposibilita su producción a escala industrial para su comercialización. Si bien un gran número de investigaciones condujeron a un incremento de la eficiencia de los dispositivos basados en perovskita, aún continúa siendo escaso el conocimiento en cuanto al principio físico que rige el funcionamiento de tales dispositivos y aún hay ciertos fenómenos cuyo origen no ha sido completamente revelado. Por ello, durante el desarrollo del trabajo de tesis doctoral se llevó a cabo un estudio sistemático de la influencia de la composición en halogenuros de la perovskita como así también de la arquitectura de los dispositivos tanto en su performance fotovoltaica como en la estabilidad de éstos. Como se mencionó previamente, uno de los procesos que tienen lugar durante el funcionamiento de un dispositivo de conversión de energía solar y que influye en forma negativa, es la recombinación de los portadores de cargas ya sea en la interface de los contactos selectivos con la perovskita o en el seno mismo de la perovskita. Por ello, mediante el empleo de la técnica de espectroscopía de impedancia, se determinó la resistencia de

recombinación para cada uno de los dispositivos bajo estudio, determinando la influencia de la composición y la arquitectura de los dispositivos sobre los procesos de recombinación. Por tal motivo, los objetivos fueron:

- Construir una serie de dispositivos conteniendo perovskitas con diferentes proporciones de los halógenos bromo e yodo, sintetizadas mediante un proceso en solución empleando dos tipos de solución precursora reportadas previamente en la literatura. Tales soluciones difieren en la sal de plomo utilizada, en el solvente empleado y en la relación estequiométrica entre el haluro de metilamonio y el haluro de plomo. Tales perovskitas serán depositadas sobre sustratos nanoestructurados de TiO_2 y Al_2O_3 .
- Realizar un estudio de la influencia de la composición de halógenos y de la arquitectura de los dispositivos sobre las características ópticas y fotovoltaicas de tales dispositivos, como así también sobre el proceso de recombinación de cargas mediante espectroscopía de impedancia.
- Evaluar la estabilidad en el tiempo de una serie de dispositivos en función del contenido de bromo y de la solución precursora empleada para la deposición de la perovskita sobre TiO_2 nanoestructurado.

Por otra parte, la utilización de los óxidos metálicos como contactos selectivos a electrones, particularmente el TiO_2 el cual ha sido ampliamente utilizado y estudiado, presenta ciertas desventajas tales como sus elevadas temperaturas de procesamiento y su efecto fotocatalítico ocasionando de degradación de la película fotoactiva y por lo tanto la inestabilidad de los dispositivos. Por lo tanto, se llevó a cabo el reemplazo de la capa compacta y nanoestructurada de TiO_2 por una capa polimérica conteniendo unidades de C_{60} . La elección del fullereno en este caso como contacto selectivo a electrones se debe a sus excelentes propiedades como aceptor electrónico. Dicha película se depositó electroquímicamente sobre los electrodos FTO, sobre la cual posteriormente se depositó la perovskita y por último el contacto selectivo a huecos y el contacto metálico. Luego se realizó la caracterización óptica, microscópica y fotovoltaica de dichos dispositivos.

Por lo tanto, en este caso los objetivos fueron:

- Generar electroquímicamente películas de diferentes espesores mediante el número de ciclos de voltametría cíclica, y caracterizarlas mediante espectroscopía UV-Visible. El monómero utilizado consta de C_{60} unido a un grupo electropolimerizable, tal como lo es el *EDOT*, y su estructura molecular se muestra en la **Figura 24**.

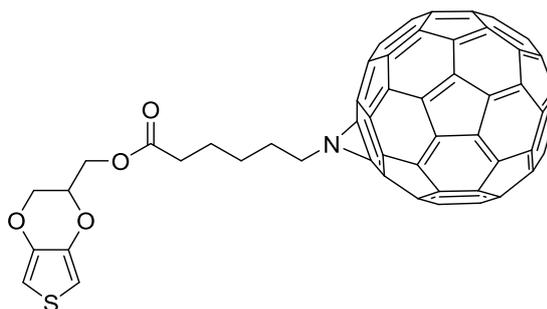


Figura 24. Estructura molecular de *EDOT-C₆₀*

- Contruir dispositivos basados en perovskitas de ioduro de plomo-metilamonio en donde se reemplace totalmente la capa compacta y nanoestructurada del óxido metálico por un electropolímero derivado de *C₆₀*.
- Construir los dispositivos fotovoltaicos depositando la perovskita sobre dicha película a partir de una solución precursora.
- Estudiar las características espectroscópicas y fotovoltaicas del dispositivo construido.

La síntesis de las moléculas orgánicas empleadas como precursores monoméricos fue llevada a cabo por el grupo de Síntesis Orgánica del Dpto. de Química de la UNRC dirigido por el Dr. Edgardo Durantini

Capítulo 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1.- SEMICONDUCTORES

3.1.1.- CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN SÓLIDOS

De acuerdo a la capacidad para transportar la corriente eléctrica, los materiales pueden clasificarse en conductores, semiconductores o aislantes.

Las propiedades eléctricas de los materiales están determinadas por su estructura electrónica, por lo tanto es necesario conocer acerca de la física de los enlaces químicos presentes que dan lugar a la formación de dicho material. Para visualizar la formación de tales uniones, consideremos una situación hipotética en la cual dos átomos aislados se encuentran a una distancia tal que no existe interacción entre ambos, y asumamos además que cada uno de estos átomos posee un electrón. En esta situación, los electrones experimentan sólo la fuerza debida al campo eléctrico generado por la carga positiva del núcleo, y por lo tanto su energía será solo debida a esta interacción y poseerá un valor específico. Supongamos ahora que tales átomos que se encontraban inicialmente aislados uno del otro, se aproximan de modo tal que interaccionan y forman un enlace, experimentando ahora cada electrón no sólo la fuerza de atracción con su núcleo sino también con el núcleo del átomo vecino y una fuerza de repulsión con el electrón de dicho átomo. Como resultado de esta interacción, la energía de los electrones en ambos átomos no es la misma que la que poseía cuando cada uno de ellos se encontraba en el átomo aislado, de modo que se encuentran en un nuevo nivel de energía. Producto de la interacción surge un desdoblamiento de los niveles de energía de los electrones, donde uno de tales niveles se encuentra a menor energía que la correspondiente a la del electrón en el átomo aislado, mientras que el otro se sitúa a mayor energía. En términos cuánticos puede decirse que los orbitales atómicos de ambos electrones se han combinado dando lugar a dos nuevos orbitales, uno de enlace y otro de anti-enlace, como puede apreciarse en la **Figura 25-a**.

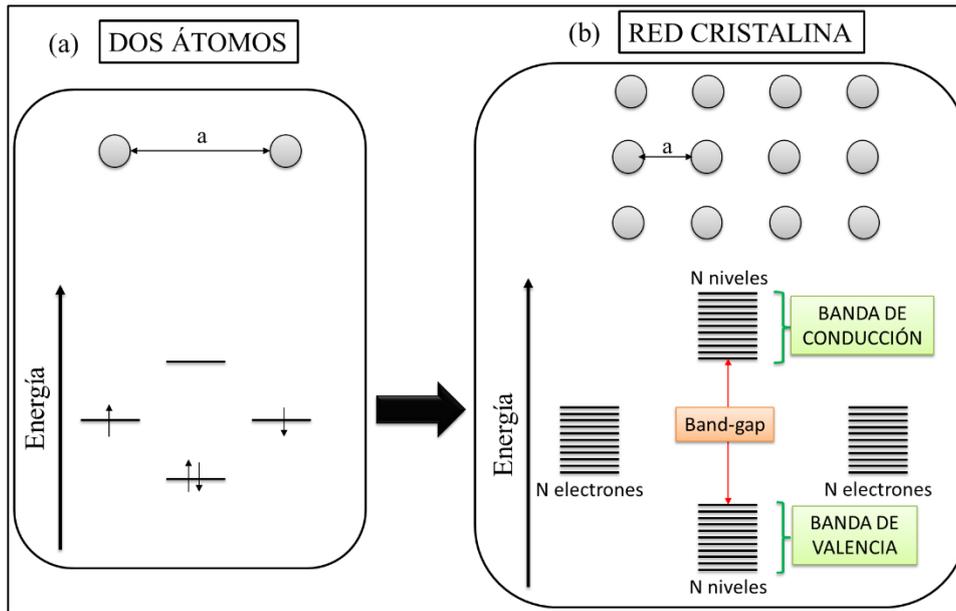


Figura 25. Representación esquemática simplificada de la generación de la banda de conducción y de valencia mediante la formación de enlaces químicos por solapamiento de los orbitales atómicos.

De la interacción de dos átomos conteniendo cada uno un electrón, hemos visto la generación de dos niveles de energía. Extendiendo este resultado para la interacción entre N electrones de N átomos se generarán entonces $2N$ niveles de energía, donde N niveles poseerán una energía menor a la de los electrones en los átomos aislados mientras que los restantes N niveles se encontrarán a mayor energía respectivamente (**Figura 25-b**). Debido a la gran proximidad entre estos niveles energéticos se los denomina comúnmente como “banda”. En otras palabras, cuando se forma un compuesto, los electrones de los átomos individuales interactúan unos con otros, y el resultado neto de tal interacción en conjunto es la formación de dos bandas de energía, donde la de menor energía se denomina “Banda de Valencia” mientras que la de mayor energía “Banda de Conducción”. La diferencia de energía entre ambas es lo que se denomina comúnmente como “energía de band-gap”, y su magnitud permite clasificar los materiales como aislantes o semiconductores, como se muestra en la **Figura 26**. En un material conductor o metálico las bandas se encuentran superpuestas, mientras que en los otros dos casos se encuentran separadas por un gap de energía, cuya magnitud es < 3 eV para materiales semiconductores y > 3 eV para los aislantes. Haciendo uso de conceptos de la química cuántica es posible obtener la estructura de bandas de un sólido cristalino mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger aproximada a un problema de un electrón.

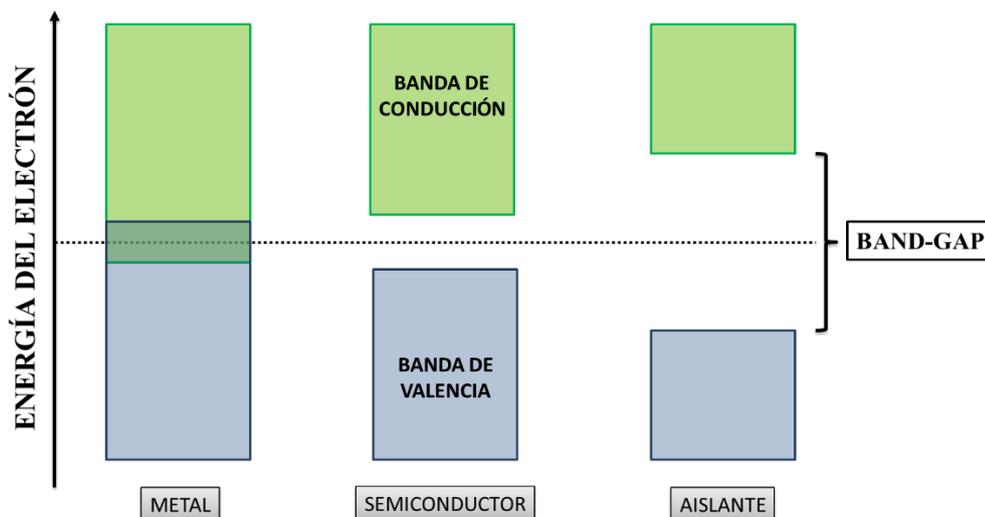


Figura 26. Representación ilustrativa de las bandas de conducción y de valencia para un material conductor, un semiconductor y un aislante.

3.1.1.1.- Modelo de gas de electrones libres en una dirección

Este modelo permite determinar los niveles de energía en un metal mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger para un electrón libre. En este caso, de la resolución de dicha ecuación se obtiene la siguiente expresión para la energía de un electrón libre:

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (1)$$

Donde p es el momento del electrón libre. De acuerdo a la dualidad onda-partícula, el momento p está relacionado con la longitud de onda mediante la ecuación de De Broglie:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2)$$

Donde λ es la longitud de onda asociada al electrón, y ésta puede ser expresada en términos del número de onda k , relacionada con λ mediante la siguiente expresión:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3)$$

Despejando λ de la ec. (3) y reemplazando en la ec. de De Broglie se obtiene la siguiente expresión:

$$p = \frac{kh}{2\pi} \quad (4)$$

En la cual puede apreciarse la proporcionalidad entre el vector de onda k y el momento del electrón. Reemplazando esta expresión en la de la energía cinética del electrón, se tiene:

$$E_c = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad (5)$$

En la **Figura 27** se muestra la relación parabólica entre la energía y el vector de onda k .

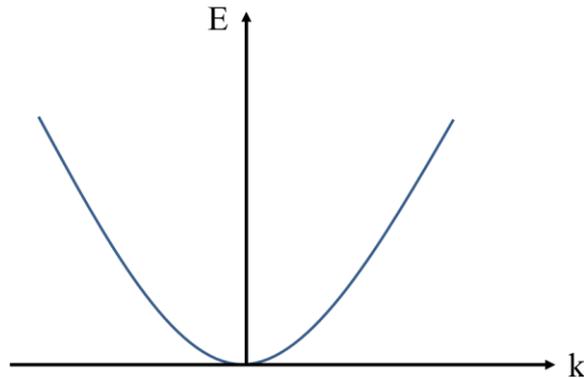


Figura 27. Dependencia parabólica de la energía de un electrón libre vs el vector onda.

Si se restringe el intervalo de libertad de la partícula en una caja a un tratamiento mecánico cuántico, da como resultado que no todos los valores de energía están permitidos. El vector de onda correspondiente está dado ahora por:

$$k = \frac{\pi n}{L} \quad (6)$$

en la cual L es la longitud de la caja y n es un número entero distinto de cero. Reemplazando la ecuación (6) en la expresión (5) se obtiene:

$$E_c = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (7)$$

La relación entre la energía y el vector de onda es parabólica pero la energía del electrón puede tomar solo ciertos valores. Sin embargo el rango de los valores permitidos de k es inversamente proporcional al valor de L , de modo que el rango de valores de energía es muy chico para un metal de tamaño razonable, por lo tanto la dependencia de E - k continua siendo quasi-continuo.

3.1.1.2.- Modelo de gas de electrones libres en un potencial periódico

Por otra parte, en el caso de semiconductores o aislantes prácticamente no existen electrones libres, ya que los electrones en un cristal se mueven en un campo de energía potencial variable, y por lo tanto el momento del electrón se verá influenciado. Para visualizar este hecho, consideremos

la **Figura 28**. En ella puede apreciarse que mientras un electrón se mueve de un átomo a otro, su energía potencial varía de forma periódica debido a la simetría del cristal.

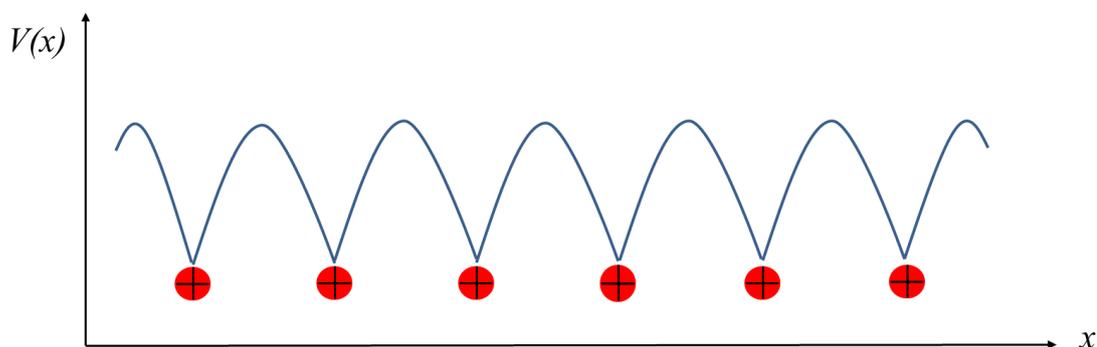


Figura 28. Representación ilustrativa de la variación de la energía potencial del electrón con la posición en la red cristalina.

Al resolver la ecuación de Schrödinger debe contemplarse dicha variación de la energía potencial del electrón mientras se encuentra desplazándose por la red cristalina. Este problema fue tenido en cuenta por el teorema de Bloch¹⁸¹ el cual establece que el perfil de energía potencial $V(\mathbf{r})$ es periódico con la periodicidad de la red. Por lo tanto, la función de onda solución a la ecuación de Schrödinger es:

$$\psi_k(r) = e^{ikr} U_n(kr) \quad (8)$$

donde $U_n(kr)$ es periódico en r con la periodicidad de red y n es el índice de banda. La solución de la ecuación de Schrödinger da como resultado dos bandas de energía separadas por una zona prohibida de energía, como se muestra en la **Figura 29**. En la ecuación (7) derivada para una partícula en una caja se debe reemplazar la masa por la masa efectiva. Obteniéndose ahora:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m^*} k^2 \quad (9)$$

en la cual m^* es la masa efectiva.

Como se mencionó anteriormente, en todos los semiconductores, hay una zona prohibida en la cual no pueden existir estados energéticos, y las bandas de energía, es decir la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) sólo están permitidas por encima y por debajo de esta zona prohibida, respectivamente.

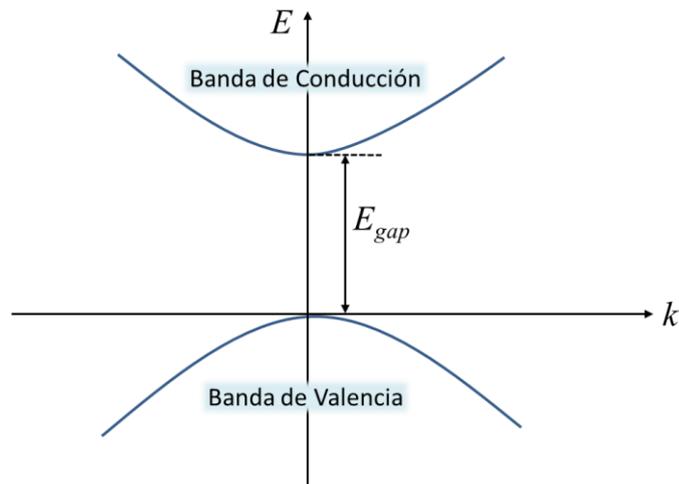


Figura 29. Diagrama de energía vs vector de onda de un semiconductor.

3.1.1.3.- Semiconductores de band-gap “Directo” e “Indirecto”

De acuerdo a su band-gap, un semiconductor puede ser “Directo” o “Indirecto”. En un diagrama de bandas, el estado de mínima energía en la banda de conducción y el de máxima energía en la banda de valencia están caracterizados por el vector momento k del cristal en la zona de Brillouin en el espacio recíproco de la red. Cuando el vector k es el mismo, se dice que el semiconductor es de band-gap directo (**Figura 30-a**), mientras que si es diferente se lo denomina de band-gap indirecto (**Figura 30-b**).

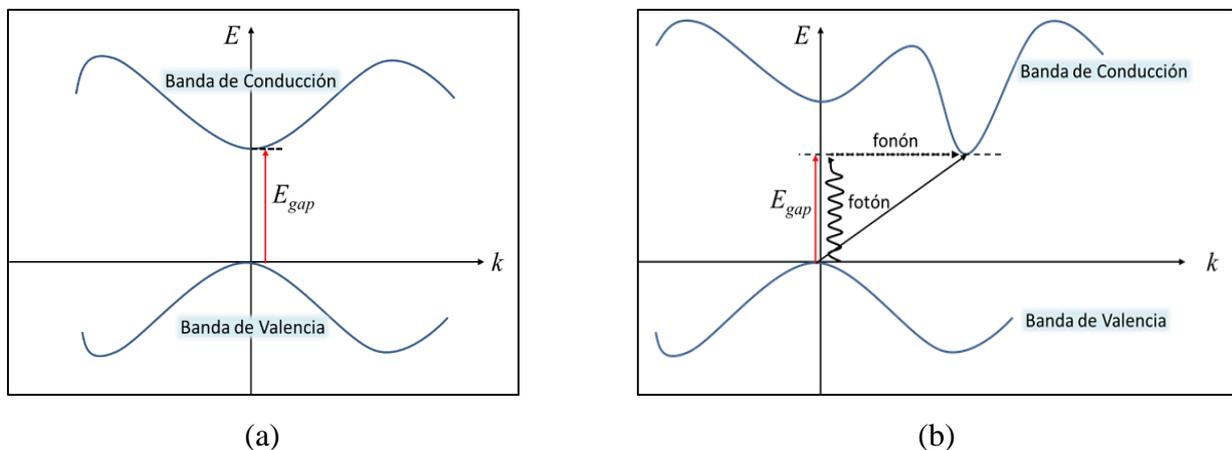


Figura 30. Representación esquemática de un semiconductor de band-gap (a) directo, e (b) indirecto.

Para el caso de un semiconductor de band-gap directo, como el momento del electrón es el mismo tanto en la banda de valencia como en la de conducción, éste puede ser excitado sólo por absorción de luz cuya energía sea igual o mayor a la del gap. Sin embargo, cuando los momentos de la banda de valencia y de conducción no coinciden, el electrón para ser excitado no sólo necesita de la absorción de un fotón sino que además para que la transición ocurra debe ser asistida por la

absorción de un fonón. Esto es lo que sucede en los semiconductores de band-gap indirecto y por lo tanto la promoción del electrón implica un aumento de energía por absorción de luz y un cambio de momento por absorción de un fonón.

Un ejemplo concreto de materiales semiconductores directos son las perovskitas híbridas de halogenuro de plomo-metalamonio. De acuerdo a cálculos teóricos de la estructura de las bandas de energía de la perovskita de ioduro de plomo-metilamonio (MAPbI₃) (en cualquiera de sus estructuras cristalinas) es un semiconductor de band-gap directo, donde el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran en el mismo punto en la zona de Brillouin. Por lo tanto, la absorción de luz por parte del semiconductor y la generación del par hueco-electrón procede sin la asistencia de un fonón, lo cual se traduce en una mayor eficiencia de generación de portadores de cargas.⁹⁵ Tales cálculos se realizaron empleando la Teoría de la Perturbación de muchos cuerpos en la aproximación de GW incluyendo el acoplamiento spin-órbita, la cual es utilizada actualmente para la obtención de la estructura de bandas de semiconductores.¹⁸²⁻¹⁸⁴ Un análisis más detallado de tales bandas revela que la banda de valencia está dominada prácticamente por los estados electrónicos del ión Γ , con pequeñas contribuciones de los estados de anti-enlace de los iones Γ y Pb^{+2} cerca del máximo, mientras que la banda de conducción está prácticamente compuesta por los estados del Pb^{+2} .^{182,185-189} Por otra parte, el catión orgánico no participa electrónicamente en la estructura de las bandas pero gobierna la formación de la estructura cristalina de dicho material, y por lo tanto también ejerce influencia sobre sus propiedades ópticas y electrónicas.

3.1.2.- TIPOS DE SEMICONDUCTORES

Los semiconductores formados a partir de cristales extremadamente puros presentan una baja conductividad debido a la baja concentración de portadores de cargas. Esto puede incrementarse por medio del proceso de “dopado” a dichos materiales, el cual consiste en el agregado ya sea de electrones en la BC o huecos en la BV por medio de la adición de especies donoras o aceptoras de electrones (denominados agentes dopantes) al semiconductor. Este semiconductor dopado se denomina extrínsecos. De acuerdo a si se adicionan especies aceptoras o donoras de electrones, estos semiconductores serán del tipo “n” o del tipo “p” respectivamente. Un caso lo constituye el arsénico (elemento del grupo V) que se comporta como un donador de electrones cuando se lo adiciona a silicio (elemento del grupo IV). Por otra parte, cuando se adiciona boro al silicio (elemento del grupo III), este es un elemento deficiente de electrones y por lo tanto se comportará

como un aceptor de electrones. Luego el silicio dopado se comportará como semiconductores tipo “p” o tipo “n” de acuerdo al tipo de dopante adicionado.

Por otra parte, algunos óxidos como TiO₂, SnO₂ pueden presentar defectos en su red cristalina, debido a desviaciones de la estequiometría. Estas desviaciones pueden dar lugar a la formación de centros dadores o aceptores de electrones (los cuales actuarán como dopantes), convirtiendo al óxido en un semiconductor tipo “p” o “n”.

3.1.2.1.- Densidad de estados y concentración de transportadores

Semiconductores intrínsecos

La densidad de estados energéticos accesibles por unidad de energía que pueden ser ocupados por un electrón en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia está dada por:

$$D_e(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{3/2} (E - E_C)^{1/2} \quad (10)$$

$$D_h(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_h^*)^{3/2} (E_V - E)^{1/2} \quad (11)$$

Donde E_C es el estado de menor energía que es accesible en la banda de conducción y E_V es el estado de mayor energía que es accesible en la banda de valencia, y m_e^* y m_h^* las masas efectivas de los portadores de carga. De acuerdo a la ecuaciones (10) y (11) la densidad de estados por intervalo de energía se incrementa con la raíz cuadrada de la energía.

La distribución Fermi-Dirac ($f_e(E)$), permite calcular la probabilidad de que un electrón ocupe un estado electrónico de energía U , y está dada por:

$$f_e(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/k T]} \quad (12)$$

donde E_F es el nivel de Fermi del semiconductor. (Nivel de Fermi: Nivel de energía donde la probabilidad de que un nivel sea ocupado por un electrón es 1/2.). La probabilidad de que un hueco ocupe un estado electrónico de energía E , será $1 - f_e(E)$.

El número de electrones por unidad de volumen en un intervalo de energía, se obtiene multiplicando la densidad de estados energéticos $D_e(E)$ por la función probabilidad $f_e(E)$. Teniéndose en cuenta que $(E - E_F)/kT \ll 1$, se obtiene:

$$N_e(E) = \left(\frac{4\pi}{h^3}\right) (2m_e^*)^{3/2} (E - E_C)^{1/2} \exp[(E_F - E)/kT] \quad (13)$$

La densidad de electrones que ocupan los niveles de la banda de conducción se obtiene integrando $N_e(E)$ entre la energía de la banda de conducción e infinito, y está dada por la ecuación:

$$n^0 = \int_{E_C}^{\infty} N_c(E) dE \quad (14)$$

La solución de la integral da como resultado:

$$n^0 = N_C \exp[(E_F - E_C)/kT] \quad (15)$$

Donde N_C es la densidad de estados energéticos efectivos en la banda de conducción dada por:

$$N_C = \left(\frac{3}{h^3}\right) (2\pi m_e^* kT)^{3/2} \quad (16)$$

Similarmente puede obtenerse el número de huecos p^0 por unidad de volumen en la banda de valencia por medio de:

$$p^0 = N_V \exp[(E_V - E_F)/kT] \quad (17)$$

$$N_V = \left(\frac{3}{h^3}\right) (2\pi m_h^* kT)^{3/2} \quad (18)$$

Donde N_V es la densidad de estados efectivos de la banda de valencia.

En la **Figura 31** se muestra una ilustración esquemática de un semiconductor intrínseco en conjunto con una representación gráfica de las funciones densidad de estados, probabilidad y el producto de éstas en función de la energía para dicho semiconductor.

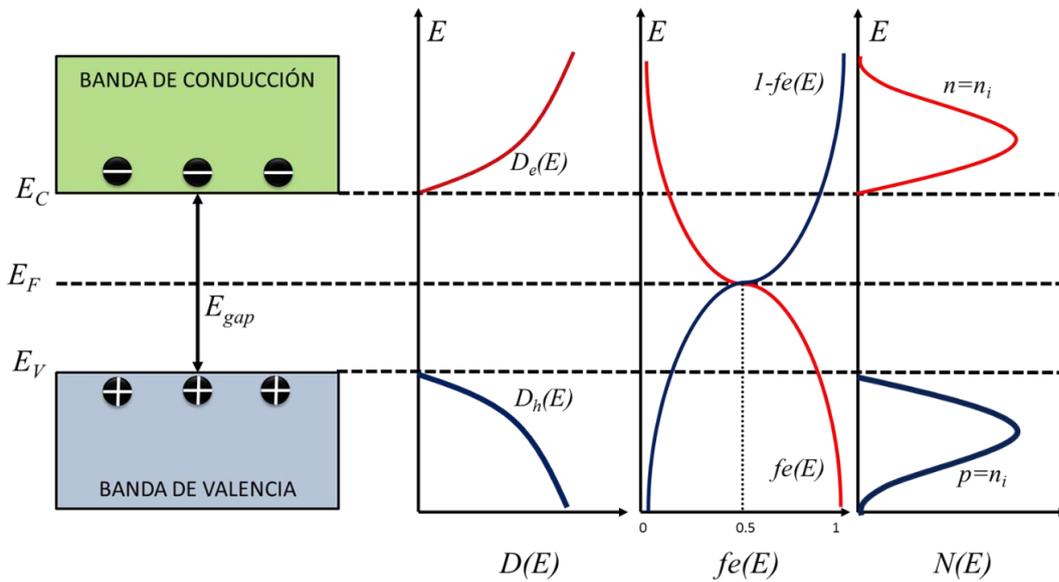


Figura 31. Diagrama de distribución de la densidad de estados, probabilidad y número de portadores para electrones (e) y huecos (h) de un semiconductor intrínseco cuyo nivel de Fermi se encuentra en el centro del “band gap”.

A fin de preservar la neutralidad de cargas en un semiconductor intrínseco, la densidad de huecos y electrones debe ser la misma. Luego la posición del nivel de Fermi puede calcularse combinando las ecuaciones (15) y (17):

$$E_F = \frac{1}{2}(E_V + E_C) + \frac{1}{2}kT \ln \frac{n^0}{p^0} \quad (19)$$

En esta ecuación se observa la dependencia del nivel de energía de Fermi con el número de portadores de carga y por lo tanto con el nivel de dopado. Además, el primer término de la derecha de esta ecuación muestra que un semiconductor intrínseco el nivel de Fermi se halla en medio de las bandas de conducción y de valencia, ya que el segundo término es nulo. La densidad de transportadores puede ser obtenida multiplicando las ecuaciones (15) y (17):

$$n^0 * p^0 = N_C N_V \exp[-E_g/kT] \quad (20)$$

Obsérvese que n^0 y p^0 varían con el nivel de Fermi del semiconductor, pero su producto es independiente de éste y solo depende de la energía de band-gap (E_g). La concentración será $n^0 = p^0$; $p = n_i = p_i$, donde p_i y n_i son los números de portadores de carga positivos y negativos por unidad de volumen respectivamente, para el material intrínseco. Por lo tanto en semiconductores que no contienen otros tipos de elementos que sean capaces de introducir modificaciones en el número de portadores de carga se cumple:

$$n^0 p^0 = p_i^2 = n_i^2 \quad (21)$$

Semiconductores extrínsecos.

Como se vio anteriormente se pueden introducir electrones en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia de los semiconductores mediante el agregado de especies dadoras oceptoras de electrones, tal como se muestra a modo ilustrativo en la **Figura 32** para el silicio, un elemento semiconductor típico.

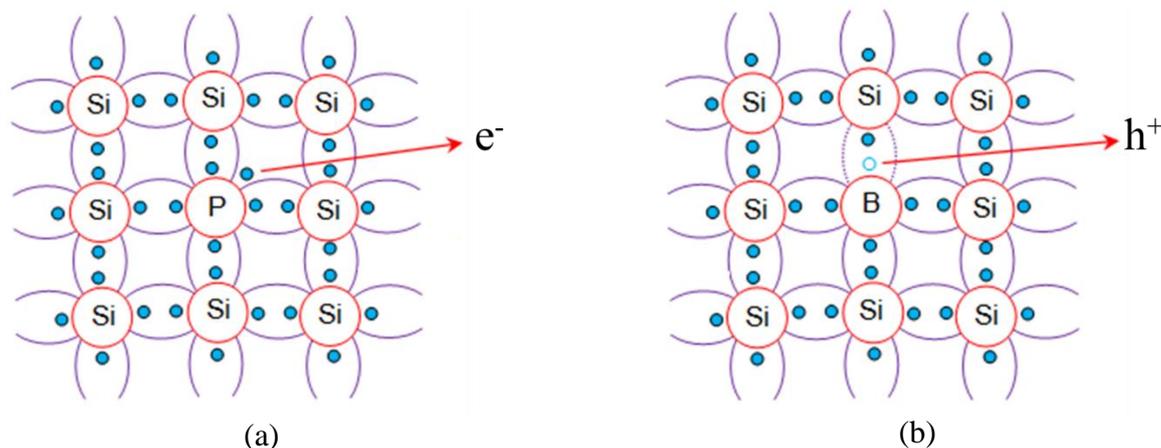


Figura 32. Representación ilustrativa bi-dimensional de la red cristalina de silicio dopado con (a) fósforo, un donador electrónico, y (b) boro, un aceptor electrónico.

Cuando se agregan centros donores de electrones el semiconductor se comporta como un semiconductor tipo “n” en los que N_D es el número de moléculas donoras por unidad de volumen. Si se adicionan centros aceptores con una densidad N_A se obtiene un semiconductor tipo p. Si tanto los dadores como aceptores de electrones se encuentran completamente ionizados, se cumple que:

$$n^0 = N_D \Rightarrow p^0 = p_i^2 / N_D \text{ (tipo n)} \quad (22)$$

$$p^0 = N_A \Rightarrow n^0 = n_i^2 / N_A \text{ (tipo p)} \quad (23)$$

En un semiconductor del tipo n se cumple que $n^0 \gg p^0$. Por lo tanto si se tiene en cuenta la ecuación (19) puede verse que el nivel de Fermi se ubica cerca del plano inferior de la banda de conducción (**Figura 33-a**), mientras que en un semiconductor del tipo p, $n \ll p$ y en consecuencia el nivel de Fermi se halla cerca del plano superior de la banda de valencia (**Figura 33-b**).

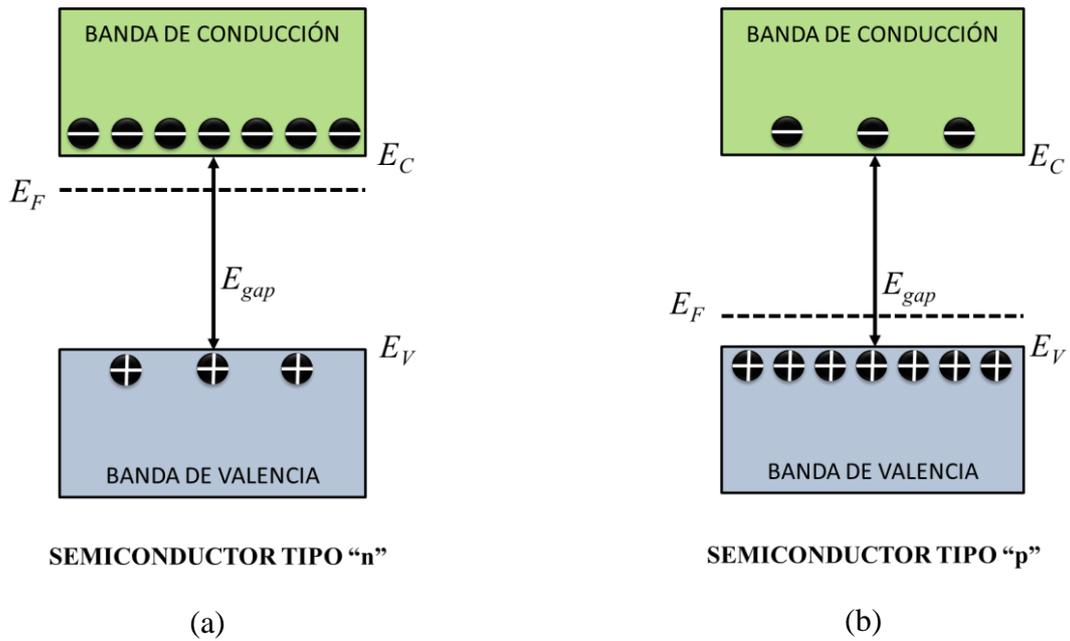


Figura 33. Representación esquemática de (a) un semiconductor tipo "n", y (b) un semiconductor tipo "p".

Semiconductores degenerados.

En semiconductores con alto nivel de dopado, como por ejemplo aquellos que se pueden construir con SnO_2 agregando Flúor como dador de electrones, conocido como FTO (Fluorine-Tin Oxide), puede ocurrir que la densidad de dadores (N_D) sea mayor que la densidad de estados efectivos (N_c), y por lo tanto el nivel de Fermi se ubica dentro de la banda de conducción (**Figura 34**). En consecuencia su capacidad de transportar carga eléctrica se asemeja a la de un metal.

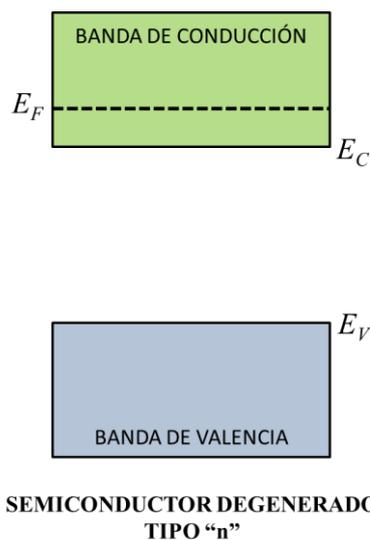


Figura 34. Representación esquemática de un semiconductor degenerado tipo "n".

3.1.2.2.- Cuasi-niveles de Fermi.

En el equilibrio el nivel del Fermi es constante, además, la densidad de electrones y huecos puede calcularse de las ecuaciones (15) y (17) si se conoce el nivel de Fermi dentro de la zona prohibida. Cuando se perturba el equilibrio, por ejemplo por absorción de luz, la densidad de electrones y huecos se incrementan por encima de su valor de equilibrio y se tiene que $n \cdot p > n_i^2$. Se puede definir un cuasi nivel de Fermi para los electrones E_F^e y otro para los huecos E_F^h según las siguientes ecuaciones:

$$E_F^e = E_C + kT \ln \frac{n}{N_C} \quad (24)$$

$$E_F^h = E_V + kT \ln \frac{p}{N_V} \quad (25)$$

Donde $n = n^0 + \Delta n$ y $p = p^0 + \Delta p$. Δn y Δp se producen cuando existe desplazamiento de las condiciones de equilibrio. Bajo excitación de la luz se producen nuevos pares hueco-electrón con lo cual el valor de Δn es pequeño respecto a n por tratarse de un semiconductor del tipo n. Por lo tanto el cuasi-nivel de Fermi de los electrones no varía en forma significativa ($n + \Delta n \cong n$); mientras que Δp es comparable a p , por lo que el cuasi-nivel de Fermi de los huecos difieren del nivel de Fermi de equilibrio. Esto demuestra que los procesos fotoeléctricos en semiconductores son debidos a los portadores de cargas minoritarios (electrones en semiconductores del tipo p y huecos en semiconductores del tipo n).

3.2.- SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

3.2.1.- COMPUESTOS ORGÁNICOS CON APLICACIÓN EN OPTOELECTRÓNICA

En la actualidad se le está dando especial importancia al diseño y la síntesis de compuestos orgánicos para su utilización en dispositivos optoelectrónicos tales como OSCs, OLEDs, OFETs y sensores debido a que poseen interesantes propiedades tales como su conductividad eléctrica y una energía de band-gap comprendida entre 1.2 y 3.5 eV, similar a la de los semiconductores inorgánicos y por ello reciben el nombre de “Semiconductores Orgánicos”. En conjunto con sus propiedades opto-eléctricas, poseen además la ventaja de su fácil procesamiento haciendo uso de técnicas de bajo costo, su flexibilidad mecánica y la posibilidad de su fabricación a gran escala, lo cual los convierte en una alternativa promisoría frente a los semiconductores inorgánicos.¹⁴

3.2.2.- SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS

Los semiconductores orgánicos constituyen una clase especial de hidrocarburos insaturados, conteniendo en sus estructuras carbonadas enlaces simples y dobles alternados, por lo cual muchas veces reciben el nombre de “semiconductores conjugados”. Estos compuestos, de acuerdo a la presencia o no de unidades repetitivas en su estructura, suelen ser denominados “Polímeros Conjugados” y “Moléculas Pequeñas Conjugadas” respectivamente.

3.2.2.1.- Origen del comportamiento como semiconductor

La conductividad eléctrica en los materiales orgánicos semiconductores se debe a la capacidad de tales macromoléculas para deslocalizar la carga en su estructura. La principal diferencia entre los compuestos orgánicos saturados y los conjugados es la configuración electrónica.¹⁹⁰ Para visualizar esta diferencia, en la **Figura 35** se muestran las estructuras moleculares de dos polímeros, siendo éstos polietileno saturado (no conjugado) y poliacetileno conjugado.

Como se mencionó previamente, los semiconductores orgánicos son compuestos insaturados conjugados, es decir, en su estructura se encuentran simples y dobles enlaces alternados. En los compuestos saturados, los electrones de valencia de cada átomo de carbono perteneciente a la cadena principal se encuentran en orbitales híbridos sp^3 , y cada átomo de carbono se une a otros cuatro átomos mediante enlaces tipo σ . Por lo tanto, los orbitales electrónicos se encuentran completamente saturados, y debido a su estructura electrónica, este tipo de polímeros poseen un amplio band-gap y son eléctricamente aislantes.

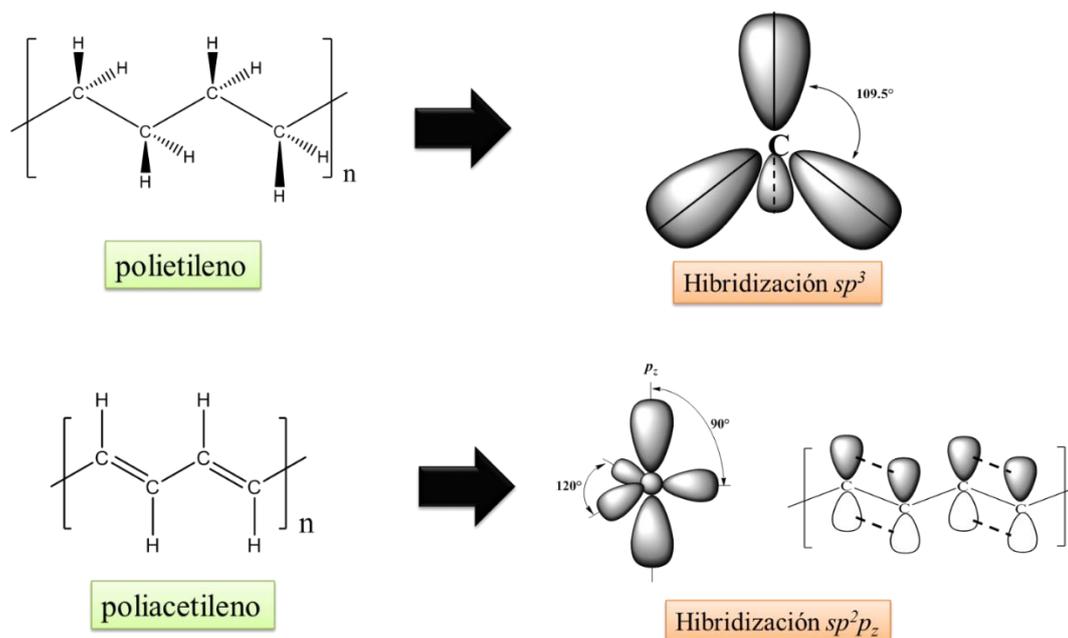


Figura 35. Estructura molecular y electrónica del polietileno y poliacetileno.

Por otro lado, en los compuestos orgánicos conjugados, los orbitales de los átomos de C poseen una hibridación sp^2 , de modo tal que tres de los cuatro electrones de valencia se encuentran en dichos orbitales híbridos, mientras que el restante se ubica en el orbital p remanente. Para minimizar la repulsión electrónica, los orbitales híbridos sp^2 se encuentran en un plano con un ángulo de separación de 120° , mientras que el orbital remanente p_z se es perpendicular a dicho plano como se muestra en la **Figura 36**.

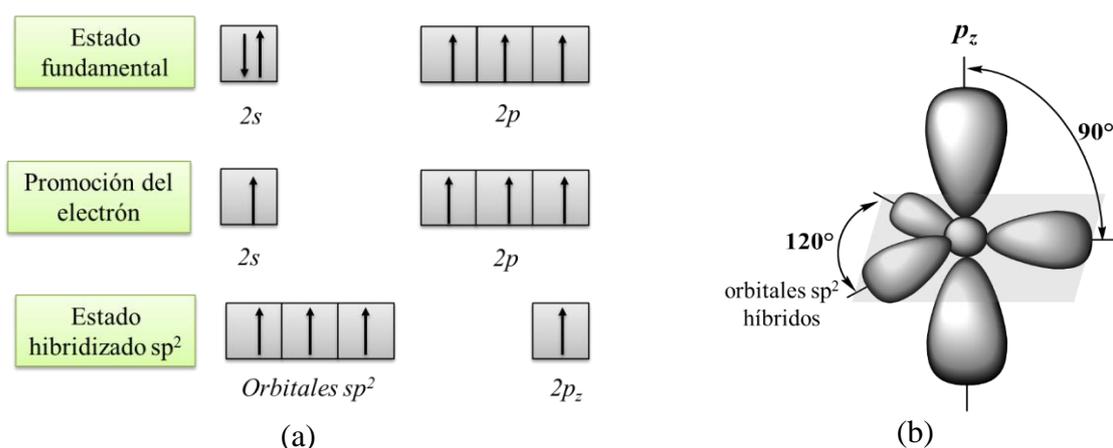


Figura 36. Representación de (a) la hibridación sp^2 del carbono, y (b) de la distribución espacial de los orbitales híbridos.

Cada átomo de carbono puede unirse covalentemente a otro átomo de carbono con hibridación sp^2 mediante el solapamiento frontal de los orbitales híbridos dando lugar a la

formación de enlaces σ , mientras que los orbitales p (p_z) se solapan lateralmente dando lugar a un enlace tipo π , como se muestra en la **Figura 37**.

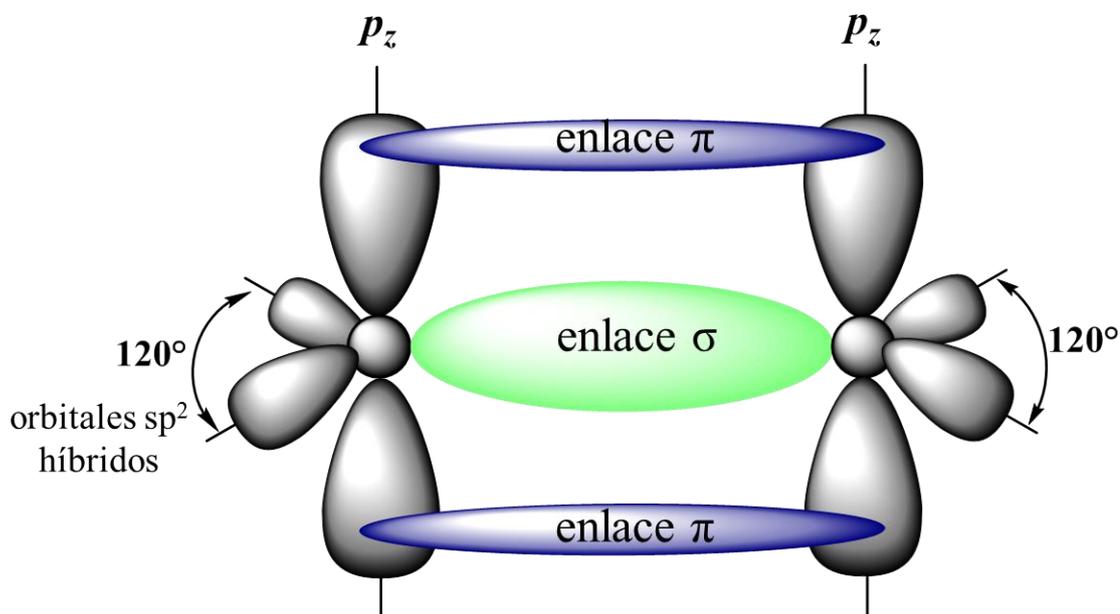


Figura 37. Formación de enlaces σ y π por solapamiento frontal y lateral respectivamente de los orbitales atómicos.

Dicho solapamiento de los orbitales da lugar a la formación de dos orbitales σ y dos orbitales π , uno de enlace y otro de antienlace, siendo los orbitales de enlace de menor energía que los de antienlace, como se muestra en la **Figura 38**. Además en dicha representación puede observarse que la diferencia de energía entre los orbitales π - π^* es menor que la correspondiente a la de los orbitales σ - σ^* , de modo que la transición electrónica puede ocurrir mediante la absorción de luz en la región visible del espectro, al igual que en los semiconductores orgánicos.

Por lo tanto los electrones que ocupan los orbitales moleculares σ , son denominados “electrones σ ” y se encuentran localizados, mientras que los que ocupan los π son “electrones π ” y se encuentran deslocalizados.

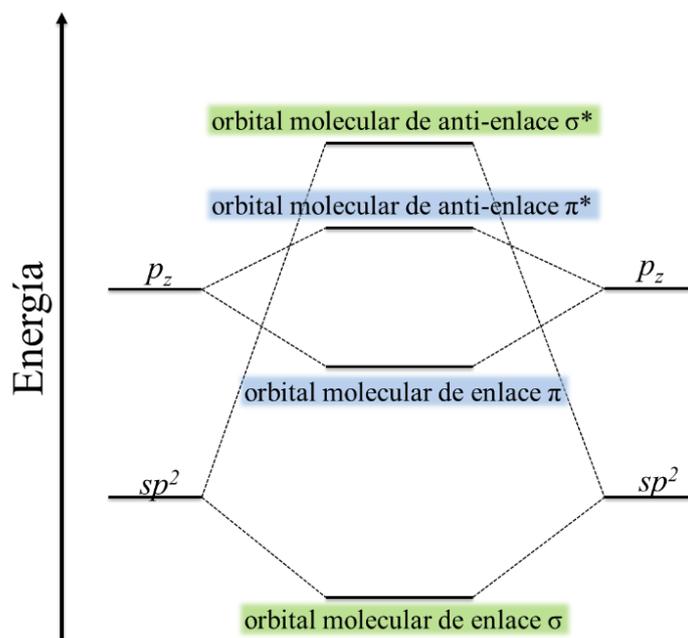


Figura 38. Representación esquemática de los orbitales generados durante la formación de un doble enlace.

Considerando ahora una molécula o polímero conteniendo un gran número de enlaces conjugados. Particularmente, el solapamiento lateral de los orbitales p_z dará lugar a la formación de un gran número de orbitales moleculares de enlace y antienlace π . En concordancia con la teoría de las bandas, como cada átomo posee un único electrón π , dicha banda se encuentra a medio llenar, satisfaciendo así las condiciones requeridas por dicha teoría, la cual establece que la conducción electrónica requiere de un sistema continuo de orbitales atómicos interactuando entre sí (los que generan las bandas de conducción) y la insuficiencia de electrones para llenar dichas bandas.¹⁹¹ La energía del sistema disminuye si se incrementa la densidad electrónica entre pares de átomos de carbono alternados. Aparecen entonces estados enlazantes ocupados (banda π) y antienlazantes desocupados (banda π^*), los cuales, como se muestra en la **Figura 39**, se encuentran separados por un espacio de energía conocido por su nombre en inglés como “band-gap” o bien banda de energía prohibida (E_{gap}). El número de bandas p es determinado por el número de átomos dentro de la unidad repetitiva. La diferencia entre estos estados de enlace y antienlace, separados por el vacío de energía, es lo que define el “band-gap”. A la banda ocupada de mayor energía (*HOMO*) se la denomina banda de valencia (*BV*) y la banda desocupada de menor energía (*LUMO*) recibe el nombre de banda de conducción (*BC*). Por lo tanto, la deslocalización de los electrones y la magnitud de la separación energética entre ambas bandas, es decir el band-gap, es lo que

determina la capacidad de ciertos compuestos orgánicos conjugados para conducir la corriente eléctrica.

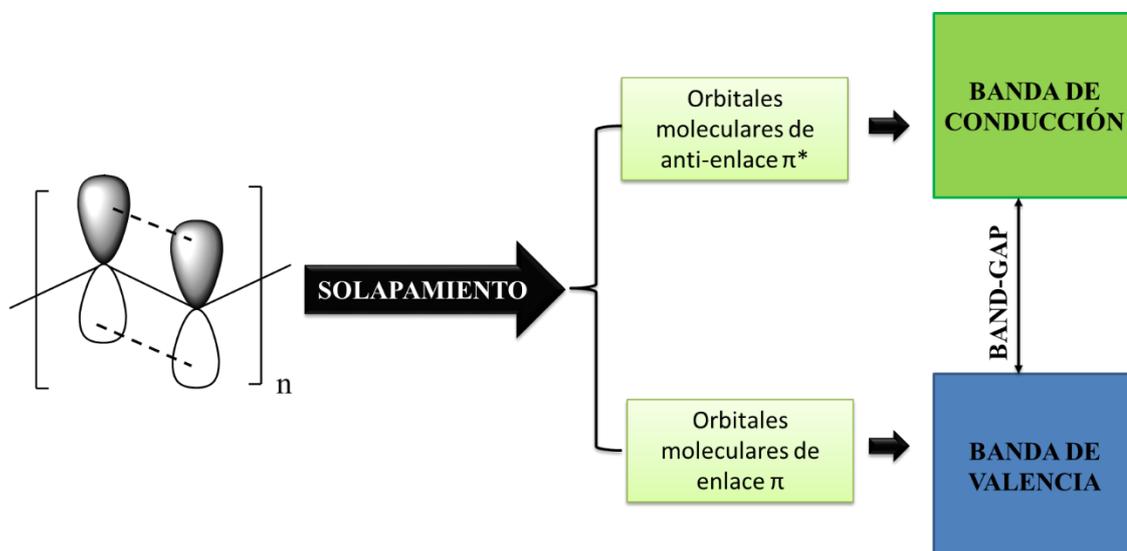


Figura 39. Formación de estados electrónicos mediante el solapamiento de orbitales atómicos en sistemas conjugados.

Dependiendo del nivel o fracción de ocupación de tales bandas, el compuesto puede exhibir comportamiento semiconductor o metálico.

Por lo tanto, de acuerdo a lo expuesto anteriormente, tanto en las moléculas como en los polímeros conjugados, la presencia de enlaces conjugados está relacionada con electrones relativamente libres, exhibiendo características de semiconductor.

No obstante, en muchos casos es posible obtener un comportamiento metálico de tales compuestos orgánicos eliminando de algún modo la diferencia energética entre las bandas de valencia y de conducción. Por ejemplo, para el caso de politiofeno, polianilina, polipirrol, poliacetileno, entre otros, en su estado puro presentan características de semiconductor, pero es posible lograr un comportamiento metálico mediante un proceso conocido como dopado, el cual consiste en la oxidación o reducción de tales materiales poliméricos por exposición a agentes oxidantes o reductores (es decir, empleando reactivos que acepten o cedan electrones), o bien electroquímicamente.^{192,193} Cuando el polímero es oxidado, ya sea química o electroquímicamente, un electrón se transfiere desde la capa de valencia del sistema conjugado hacia el agente dopante o al electrodo, generándose de esta manera un catión radical en la cadena, denominado comúnmente como polarón. La carga positiva resultante de la oxidación se deslocaliza a lo largo de la cadena dando lugar a una banda parcialmente ocupada, lo cual consecuentemente ocasiona un incremento

en la conductividad. Por el contrario, en el dopado tipo “n” ocurre la transferencia electrónica desde el agente reductor o el electrodo, generando un anión radical.

Recapitulando, las razones por las cuales los compuestos orgánicos conjugados dopados son buenos conductores son:

- ✓ El dopado produce la inyección de portadores de cargas en el sistema de electrones π conjugados. Como cada unidad monomérica es un potencial sitio redox, los polímeros conjugados pueden ser dopados con densidades relativamente altas de portadores.
- ✓ Los enlaces π conjugados producen la deslocalización de los electrones π a lo largo de toda la cadena polimérica, posibilitando el movimiento de los portadores de carga a través de la misma. El transporte de carga ocurre en tres dimensiones, ya que también existe la transferencia electrónica entre distintas cadenas poliméricas.

Por otra parte se encuentran los compuestos orgánicos redox, que constan de macromoléculas con centros redox aislados, los cuales poseen diferentes estados de oxidación. Si bien no son estrictamente conductores sino más bien semiconductores, la conducción eléctrica se lleva a cabo a través de un mecanismo de “salto” o “*hopping*” de electrones entre los diferentes sitios redox.¹⁹⁰ Los polímeros redox contienen los sitios redox espacial y electrónicamente localizados, los cuales pueden estar unidos covalentemente al polímero o bien interactuando estáticamente.

3.2.3.- COMPUESTOS ORGÁNICOS CON APLICACIÓN OPTOELECTRÓNICA

Durante el diseño de tales materiales deben tenerse en cuenta ciertas características que éstos deben poseer, tales como eficiente absorción de la luz y/o capacidad de emisión, una adecuada función trabajo, un apropiado transporte de huecos y electrones, maleabilidad y estabilidad química. Más aún, durante el empleo de materiales orgánicos en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos es importante el control del arreglo molecular de la capa fotoactiva.

Si bien hay un gran número de compuestos orgánicos que han sido extensamente estudiados y aplicados en dispositivos fotovoltaicos, aquí sólo se describirán brevemente aquellos que fueron utilizados durante el desarrollo del trabajo de tesis, los cuales son las Porfirinas, los Fullerenos y compuestos derivados del *PEDOT*.

3.2.3.1.- Compuestos derivados del anillo tetrapirrólico. Porfirinas

La estructura básica de las porfirinas consta de la unión de cuatro pirroles unidos en sus posiciones α mediante grupos metino ($=CH-$) (**Figura 40**). Dicho anillo tetrapirrólico posee un sistema de conjugación π -extendido involucrando 18 electrones y además, debido a que cumple con la Regla de Hückel, se trata de un compuesto aromático con geometría plana.^{194,195} Debido a su extensa conjugación presenta absorción en la región visible del espectro, exhibiendo una banda intensa en el rango comprendido entre 400 y 450 nm, denominada banda Soret, atribuida a una transición π - π^* , y una serie de bandas de menor intensidad entre 500 y 700 nm, denominadas bandas Q.¹⁹⁴

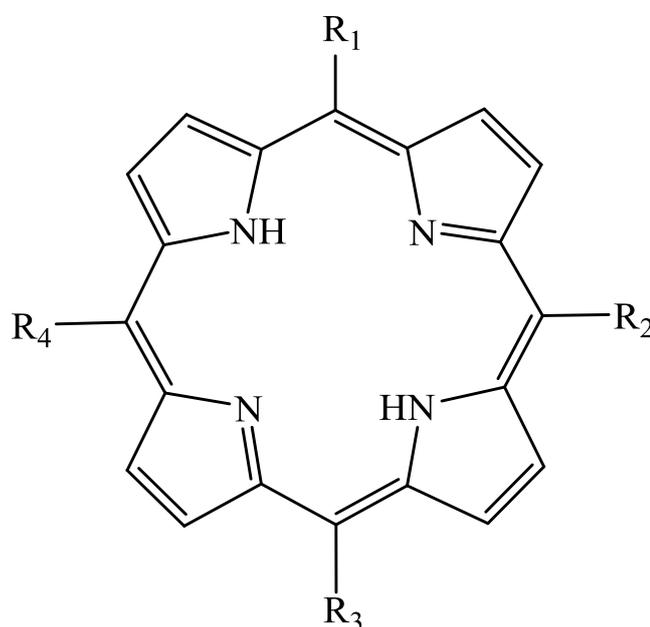


Figura 40. Estructura molecular de una porfirina meso-sustituida.

Estos compuestos derivados del anillo tetrapirrólico pueden ser sustituidas en sus posiciones meso, es decir en el carbono del puente metino, lo cual posibilita su funcionalización con diferentes grupos con el fin de ajustar sus propiedades de acuerdo a los requerimientos planteados. También pueden ser metalizadas, sustituyendo los dos hidrógenos centrales por un ión metálico, formando un complejo de coordinación con los átomos de nitrógeno de los pirroles.¹⁹⁴

Las porfirinas además son compuestos estables térmicamente, con capacidad de sublimar en ciertas condiciones, lo cual posibilita la formación de películas para su utilización en dispositivos optoelectrónicos.¹⁹⁵

Estas moléculas, como así también otros compuestos tetrapirrólicos tales como las ftalocianinas, ya sean base libre o metalizados, poseen propiedades electrónicas, magnéticas y

ópticas que las convierten en materiales potencialmente idóneos para la construcción de dispositivos fotovoltaicos. De hecho, existen en la literatura numerosos reportes acerca de la construcción de dispositivos optoelectrónicos incorporando porfirinas, derivados de la clorofila y ciertos compuestos tetrapirrólicos relacionados.¹⁹⁵⁻¹⁹⁹

3.2.3.2.- Fullerenos y sus derivados

Los fullerenos son macromoléculas compuestas únicamente por átomos de carbono unidos entre sí mediante simples y dobles enlaces alternados. Debido a que sólo contiene carbono, constituyen una de las formas alotrópicas de este elemento.²⁰⁰ De todos ellos, el fullereno C_{60} , cuya estructura es esférica (**Figura 41**) es el que ha sido mayormente estudiado y utilizado en diversas aplicaciones.²⁰¹ Si bien su estructura molecular consta de un sistema π conjugado, la deslocalización de los electrones π en el anillo hexagonal es mínima, por lo tanto sus propiedades químicas se asimilan a las de los hidrocarburos insaturados.²⁰¹

Debido a que cuenta con interesantes propiedades ópticas, electroquímicas, foto-físicas, semiconductoras y magnéticas, este material cuenta con diversas aplicaciones en la ciencia de los materiales.²⁰¹ Más específicamente, características tales como su gran afinidad electrónica y movilidad electrónica, lo convierten en un excelente material para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas,²⁰² tales como dispositivos fotovoltaicos^{39,151,155,203,204} y transistores orgánicos.^{205,206}

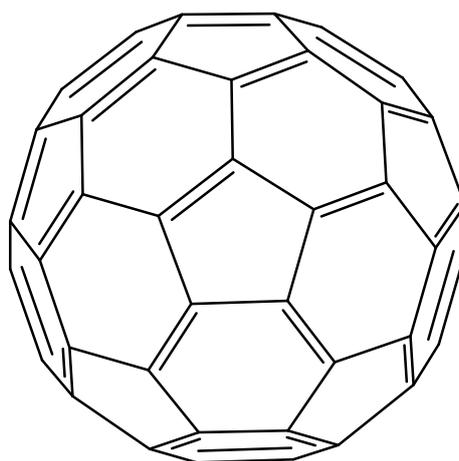


Figura 41. Estructura molecular del fullereno C_{60} .

Sin embargo, los fullerenos tienden a formar agregados fácilmente, de modo que resultan prácticamente insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos comunes. Una forma de superar este inconveniente consiste en la funcionalización de estos compuestos mediante la incorporación

de ciertas funcionalidades químicas que incrementen su solubilidad, sin alterar negativamente sus propiedades características.

Por otra parte, en contraste con sus excelentes propiedades electrónicas, los fullerenos prácticamente no absorben luz en la región visible del espectro electromagnético, lo cual dificulta su aplicación en dispositivos de conversión de energía lumínica. Basándose en el proceso fotosintético, se han diseñado y sintetizado diferentes arreglos moleculares para transformar la luz en energía química mediante la generación de estados de separación de cargas fotoinducidos. El más simple de ellos está compuesto de dos unidades diferentes, una donora y otra aceptora de electrones, unidas entre ellas, ya sea mediante enlaces covalentes o interacciones supramoleculares, denominados “*Diadas*”. Tal como se muestra esquemáticamente en la **Figura 42**, en este caso la unidad donora absorbe luz dando lugar a un estado de separación de cargas, con la posterior transferencia del electrón hacia la unidad aceptora.

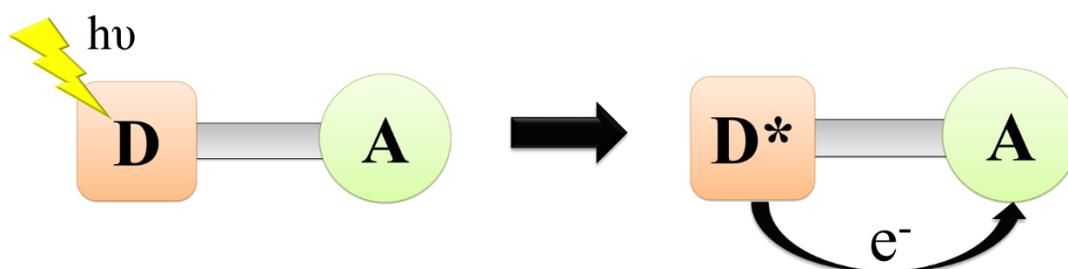


Figura 42. Representación ilustrativa de una diada D-A fotoactiva.

En este sentido, las porfirinas han sido extensamente utilizadas como unidades cromóforas y donoras de electrones en tales sistemas debido a la combinación favorable de sus propiedades foto-físicas y redox, como así también a la gran estabilidad y versatilidad química que presentan.

3.2.3.3.- *PEDOT* y sus derivados

El *PEDOT* (poli(3,4-etilendioxitiofeno)) es un derivado del politiofeno, cuya estructura química se muestra en la **Figura 43**.

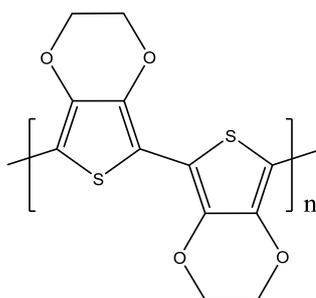


Figura 43. Estructura química del *PEDOT*.

Este polímero, que puede ser preparado mediante oxidación química o polimerización electroquímica a partir de su monómero, el 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**), posee ciertas ventajas con respecto a otros derivados de politiofeno. Una de las principales desventajas que presenta la síntesis del politiofeno es la presencia de sub-productos no deseados derivados de la reacción de polimerización, dado que pueden ocurrir reacciones de acoplamiento entre los carbonos α y β del heterociclo, tal como se muestra en la **Figura 44**. Por lo tanto, quizás la característica más importante del **EDOT** sea su regioselectividad química, debido a que las posiciones β del heterociclo se encuentran bloqueadas. Por lo tanto, durante la reacción de polimerización no ocurre la formación de enlaces entre las posiciones α - β o β - β , evitándose así obtención de una mezcla de productos.²⁰⁷

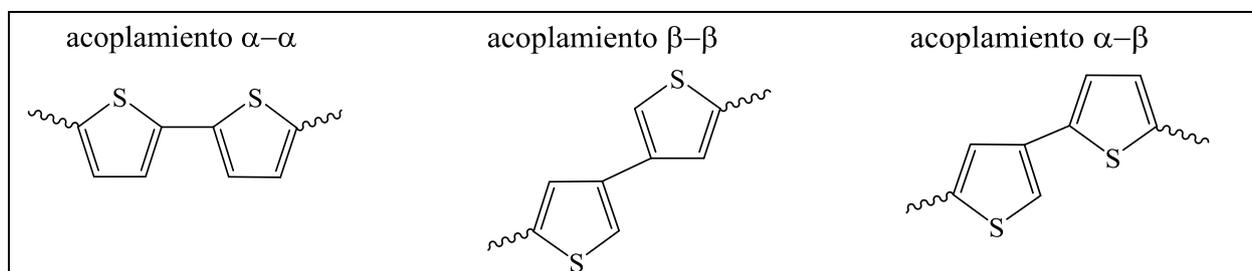


Figura 44. Diferentes acoplamientos posibles entre las unidades de tiofeno.

Entre otras propiedades distintivas se pueden mencionar su bajo potencial de oxidación con una gran transparencia y estabilidad de las películas del material en el estado oxidado, además de la elevada conductividad que presenta (400 - 600 S cm^{-1}).²⁰⁸

Además, la gran versatilidad sintética que presenta el EDOT posibilita la síntesis de derivados conteniendo diversas funcionalidades, las cuales le conferirán las propiedades deseadas al material polimérico resultante. De este modo, es posible ajustar tanto las propiedades ópticas y electrónicas, como así también de solubilidad del material.

Por lo tanto, el **PEDOT** y sus derivados son utilizados en diversas aplicaciones industriales que abarcan desde recubrimientos antiestáticos en películas fotográficas y como material para electrodos en capacitores de estado sólido, hasta su utilización como conductor de huecos en dispositivos optoelectrónicos tales como celdas solares orgánicas y diodos emisores de luz, entre otras.²⁰⁸

3.3.- ELECTROQUÍMICA

La electroquímica constituye una rama de la química que se encarga del estudio de la interrelación entre los efectos químicos y eléctricos involucrados en una reacción electroquímica.²⁰⁹ Una reacción electroquímica ocurre mediante un intercambio de electrones entre una especie donante y otra receptora. Si dicho proceso ocurre en una sola fase la transferencia electrónica se denomina homogénea, mientras que si ocurre en una interfaz (por ejemplo una interfaz sólida-líquida constituida por un conductor electrónico y un conductor iónico) se la señala como heterogénea.²¹⁰

3.3.1.- REACCIONES Y CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En los sistemas electroquímicos heterogéneos resulta de principal interés el estudio de los procesos de transferencia de carga a través de las interfaces, como así también de los factores que afectan dicho intercambio electrónico.

Si bien resulta simple pensar acerca de los eventos que tienen lugar en una interface, experimentalmente no es posible trabajar con dicha interface aislada. En su lugar, deben estudiarse experimentalmente las propiedades de un conjunto de interfaces, denominados comúnmente *Celdas Electroquímicas*. Tales sistemas están constituidos generalmente por dos electrodos separados al menos por una fase electrolítica (**Figura 45**). Mediante el empleo de un voltímetro de alta impedancia es posible determinar la diferencia de potencial eléctrico entre ambos electrodos, denominado potencial a circuito abierto o de corriente cero de celda, el cual es una medida de la energía disponible para transportar carga externamente entre los electrodos.

La reacción química que ocurre en la celda electroquímica puede desglosarse en dos hemireacciones independientes, tal como se muestra en la **Figura 45-b**, las cuales describen las reacciones químicas que tienen lugar en cada uno de los electrodos. En la mayoría de los casos, el objeto de estudio suele ser la diferencia de potencial interfacial en un electrodo, en ese caso uno de los electrodos empleados debe ser un electrodo estandarizado compuesto de fases de composición constante, lo cual se traduce en un potencial constante. Tal electrodo se denomina *Electrodo de Referencia*, y el electrodo bajo estudio *Electrodo de Trabajo o Indicador*. Por lo tanto, cualquier cambio en la celda electroquímica será atribuido al electrodo de trabajo, y el potencial medido será el correspondiente a dicho electrodo con respecto al electrodo de referencia, el cual es fijo, posibilitando de este modo el monitoreo de la energía de los electrones en el electrodo de trabajo.

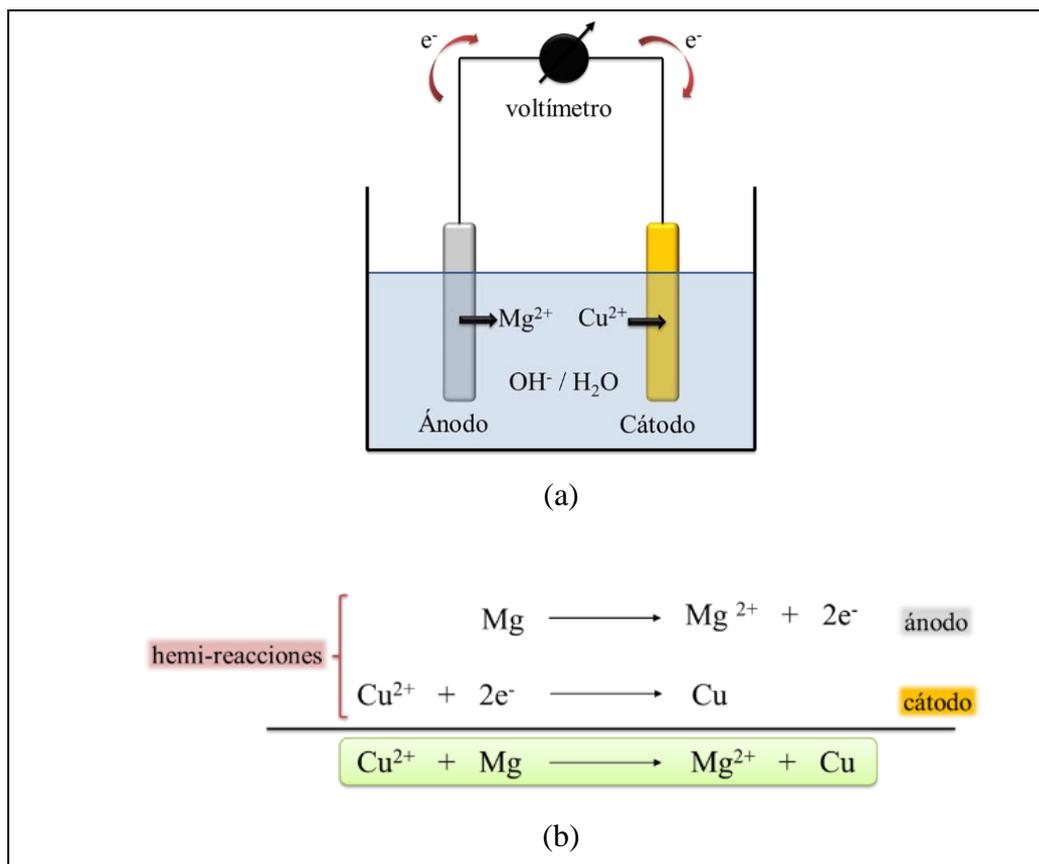


Figura 45. (a) Representación ilustrativa de una celda electroquímica. (b) Ecuación química correspondiente a los procesos que tienen lugar en la celda en cuestión.

En un sistema electroquímico, es posible el control y/o la variación de la energía de los electrones mediante la aplicación de potencial externo, a través de la conexión de los terminales de la celda a una batería o a una fuente de energía. Cuando al electrodo se le impone un potencial negativo, la energía de los electrones se incrementa y puede alcanzar un nivel energético suficientemente elevado en el cual ocurre la transferencia electrónica hacia estados electrónicos vacantes en las especies que se encuentran en el electrolito. En este caso ocurre un flujo de electrones desde el electrodo a la solución provocando la reducción de las especies presentes en el electrolito, denominándose tal evento como *Proceso Catódico* y el flujo de cargas como *Corriente de Reducción Catódica* (**Figura 46**).

Contrariamente, cuando se aplica un potencial más positivo a dicho electrodo, la energía de los electrones disminuye y los electrones de las especies presentes en el electrolito son transferidos hacia el electrodo, dado que allí su energía es menor. Este flujo de electrones desde la solución hacia el electrodo se denomina *Corriente de Oxidación o Anódica* (**Figura 47**). Tales potenciales a los cuales ocurre la transferencia de carga en la interfase están relacionados con los potenciales estándar (E^0) de cada una de las especies presentes en el sistema electroquímico.

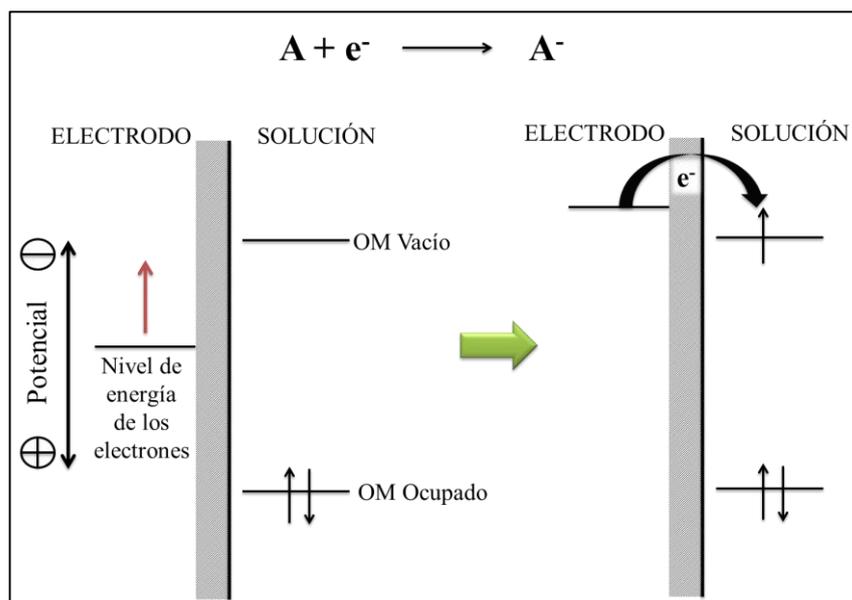


Figura 46. Representación esquemática del proceso de reducción de una especie A en solución.

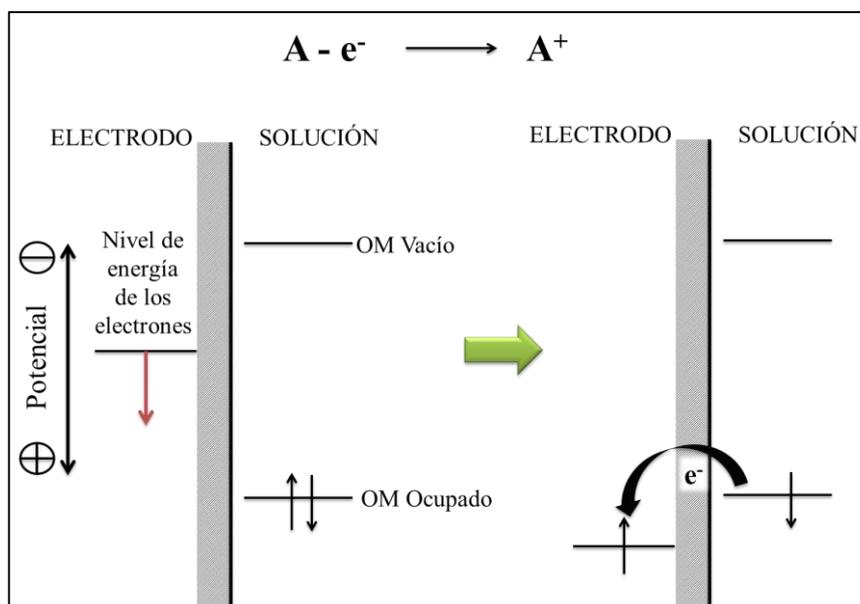


Figura 47. Representación esquemática del proceso de oxidación de una especie A en solución.

En general para un sistema electroquímico conteniendo diferentes especies susceptibles de experimentar procesos redox, cuando el potencial de un electrodo se desvía hacia valores de potencial más negativos con respecto a su valor a circuito abierto, la especie que será reducida primero será aquella cuyo E^0 de reducción sea más positivo; mientras que cuando dicho potencial aplicado es mucho más positivo que dicho potencial de corriente cero, la sustancia que se oxidará

primero será aquella cuyo E^0 de reducción sea más negativo. Esto es válido siempre que la cinética de transferencia electrónica en la interfase para todas las especies presentes sea rápida.

3.3.2.- PROCESOS DE ELECTRODOS

Existen dos tipos de procesos que pueden dar lugar a corrientes a través de una interfase electrodo/solución cuando se aplica un potencial externo. Uno de estos tipos implica una transferencia directa de electrones vía una reacción de oxidación o reducción. Los procesos de esta clase se denominan *procesos faradaicos* debido a que están gobernados por la *Ley de Faraday*, la cual predice que la extensión de la reacción química en un electrodo es proporcional a la intensidad de corriente; y las corrientes resultantes se denominan *corrientes faradaicas*.

En ciertas condiciones, las celdas presentan un intervalo de potenciales en los cuales los procesos faradaicos están excluidos de los electrodos por razones cinéticas o termodinámicas. No obstante, en estos casos, se observa el pasaje de una corriente a través del sistema como resultado de un proceso *no faradaico* debido a la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/solución por la separación de cargas en dicha interfase.

Los procesos faradaicos y no faradaicos pueden ocurrir al mismo tiempo cuando se presenta una transferencia de carga heterogénea en la interfase electrodo solución. De estos dos procesos, los faradaicos son de gran interés para el electroquímico, pero los procesos no faradaicos deben tenerse en cuenta de forma tal de no obtener interpretaciones erróneas.

3.3.3.- POTENCIALES Y TERMODINÁMICA DE CELDAS

Debido a que la termodinámica trata sólo sistemas en equilibrio, el concepto de *reversibilidad* resulta de gran importancia en el tratamiento de procesos termodinámicos reales. El concepto de equilibrio da idea de un proceso que puede moverse en cualquiera de las direcciones opuestas de una posición de equilibrio en particular. El adjetivo *reversible* es esencialmente uno, sin embargo en la literatura electroquímica puede tomar varios significados, y por lo tanto es necesario distinguir a tres de ellos, los cuales son:

➤ Reversibilidad química:

Dado el siguiente proceso de oxidación de una especie reducida “R” sobre una superficie:



Se dirá que el proceso electroquímico es reversible cuando la reducción de la especie oxidada “O” sea exactamente el opuesto al proceso de oxidación (26), es decir:



➤ Reversibilidad termodinámica:

Se dirá que un proceso es termodinámicamente reversible cuando un cambio infinitesimal en la fuerza directriz ocasiona que el proceso ocurra en esa dirección. Obviamente esto no puede suceder a menos que en el sistema opere sólo un cambio infinitesimal en la fuerza directriz en cualquier momento, o sea el sistema debe estar siempre en equilibrio. Un cambio reversible entre dos estados de un sistema es aquel que conecta una serie continua de estados de equilibrio, atravesados en un intervalo de tiempo infinito. Debe tenerse en cuenta que si un proceso electroquímico es reversible químicamente, puede o no serlo termodinámicamente. Mientras que un proceso irreversible químicamente no puede ser reversible en el sentido termodinámico.

➤ Reversibilidad práctica:

Dado que los procesos reales ocurren a velocidades finitas, éstos no pueden ser descriptos como reversibles en el sentido estricto de la termodinámica. Sin embargo, los procesos electroquímicos pueden ocurrir con suficiente rapidez de manera que las ecuaciones termodinámicas puedan ser aplicadas con bastante exactitud; en estas circunstancias dichos procesos son llamados "reversibles" en un sentido práctico. Por lo tanto, estos procesos cumplen con la ecuación de Nernst o alguna forma derivada de ella, de modo que para una sustancia R que se oxida:



La expresión de la ecuación de Nernst para esta hemi-reacción será:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{[a_{(R)}]^{v_R}}{[a_{(O)}]^{v_O}} \quad (29)$$

Dado que la actividad de ambas especies es $a_{(R)} = \gamma_{(R)}[R]$ y $a_{(O)} = \gamma_{(O)}[O]$, reemplazando en la ecuación anterior se tiene:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{(\gamma_{(R)}[R])^{v_R}}{(\gamma_{(O)}[O])^{v_O}} \quad (30)$$

Donde $\gamma_{(R)}$ y $\gamma_{(O)}$ son los coeficientes de actividad de la especie reducida y oxidada respectivamente, y $[O]$, $[R]$ las concentraciones molares de ambas especies.

Desglosando la ecuación (30), se tiene:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{(\gamma_{(R)})^{v_R}}{(\gamma_{(O)})^{v_O}} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[R]^{v_R}}{[O]^{v_O}} \quad (31)$$

Donde los dos primeros términos constituyen el denominado potencial formal $E^{0'}$:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{(\gamma_{(R)})^{v_R}}{(\gamma_{(O)})^{v_O}} \quad (32)$$

Por lo tanto, reescribiendo la ecuación (31), se tiene:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[R]^{v_R}}{[O]^{v_O}} \quad (33)$$

El potencial formal es un parámetro que toma el valor del potencial de media celda vs. HNE cuando las concentraciones de las especies R y O son tales que la relación $[R]^{v_R}/[O]^{v_O}$ es la unidad. Además, deben ser especificadas las condiciones experimentales tales como la composición del medio. El potencial formal es de gran utilidad en la evaluación de potenciales de media celda debido a que los coeficientes de actividad en la mayoría de los sistemas son desconocidos.

3.3.3.1.- Hemireacciones y potenciales redox

Para establecer el potencial eléctrico absoluto de una fase se debe, por definición, evaluar el trabajo requerido para traer una carga de prueba positiva y de masa nula desde el infinito al interior de la fase. Sin embargo, como se mencionó previamente, no es posible determinar experimentalmente la diferencia de potencial de una interfase electrodo-solución, ya que sólo se puede medir la diferencia de potencial entre dos conductores electrónicos. Por lo tanto, los potenciales de electrodos y la fuerza electromotriz (FEM) de las hemireacciones se deben referir a un sistema de referencia patrón. Un ejemplo de estos sistemas de referencia es el electrodo normal de hidrógeno (NHE, por sus siglas en inglés), cuyo potencial absoluto se define como cero. Por razones prácticas se utilizan normalmente como electrodo de referencia interfases cuasi-idealmente no polarizables diferentes del electrodo normal de hidrógeno. Por ejemplo el electrodo de Calomel saturado (ECS, $E_{298K}^0 = 0,242$ vs NHE) y el electrodo de Plata\Cloruro de Plata ($\text{Ag}\backslash\text{AgCl}\backslash\text{KCl}_{\text{sat}}$,

$E_{298K}^0 = 0,197$ vs NHE).⁷⁸ La característica principal de tales electrodos cuasi-idealmente no polarizables es que mantienen su potencial constante en un amplio rango de valores de corriente.

3.3.4.- PROCESOS FARADAICOS. Factores que afectan la velocidad de reacción en un electrodo

3.3.4.1.- Celdas Electroquímicas. Tipos

Una celda electroquímica en la cual existe un flujo de electrones puede ser clasificada de acuerdo a la espontaneidad de la reacción que tiene lugar en dicho sistema. Se denomina Celda Galvánica cuando el flujo de electrones que se establece en el circuito externo de la celda es consecuencia de una reacción electroquímica que ocurre espontáneamente, mientras que una Celda Electrolítica es aquella en la cual debe aplicarse un potencial externo (mayor que su potencial a circuito abierto) para que la reacción química tenga lugar en el sistema (**Figura 48**). Generalmente, las primeras son empleadas en la conversión de energía química en eléctrica mientras que las segundas son utilizadas para llevar a cabo ciertas reacciones químicas a expensas del suministro de energía eléctrica. Más específicamente, en una celda electrolítica, se denomina cátodo al electrodo donde ocurre el proceso de reducción, y ánodo en el cual tiene lugar el proceso de oxidación, siendo el primero negativo con respecto al último; sin embargo, en una celda galvánica, el cátodo es positivo con respecto al ánodo.

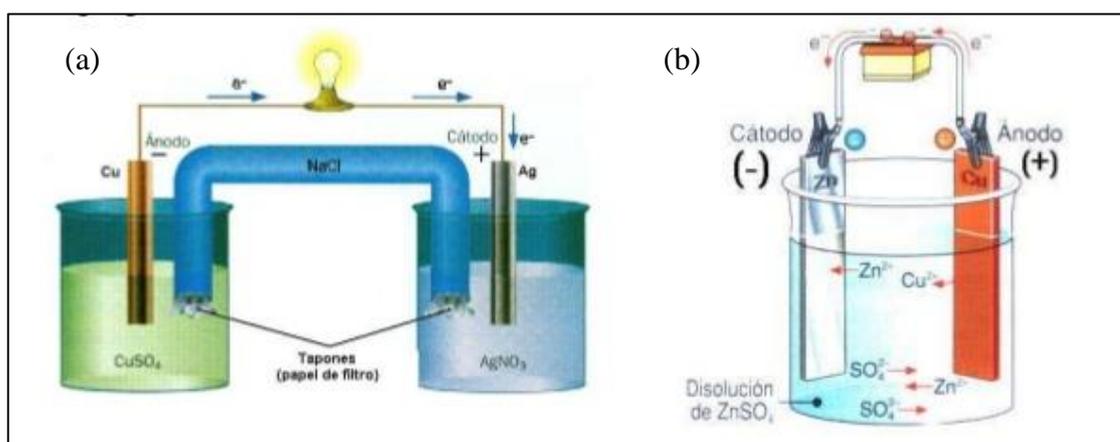


Figura 48. Representación ilustrativa de (a) una celda galvánica, y (b) una celda electrolítica.

3.3.4.2.- El experimento electroquímico y las variables en Celdas Electroquímicas

El estudio experimental del comportamiento electroquímico de un dado sistema consiste generalmente en mantener constantes ciertas variables del sistema, y observar el comportamiento

de otras variables (tales como la corriente, el potencial, o la concentración) frente a ciertas condiciones. En la **Figura 49** se muestra los parámetros y variables a tener en cuenta en un sistema electroquímico.

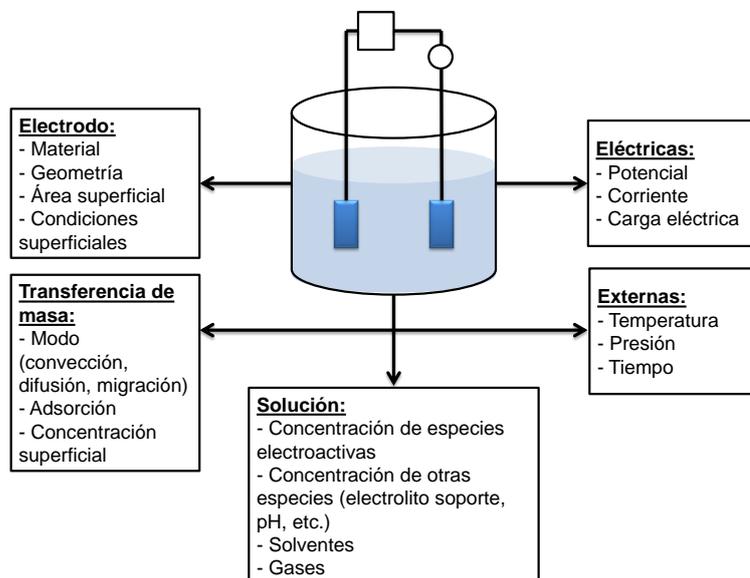


Figura 49. Variables que afectan la velocidad de una reacción de electrodo.

Como el objetivo de cualquier experimento consiste en obtener información (termodinámica, cinética, analítica, etc) a partir de la observación de la evolución de un sistema frente a una dada perturbación ejercida sobre éste, otra forma de visualizar un experimento electroquímico es en términos de la manera en la cual un sistema responde a una determinada perturbación. De este modo, la celda electroquímica es considerada como una “caja negra” a la cual se le aplica cierta función de excitación (por ejemplo un salto de potencial) y luego se observa y se mide su respuesta (por ejemplo la variación de la corriente en el tiempo), manteniendo las demás variables del sistema constantes (**Figura 50**).

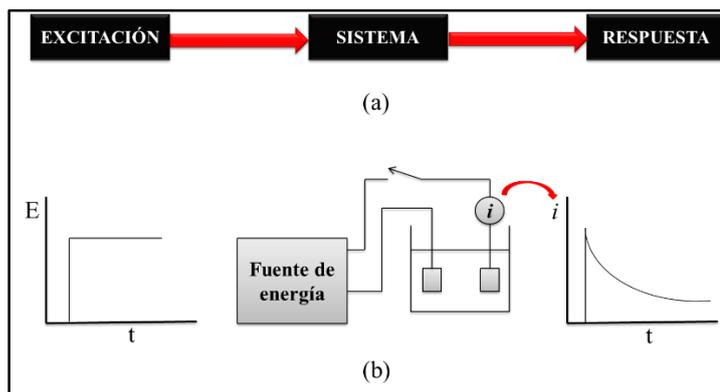


Figura 50. (a) Concepto general del estudio de un sistema mediante la aplicación de una perturbación y la observación de la respuesta a dicha perturbación, (b) Experimento electroquímico en el cual la perturbación es la aplicación de un salto de potencial al sistema y se observa como respuesta la evolución en corriente del sistema con el tiempo.

3.3.4.3.- Factores que afectan la velocidad de una reacción de electrodo

Considerando que la reacción de electrodo está compuesta de una serie de etapas que causan la conversión de la especie oxidada “O”, a la especie reducida “R”, la velocidad del proceso global está gobernada por cualquiera de los pasos intermedios que se muestran en la **Figura 51**. Las etapas más importantes se resumen a continuación:

- Transferencia de masa de una especie desde el seno de la solución al electrodo.
- Transferencia de masa de una especie desde el electrodo al seno de la solución.
- Transferencia de electrones a la superficie del electrodo.
- Procesos de adsorción-desorción, formación de películas, reacciones químicas homogéneas, etc.

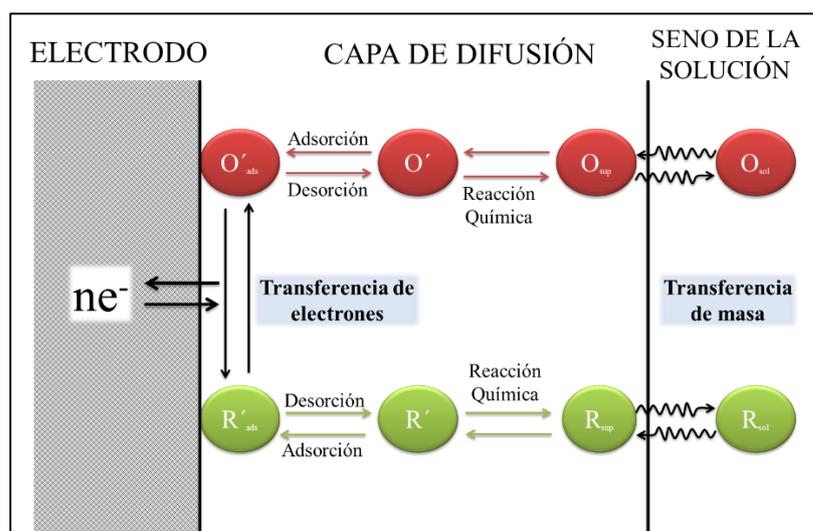


Figura 51. Representación esquemática de la serie de pasos que ocurren durante una reacción de electrodo general.

3.3.4.4.- Cinética de reacciones de electrodo

Un proceso de electrodo es una reacción heterogénea que ocurre en la interface electrodo/solución. Su velocidad depende de la transferencia de masa desde el seno de la solución a dicha interfase y de otros efectos superficiales, además de las variables cinéticas usuales.

La ley de Faraday establece que la cantidad de material transformado en un proceso electroquímico es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que interviene en el proceso, cuya expresión matemática se representa en la ecuación (34).

$$Q = n.F.N \quad (34)$$

Donde Q es la carga eléctrica, n el número de electrones involucrados por mol en el proceso, F la constante de Faraday (carga de un mol de electrones) y N es el número de moles electrolizados. Derivando ambos miembros de dicha ecuación con respecto al tiempo, se obtiene que:

$$\frac{dQ}{dt} = i = n.F. \frac{dN}{dt} \quad (35)$$

Donde i es la corriente eléctrica y dN/dt (moles por segundos) es la velocidad con que ocurre el proceso electroquímico. Por último la velocidad puede ser expresada como el número de moles electrolizados por unidad de tiempo y área, de acuerdo a la siguiente expresión (36):

$$v(\text{moles.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}) = \frac{i}{n.F.A} = \frac{J}{nF} \quad (36)$$

Donde A es el área del electrodo en cm^2 y j es la densidad de corriente (A/cm^2). De lo expuesto anteriormente se puede ver que las técnicas electroquímicas en general son una herramienta muy poderosa, ya que éstas dan como resultado directamente la velocidad con que sucede la reacción, a través de la determinación de la corriente.

En una reacción electroquímica heterogénea, su velocidad va a depender no sólo de la rapidez con que ocurra la transferencia de masa al electrodo sino también de efectos superficiales, además de las variables cinéticas usuales. Es posible obtener información acerca de una reacción de electrodo mediante la medición de la corriente en función del potencial aplicado, es decir, mediante la determinación de sus curvas i - E , dado que brindan información valiosa acerca de la naturaleza de la solución y el electrodo, como así también de las reacciones que ocurren en dicha interface.

El potencial de equilibrio de una celda, es decir, el valor de potencial para el cual no hay flujo de corriente neta en el sistema es un punto de referencia importante para dicho sistema. La desviación en el potencial desde su valor de equilibrio hacia el correspondiente al comienzo de un flujo de corriente en el sistema es lo que se denomina comúnmente como *polarización*, y su

extensión es medida mediante el *sobrepotencial* η , el cual es un potencial extra que debe aplicarse para que la reacción ocurra, y depende del electrodo en cuestión y la solución empleada. Es por ello que en muchas situaciones la predicción termodinámica de una reacción electroquímica no se condice con lo que ocurre experimentalmente. Dicho sobrepotencial es puede expresarse del siguiente modo:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (37)$$

Por lo tanto, en una reacción de transferencia electrónica heterogénea, la constante de velocidad depende del potencial aplicado, a diferencia de una reacción homogénea, la cual solo depende de la temperatura.

3.3.4.5.- Resistividad y Sobrepotencial en las Celdas Electroquímicas

Cuando el potencial de un electrodo es medido con respecto a un electrodo de referencia no polarizable, durante el pasaje de corriente, el valor medido siempre contempla una caída potencial igual a $i.R_s$ debida a la resistencia de la solución, de modo que:

$$E_{apl}(vs.ER) = E(vs.ER) - i.R_s = E_{eq}(vs.ER) + \eta - i.R_s \quad (38)$$

Donde los términos correspondientes al sobrepotencial y a la caída de potencial por la resistencia de la solución son procesos asociados al flujo de corriente.

La caída de potencial óhmica en la solución no debe ser considerada como una forma de sobrepotencial, ya que es característica de la solución y no de la reacción de electrodo en cuestión. La magnitud de su contribución en el potencial de electrodo debe ser minimizada a través del diseño de la celda electroquímica y la elección de la instrumentación adecuada.

Cuando se desea obtener información acerca de una reacción que ocurre en un único electrodo, experimentalmente se hace uso de una celda electroquímica compuesta por el electrodo de interés (electrodo de Trabajo o indicador) acoplado a un electrodo de Referencia (ER) el cual es no polarizable. Si el flujo de corriente no afecta el potencial del electrodo de referencia, el potencial del electrodo de trabajo estará dado por la ecuación (38). Si la caída de potencial debida a la R_s es pequeña ($< 1-2$ mV), la configuración de celda de dos electrodos (**Figura 52-a**) puede ser utilizada en la determinación de las curvas i - E , donde $E \sim E_{apl}$. Sin embargo, cuando se emplean soluciones más resistivas, como aquellas basadas en solventes no-acuosos, debe utilizarse una celda electroquímica de tres electrodos, en la cual el flujo de corriente se establece entre el electrodo de trabajo (EW) y un electrodo auxiliar o contra-electrodo (CE) y el potencial del electrodo de trabajo es monitoreado con respecto a un electrodo de referencia utilizando un dispositivo de alta

impedancia para evitar el pasaje de corriente entre ambos electrodos, de este modo el potencial medido es prácticamente igual a su valor de circuito abierto (**Figura 52-b**).

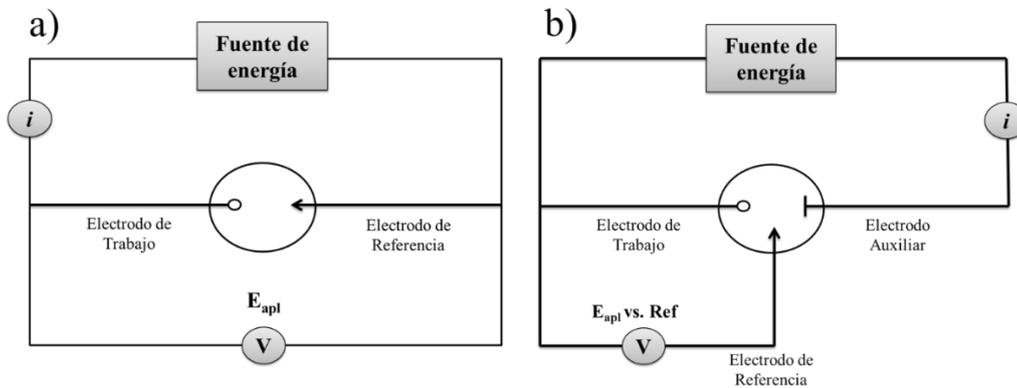


Figura 52. Celda electroquímica de (a) dos, y (b) tres electrodos.

3.3.5.- CINÉTICA DE CONTROL DIFUSIONAL

En el apartado anterior se vio que los distintos procesos que están involucrados en una reacción heterogénea son los que determinan la velocidad de la reacción. Uno de los procesos que gobierna la velocidad de la reacción es la velocidad de transferencia del material electroactivo desde el seno de la solución al electrodo. Si la transferencia de electrones en la interface es rápida, se dice que la cinética electroquímica es de control difusional. Este tipo de sistemas se conocen con el nombre de reversibles o “Nernstianos”, ya que al obedecer las relaciones termodinámicas, en todo momento se cumple la ley de Nernst.

La transferencia de materia desde el seno de la solución al electrodo juega un rol muy importante en la dinámica electroquímica y está dominada por tres tipos de procesos:

- Migración:** Movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico o gradiente de potencial eléctrico.
- Difusión:** Movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de concentración.
- Convección:** Ésta puede provenir por agitación de la solución o movimiento hidrodinámico debido a gradientes de densidad.

La transferencia de masa a un electrodo está gobernada por la ecuación de Nernst-Planck, la cual para una transferencia de masa en una dimensión a lo largo del eje x puede ser escrita como:

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} + C_i(x,t)v(x,t) \quad (39)$$

Donde $J_i(x,t)$ es el flujo total de las i especies ($\text{mol seg}^{-1} \text{cm}^{-2}$) a la distancia x de la superficie, D_i es el coeficiente de difusión (cm^2/seg), $\partial C_i(x,t)/\partial x$ es el gradiente de concentración a

la distancia x , $\partial\phi(x,t)/\partial x$ es el gradiente de potencial, z_i y C_i son la carga y la concentración de las especies i , respectivamente y $v(x,t)$ es la velocidad (cm/seg) con la cual un elemento de volumen de solución se mueve a lo largo del eje x . Los tres términos de la derecha representan la contribución al flujo de la difusión, migración y convección, respectivamente.

En electroquímica es común elegir condiciones de trabajo de forma tal que en la ecuación (39) solo se considere el término difusional. Así, la migración para un sustrato bajo estudio, y en el supuesto de que este tenga cargas, puede ser minimizada colocando un exceso de electrolito soporte (alrededor de 100 veces más concentrado (10^{-1} M) que el sustrato). De esta forma los iones del electrolito serán los encargados del movimiento migratorio.

Los movimientos convectivos pueden minimizarse sin agitar la solución y realizando las experiencias en tiempos menores que el minuto, de manera tal que la convección natural no interfiera. De esta forma el flujo total de materia estará gobernado solamente por el proceso de difusión, y la ecuación (39) se reduce a la siguiente expresión:

$$J_i(x) \cong -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \quad (40)$$

Esta ecuación corresponde a la *primera ley de Fick* la cual establece que el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentración de la especie en consideración.

Por otra parte, la *segunda ley de Fick* establece que el cambio de concentración con el tiempo es igual al cambio del flujo con la distancia, relación que se obtiene a partir de la primera ley y el principio de continuidad de los flujos, y se expresa según la ecuación (41):

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (41)$$

Estas dos leyes son de fundamental importancia para los procesos de electrodos. Como puede apreciarse en la expresión para la segunda ley es una ecuación diferencial de segundo orden, y a cada especie que interviene en el proceso de electrodo se le debe asignar una ecuación diferencial de este tipo. La solución de estas ecuaciones bajo las condiciones experimentales que operan en la celda electroquímica permite conocer cómo es la dependencia de la concentración con la distancia al electrodo y el tiempo, es decir conocer $C_i(x,t) = f(x,t)$. Esto a su vez permitirá calcular la corriente $i = g(x,t)$ (Ecuación(42)), el potencial de electrodo (Ecuación(43)) y demás parámetros de interés (A , n y D_i).

$$i = nFAJ_i(x=0,t) = NFAD_i \left[\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (42)$$

$$E = E_f^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{C_o(x=0,t)}{C_R(x=0,t)} \quad (43)$$

3.3.6.- VOLTAMETRÍA LINEAL Y CÍCLICA

La voltametría engloba un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre las especies electroactivas se obtiene a partir de medidas de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Cuando el potencial es variado con el tiempo a una velocidad constante, la técnica se denomina voltametría de barrido lineal de potencial. La **Figura 53** muestra un diagrama en el cual se indican los componentes de una celda de tres electrodos, instrumento que permite efectuar las medidas voltamétricas de barrido lineal. Además se indica la señal de la perturbación impuesta al electrodo de trabajo y la respuesta obtenida en corriente.

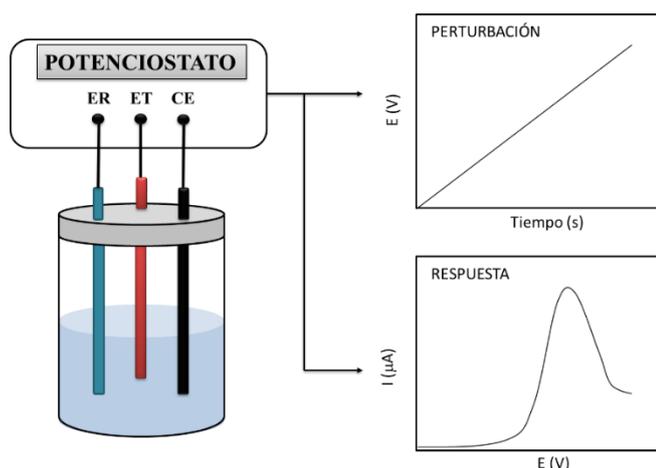


Figura 53. Diagrama del circuito usado en la técnica de barrido lineal de potencial y la respuesta del sistema.

La celda está formada por tres electrodos sumergidos en una solución que contiene la especie a analizar, y el electrolito soporte. Uno de estos electrodos se denomina electrodo de trabajo, cuyo potencial es variado linealmente con el tiempo. El segundo es un electrodo de referencia cuyo potencial permanece constante durante la medida. El tercer electrodo es un electrodo auxiliar o contraelectrodo, de gran área respecto del electrodo de trabajo, de tal forma que el flujo de corriente sea controlado por el electrodo de trabajo.

En voltametría lineal el potencial es una función lineal del tiempo. Si luego de un cierto tiempo ($t=\lambda$), se invierte el sentido de barrido de potencial se observará un proceso complementario, el de reducción, y la técnica se denominará voltametría de barrido cíclico (**Figura 54**).

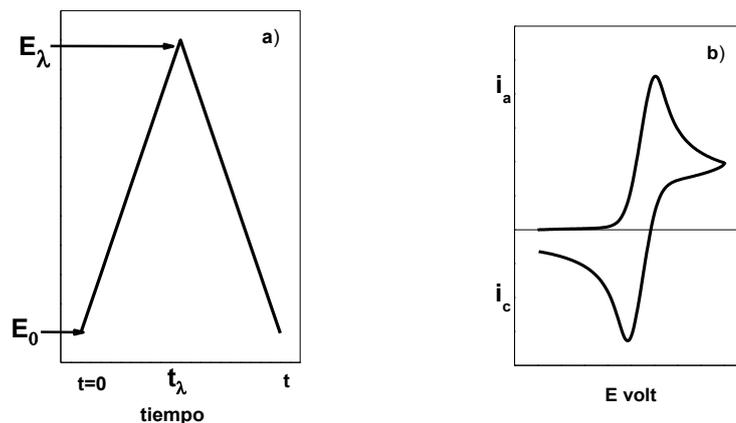


Figura 54. Voltametría cíclica. (a) Perturbación potenciodinámica; (b) Respuesta en corriente.

La forma de la onda de corriente del proceso de electrodo simple sin complicaciones puede explicarse teniendo en cuenta que a medida que el potencial del electrodo se hace más positivo, la concentración de la especie electroactiva “R” disminuye en la interface incrementándose el flujo de materia hacia la superficie y por lo tanto la corriente. Cuando el potencial del electrodo de trabajo es mayor que el E^0 , la concentración de “R” sobre la superficie del electrodo tiende a cero y la difusión de la especie electroactiva y la corriente alcanzan un valor máximo. La onda complementaria puede explicarse teniendo en cuenta que al potencial E^0 existe un exceso de "O" sobre la superficie del electrodo. Por lo tanto, cuando el barrido de potencial cambia su dirección, el exceso de "O" comienza a reducirse dando lugar a una corriente catódica.

Teniendo en cuenta nuevamente la reacción de electrodo reversible, para obtener el valor de la función corriente hay que resolver las ecuaciones diferenciales (segunda ley de Fick) para cada especie y aplicar las condiciones de contorno que describen el sistema.

$$\frac{\partial C_{R(x,t)}}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_{R(x,t)}}{\partial x^2} \tag{44}$$

$$\frac{\partial C_{O(x,t)}}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_{O(x,t)}}{\partial x^2} \tag{45}$$

Las condiciones iniciales de contorno ($t=0$ y para todo valor de x y O ausente) son:

$$C_{R(x,0)} = C_R^* \quad \text{y} \quad C_{O(x,0)} = 0 \tag{46}$$

Las condiciones semi-infinitas son:

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{x \rightarrow \infty} C_{R(x,t)} = C_R^* \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_{O(x,t)} = 0 \end{array} \right.$$

$$t > 0 \quad (47)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{O(x,t)} = 0$$

La condición semi-infinita indica que a distancias grandes del electrodo la concentración alcanza un valor constante, el valor de la concentración inicial.

Por otra parte el balance de materia en la superficie del electrodo (siempre y cuando no haya adsorción de R u O , o acumulación de O sobre la superficie) exige que los flujos cumplan con:

$$D_R \left(\frac{\partial C_{R(x,t)}}{\partial x} \right)_{x=0} + D_O \left(\frac{\partial C_{O(x,t)}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (48)$$

En la técnica de voltametría la variación de potencial con el tiempo es expresada por:

$$E_{(t)} = E_i + vt \quad (49)$$

Donde E_i es el potencial inicial y v es la velocidad de cambio de potencial (V/s).

Las soluciones de las ecuaciones diferenciales junto con las condiciones de contorno del sistema, no serán discutidas en esta tesis, pero pueden encontrarse en bibliografía [209]. Como solución se obtiene una función numérica dependiente del potencial del electrodo de trabajo. Esta función permite calcular la corriente y se la conoce como función corriente ($\chi_{(\sigma,t)}$), mientras que la dependencia de la corriente con el potencial puede expresarse como:

$$i = nFAC_o^* (\pi D_o \sigma)^{1/2} \chi_{(\sigma,t)} \quad (50)$$

La resolución numérica de $\chi_{(\sigma,t)}$ da como resultado tablas de la función corriente adimensional ($\chi_{(\sigma,t)}$) en función del potencial $n(E-E_{1/2})$, siendo E el potencial aplicado y $E_{1/2}$ el potencial de media onda. A partir de estas tablas es posible reconstruir los voltagramas teóricos con el uso de los parámetros necesarios.

La función es máxima cuando $n(E-E_{1/2}) = -28,5$ mV, alcanzando un valor de 0,4463 a 25 °C. El máximo de corriente (corriente de pico) está dada por:

$$i_{pa} = 0,4463 nFAC_o^* D_o^{1/2} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} \quad (51)$$

De las tablas de ($\chi_{(\sigma,t)}$) en función del potencial, el potencial de pico E_p está relacionado al $E_{1/2}$ mediante:

$$E_p = E_{1/2} \pm 1,109 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (52)$$

Donde el signo + es para la oxidación y el - para la reducción. A 25 °C $E_p - E_{1/2}$ es 28,50 mV/n.

El ancho de pico puede definirse como:

$$\Delta E = E_p - E_{p/2} = 2,3(RT/nF) = \frac{60}{n} mV \quad (53)$$

Por lo tanto para una onda reversible, E_p es independiente de la velocidad de barrido, e i_p es proporcional a la $v^{1/2}$. Estas dos propiedades indican un control difusional. En cambio, si la transferencia de carga es irreversible, i_p es proporcional a la $v^{1/2}$, pero E_p es dependiente de la velocidad de barrido.

Una constante de interés en voltametría es $i_{pa} / v^{1/2} C_O^* A$, proporcional a la llamada función corriente, la cual depende de $n^{3/2}$ y $D_O^{1/2}$. Esta constante puede utilizarse para determinar el número de electrones que intervienen en una reacción de electrodo, si se asume un valor de D_O .

3.3.6.1.- Determinación de potenciales de oxidación y reducción

Tomando en cuenta el sistema reversible simple $R \Leftrightarrow O + ne^-$ el potencial formal E_F^0 de la cupla se encuentra centrado entre el potencial de pico anódico (E_{pa}) y el potencial de pico catódico (E_{pc}), pudiéndose calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_F^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (54)$$

En electroquímica además de los sistemas simples como el anteriormente descrito se pueden encontrar sistemas más complicados, en los cuales a las transferencias de electrones pueden acoplarse reacciones químicas homogéneas, obteniéndose mecanismos del tipo electroquímico-químico (EQ), electroquímico-químico-electroquímico (EQE), etc. En estos casos se obtendrán diferentes respuestas electroquímicas en relación a la reacción reversible simple, de acuerdo al mecanismo que se trate en particular. Como en la sección anterior, para obtener las distintas respuestas en corriente y potencial se deben plantear ecuaciones diferenciales y tener en cuenta las distintas condiciones de contorno que describen al sistema. De este modo el análisis de datos se deberá hacer planteando modelos y comparándolos luego con los datos experimentales, los cuales de acuerdo al tipo de mecanismo presentaran mayor o menor complejidad. Estos tipos de mecanismos han sido ampliamente estudiados, y pueden encontrarse en la bibliografía [209].

3.4.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE POLÍMEROS

La polimerización electroquímica es un área interdisciplinaria que contempla la ciencia de los materiales, la electroquímica y los polímeros, como así también sus aplicaciones y las de sus productos.²¹⁰

Los métodos electroquímicos demostraron ser una herramienta poderosa para el desarrollo y caracterización de nuevos materiales, tales como los polímeros conductores o también llamados “metales sintéticos”, los cuales, como se expuso anteriormente constan de polímeros orgánicos que bajo determinadas condiciones pueden exhibir una elevada conductividad eléctrica, permitiendo ubicarlos en el intervalo de conductores metálicos y semiconductores.^{211,210,212}

La primer síntesis y caracterización electroquímica de un material insoluble se realizó aproximadamente 150 años atrás, cuando Letheby reportó la oxidación anódica de anilina en una disolución de ácido sulfúrico diluído, obteniéndose un producto insoluble en agua de aspecto brillante y color azul oscuro.²¹³ Sin embargo recién en el año 1977 adquirió mayor relevancia el estudio y desarrollo de polímeros conductores con el descubrimiento de Heeger, MacDiarmid y Shirakawa, en donde el dopaje químico de poliacetileno (PA) con yodo modificó la conductividad de éste, dotándolo de propiedades de metálicas debido a un incremento en la conductividad de 10 órdenes de magnitud.¹⁹² Éste descubrimiento motivó a muchos grupos de investigación a focalizar sus estudios de investigación en el desarrollo de materiales orgánicos conductores para su potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento y conversión de energía, como así también en dispositivos electrónicos, electrocrómicos, sensores, etc.²¹² Si bien el poliacetileno dopado no era estable y se degradaba fácilmente por oxidación, un gran número de otros polímeros conductores con propiedades similares fueron sintetizados, tales como el polifenileno (PP), polifenilenvinileno, polipirrol (PPy), politiofeno (PTh), y polianilina (PANI).²¹⁴⁻²¹⁷

Hoy en día, por lo tanto, se conoce un gran número de monómeros que dan lugar a la formación de polímeros conductores. Entre tales materiales de partida pueden mencionarse los derivados sustituidos de hidrocarburos y heterociclos, aunque también otros compuestos nuevos han sido desarrollados, tal como el 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**),²⁰⁸ el cual es conocido por sus propiedades de conductividad.

La síntesis electroquímica de polímeros conductores se lleva a cabo en su mayoría mediante la oxidación anódica de las especies monoméricas en cuestión, aunque hay excepciones en donde se realiza mediante la reducción catódica del precursor monomérico. Desde el punto de vista de la

electroquímica molecular, el aspecto más relevante es el mecanismo de electropolimerización, el cual involucra la formación inicial de oligómeros, seguida por los pasos de nucleación y el crecimiento, dando lugar a la formación de la estructura polimérica. El conocimiento de los detalles mecanísticos son importantes al momento de optimizar las condiciones para la síntesis electroquímica de un determinado polímero, dado que juegan un rol decisivo en la determinación de la calidad del material fabricado.^{211,212}

Otro punto clave en la electroquímica de polímeros es el proceso de dopado, el cual difiere totalmente con el dopado de los semiconductores inorgánicos, y corresponde más bien a una oxidación en el caso de un dopaje tipo “p” y a una reducción para el caso del tipo “n”. De modo que, en términos electroquímicos, el proceso de dopado consta de reacciones redox en la matriz polimérica, y por lo tanto resulta importante el conocimiento de las características de cada reacción redox que tiene lugar en el material polimérico, tal como el rango de potencial en cual ocurre la carga, como así también su nivel máximo de oxidación previo a la degradación de éste.²¹²

La electropolimerización ha demostrado su utilidad en aspectos tales como:

- ✓ Síntesis de nuevos materiales poliméricos.
- ✓ Síntesis de polímeros conductores.
- ✓ Inicio selectivo de la polimerización mediante el control selectivo del potencial.
- ✓ Polimerización selectiva intramolecular e intermolecular.
- ✓ Estudio de los aspectos cinéticos, termodinámicos y mecanísticos de una reacción.
- ✓ Influencia de los parámetros electroquímicos en la polimerización.
- ✓ Control o modificación de la arquitectura polimérica por control de los parámetros electroquímicos.
- ✓ Modificación de las propiedades de polímeros conductores mediante cambios en el dopaje.
- ✓ Modificación de electrodos con polímeros y de polímeros con micropartículas.

3.4.1.- MECANISMO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES (PCs)

3.4.1.2.- Electropolimerización Anódica

La oxidación anódica de los precursores monoméricos constituye el método de síntesis de polímeros conductores más importante y mayormente utilizado. Este proceso consta de una secuencia de reacciones de acoplamiento, en donde cada acoplamiento tiene que ser activado por dos especies, con una estequiometría electroquímica de 2.07 – 2.6 F/mol de monómero,^{218,219} dado

que el proceso de formación de la película requiere de 2 electrones por molécula (2 F/mol) y la carga adicional se requiere normalmente para la oxidación reversible del polímero conjugado. Como el potencial requerido para oxidar el monómero es siempre mayor que el necesario para oxidar los intermediarios oligoméricos o el polímero resultante, ambos procesos (la formación del polímero y su oxidación) ocurren simultáneamente. En base a la estequiometría expuesta anteriormente, la ecuación química que describe la reacción completa de electropolimerización a partir de un monómero HMH es:



Donde $(2n+2)$ electrones están involucrados en el proceso de polimerización mismo, mientras que la carga adicional de la película polimérica requiere de nx electrones. En general, x adquiere valores comprendidos entre 0.25 y 0.40, y representa el grado o nivel de dopaje del polímero.

➤ Primer paso en la Electropolimerización: Oligomerización

Si bien en la actualidad no se conoce completamente el mecanismo de la electropolimerización de polímeros conductores, y aún continúa siendo objeto de discusión, el primer concepto mecanístico para la formación de PCs fue reportado por Diaz y col.^{218,219} para la polimerización anódica del pirrol, en donde sugiere que, análogamente a los procesos de polimerización iónicos y radicalarios, los monómeros electroactivos dimerizan en la posición α luego de su oxidación sobre el electrodo, con la posterior eliminación del protón del σ -dímero doblemente cargado, dando lugar a la formación de un dímero neutro aromático (**Figura 55**). Este dímero, con mayor conjugación, se oxida más fácilmente que el monómero de partida, de modo tal que es oxidado inmediatamente a su catión radical experimentando luego el siguiente paso de acoplamiento con otro catión radical monomérico. Luego, a partir del trímero cargado resultante ocurre nuevamente la eliminación de los protones, y de esta modo sigue el proceso de reacción de propagación de la cadena.

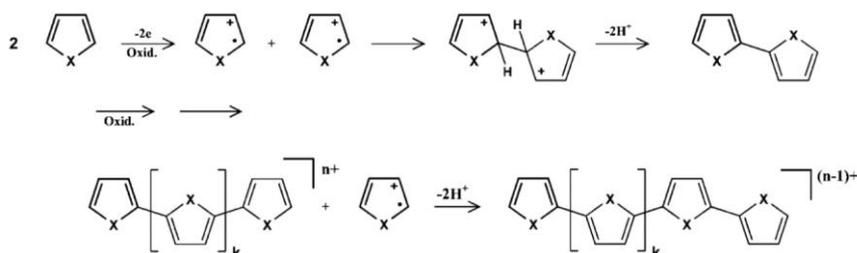


Figura 55. Mecanismo de generación electroquímica del polipirrol a partir de pirrol.

Si bien este mecanismo de electropolimerización con algunas modificaciones, aún sigue siendo ampliamente aceptado, resultados experimentales indican que este modelo de propagación en cadena es demasiado simple y no contempla ciertos factores, ya sean estos estructurales, tales como la disminución de la reactividad de la cadena oligomérica con el incremento de su longitud, el efecto de los sustituyentes, y aspectos electrónicos relacionados con la estabilización por resonancia, como así también cuestiones experimentales, los cuales ejercen una influencia decisiva en el curso de la reacción y en el producto final obtenido de la electropolimerización.^{220,221}

Por ejemplo, mediante estudios basados en la Aproximación Oligomérica, se demostró que para tiofenos y pirroles, las reactividades de las especies monoméricas de partida siempre son elevadas pero decrecen drásticamente para los oligómero.^{222,223} Por lo tanto, se concluyó que en el primer paso ocurre una dimerización rápida de los iones radicales de los monómeros de partida, pero la tendencia al acoplamiento entre los oligómeros cargados y un catión radical del monómero disminuye en función de la longitud de la cadena oligomérica. Hay dos razones por las cuales la propagación de la cadena mediante la reacción de acoplamiento entre un oligómero y un monómero es bastante improbable, y éstas son:

- (1) Las velocidades de dimerización de los cationes radicales son extremadamente altas,²²⁴ por lo tanto aún a bajas concentraciones, la reacción de dimerización de los cationes radicales monoméricos predomina.
- (2) Ciertos estudios han demostrado que no es la velocidad de acoplamiento sino la velocidad de eliminación de los protones lo que podría ser el paso determinante de la velocidad.²²⁵ De modo que la acidez de los σ -dímeros intermediarios disminuye en una cadena en crecimiento en función de su longitud, debido al efecto de resonancia estabilizador que exhibe el oligómero conjugado.^{226,227}

De este modo, es prácticamente nula la probabilidad de un incremento permanente en la longitud del polímero basado en el acoplamiento sucesivo de cationes radicales monoméricos con la cadena.²²⁸

Originalmente se asumía que la eliminación del protón era la reacción rápida, siendo la re-aromatización del sistema la fuerza impulsora de dicha eliminación. No obstante, otros experimentos demostraron que las velocidades de eliminación del protón de los intermediarios podrían disminuir tan drásticamente que los σ -dímeros cargados con más de cuatro unidades en un segmento de la cadena conjugada presentaban una gran estabilidad.^{220,225} Por lo tanto, generalizando estos resultados se puede afirmar que la estabilidad de las cargas positivas, y por lo

tanto la eliminación del protón en un σ -dímero depende de factores electrónicos y de la extensión del sistema conjugado.

Durante la fase inicial de la electropolimerización, los intermediarios catiónicos generados en la superficie del electrodo forman oligómeros en solución a partir del acoplamiento de los cationes radicales generados. Luego, el comienzo del proceso de deposición, que implica tanto oligómeros cortos como largos, depende de la naturaleza química y la reactividad del electrodo, por ejemplo ITO o Pt.²²⁹⁻²³¹

Cabe señalar que la eficiencia de electropolimerización y la cantidad de oligómeros solubles formados durante la oxidación anódica, como así también la deposición de la película dependen en gran medida de diferentes parámetros experimentales tales como el potencial de formación, la concentración del monómero, el solvente y el electrolito empleado, como así también de la técnica electroquímica empleada y la escala de tiempo experimental. Además, otro factor de importancia es la temperatura, ya que por ejemplo, en muchos casos se ha encontrado que la disminución de la temperatura aumenta la eficiencia de la deposición. Estos resultados se justifican debido al hecho que la solubilidad de los oligómeros disminuye con la disminución de la temperatura.²³²

Otro factor importante que influye significativamente en las reacciones de electropolimerización corresponde a la selección del compuesto de partida. Es decir, típicamente se emplea un monómero como material de partida pero también podría ser un oligómero corto ($n = 2-6$). Además, los monómeros pueden ser modificados químicamente mediante la introducción de grupos funcionales, modificando de este modo su reactividad. En este marco, el patrón de sustitución como una función de su naturaleza o su posición es un parámetro adicional que controla la cinética de electropolimerización. La modificación más sencilla consiste en la elongación del monómero de partida a un dímero u oligómeros más largos. Bajo estas condiciones, dos parámetros esenciales cambian:

- (1) El potencial de oxidación disminuye con el incremento de la longitud de la cadena.
- (2) La cinética de reacción se desacelera con el incremento en la longitud de la cadena.²¹²

En el primer caso, la disminución de los potenciales de oxidación que presentan estos oligómeros facilita las electropolimerizaciones sin defectos, ya que al trabajar a potenciales menores no se producen reacciones nucleofílicas entre el solvente y los oligómeros en crecimiento, permitiendo incluso llevar a cabo polimerizaciones en medio acuoso. En el segundo caso, con respecto a la elongación del material de partida, los cambios más dramáticos conciernen a la cinética.

Por otra parte, en caso que el material de partida se encuentre modificado mediante la introducción de sustituyentes atractores de electrones, el sistema presentará un incremento en el potencial de oxidación con respecto al de su homólogo sin sustituir debido a la mayor dificultad para extraer un electrón, mientras que la presencia de grupos donores de electrones disminuye el potencial de oxidación.^{220,233} Más aún, la posición del sustituyente en el monómero de partida puede influir significativamente en la reactividad del compuesto y las razones se deben generalmente a efectos electrónicos y resonantes que presentan los cationes radicales.

➤ Deposición, Nucleación, Crecimiento y Procesos en Estado Sólido

Como se mencionó anteriormente, el proceso de polimerización electroquímica comienza con la formación de los oligómeros en solución. Luego le sigue el proceso de deposición, el cual contempla la nucleación, el crecimiento y procesos químicos bajo condiciones de estado sólido. Estos procesos son generados, y a su vez monitoreados mediante el empleo de técnicas electroquímicas potenciodinámicas, potencioestáticas o galvanostáticas.

En particular, las técnicas potenciodinámicas proveen información acerca de la velocidad de crecimiento de los polímeros conductores. Por ejemplo, en un experimento de voltametría cíclica lineal el incremento en la magnitud de la corriente con cada nuevo ciclo en el voltograma es una medida directa del incremento en el número de sitios redox superficiales accesibles. Asumiendo un crecimiento lineal, la velocidad relativa de crecimiento por ciclo (v_g) puede calcularse a partir de la corriente anódica de pico (i_{pa}^{pol}) de la oxidación del respectivo polímero (ecuación (55)), donde k es una constante de proporcionalidad y n es el número de ciclos ($n \geq 2$). A su vez, v_g depende también de la velocidad de barrido de potencial, la concentración de monómero en la solución, y de otros parámetros.

$$v_g = k \frac{i_{pa}^{pol}}{(n-1)} \quad (55)$$

No obstante, si bien las técnicas potenciodinámicas de barrido de potencial brindan información acerca del crecimiento de una película electroactiva, éstas no proveen información directa acerca de los mecanismos de nucleación y crecimiento. Esto se debe a que durante un experimento potenciodinámico las películas poliméricas son cargadas y descargadas y consecuentemente los procesos de crecimiento son interrumpidos. Por lo tanto, resulta adecuado para el estudio de tales procesos el empleo de técnicas potencioestáticas, tales como las de saltos de potencial.

En la electrodeposición de PCs se han discutido diferentes modelos para la formación de la capa o película y todos ellos están referidos a la deposición de metales.²³³ Por lo tanto, hay dos tipos de nucleación, llamadas instantáneas y progresivas; y hay tres tipos de crecimiento que implican procesos uni-(1D), bi-(2D) y tridimensionales (3D). En el caso de la nucleación instantánea, el número de núcleos es constante y crecen sin la formación de nuevos núcleos; mientras que en la nucleación progresiva los núcleos son generados en todo momento. En cuanto a los procesos de crecimiento, el crecimiento 1D ocurre en una única dirección, perpendicular al electrodo. En el crecimiento 2D, los núcleos crecen preferentemente en paralelo al electrodo; y en el crecimiento 3D, las velocidades para los procesos perpendiculares y paralelos al electrodo son muy similares. Durante el proceso de deposición, el mecanismo podría cambiar debido a la superposición de los núcleos en crecimiento.

Basados en estas características generales, en la literatura se presentan dos modelos que en especial podrían describir los procesos de nucleación y crecimiento de los PCs. El primero de ellos está relacionado con el mecanismo de electropolimerización de Diaz²¹⁶ y asume la adsorción del monómero sobre la superficie del electrodo seguido por un proceso de propagación de la cadena donde las unidades de monómeros oxidadas se acoplan en el extremo de la cadena oligomérica unida a la superficie. El segundo modelo se asemeja a los resultados obtenidos a partir de medidas potenciodinámicas con electrodo de disco rotatorio y medidas espectroscópicas.^{231,234,235} Este modelo asume que el compuesto de partida es oxidado en el electrodo formando oligómeros solubles en la capa de difusión del electrodo. Luego los oligómeros saturan esta interfase y comienza la nucleación y crecimiento del PC.

Como ya se mencionó, los métodos de salto de potencial son muy útiles a la hora de explorar los mecanismos de crecimiento y nucleación en PCs, pero no ofrecen información directa acerca de pasos químicos durante la deposición. Estos datos pueden ser obtenidos a partir de experimentos voltamétricos con películas oligoméricas bajo condiciones de estado sólido.

En resumen, todos los resultados encontrados recientemente en literatura excluyen un simple mecanismo de propagación de la cadena para la formación de polímeros conductores, sino que consideran que el proceso de electropolimerización involucra tres etapas diferentes, las cuales son:

- (1) La oxidación del monómero en el electrodo y la formación de oligómeros solubles en las capas de difusión a partir preferencialmente de sucesivos pasos de dimerización.
- (2) La deposición de los oligómeros, que implica los procesos de nucleación y crecimiento.

- (3) Polimerización del estado sólido produciendo cadenas más largas y materiales entrecruzados.

3.4.2.- CARGA Y DESCARGA DE POLÍMEROS CONDUCTORES

3.4.2.1.- Propiedades redox de oligómeros y polímeros conjugados

Análogamente a las reacciones redox en solución, las películas poliméricas se cargan negativamente durante la reducción electroquímica y positivamente en el caso de la oxidación. Cabe aclarar que, para mantener la electroneutralidad durante dicho proceso de dopado electroquímico, los contra-iones del electrolito soporte difunden desde y hacia el interior de la película durante la carga y hacia afuera durante la descarga del polímero.

Los experimentos de barrido de potencial son muy sensibles a reacciones redox que involucran adsorción de un reactivo o producto. La voltametría cíclica de una especie con propiedades redox adsorbida sobre la superficie del electrodo es diferente a cuando se encuentra en solución, debido a que no hay un paso de transporte de masa para considerar. La técnica electroquímica más utilizada para monitorear tales procesos de cargado es la voltametría cíclica y los conceptos teóricos que describen la respuesta voltamétrica durante el cargado y descargado de una película delgada electroactiva fueron desarrolladas hace cuatro décadas.^{209,236} La forma típica de un voltagrama cíclico para una transferencia electrónica “Nernstiana” (reversible) con la isoterma de Langmuir describiendo la adsorción se presenta en la **Figura 56**. Esta isoterma presupone que:

- Todos los sitios del sólido tienen igual actividad para la adsorción.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Cada unión adsorbato-adsorbente tiene la misma estructura y sucede por el mismo mecanismo.
- Cada sitio o poro del sólido puede albergar una sola molécula de adsorbato.

En la mencionada **Figura 56**, se observan dos picos simétricos donde las cargas (las áreas bajo los picos) para la oxidación y la reducción son iguales. Los picos de corrientes y el decaimiento a cero es debido a que hay una cantidad fija de reactivo presente. Además, los voltagramas cíclicos reversibles presentan ondas catódicas y anódicas completamente simétricas y son una imagen especular una de otra con idénticos potenciales de picos y niveles de corrientes. La corriente en un caso reversible viene dada por la siguiente expresión:

$$i = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_T v e^\theta}{RT(1 + e^\theta)^2} \quad (56)$$

Donde $\theta = (nF/RT)(E - E^0)$ y $\Gamma_T = \Gamma_O + \Gamma_R$ corresponde a la superficie total cubierta. Γ_O y Γ_R son los respectivos grados de cubrimiento. Como la carga que pasa debe mantenerse constante, si se incrementa la velocidad de barrido, la corriente de pico debe también incrementarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_O^* v}{4RT} \quad (57)$$

Donde Γ_O^* es la cobertura máxima para las especies O.

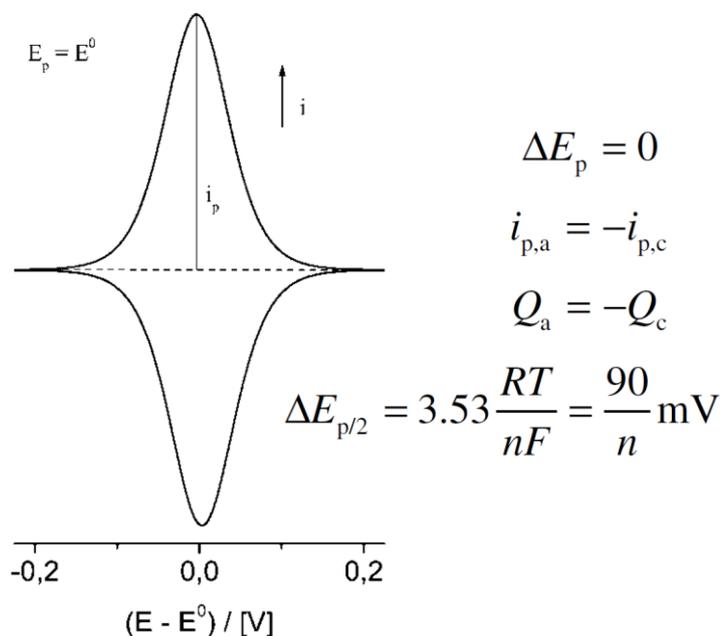


Figura 56. Voltagrama cíclico teórico para una película de capa fina adsorbida sobre el electrodo.

Además de la simetría de las ondas, también es característico que, en contraste con lo previsto para sistemas redox solubles, la corriente i y la velocidad de barrido v son directamente proporcionales, lo mismo que lo observado para una corriente capacitiva pura y este hecho ha llevado a algunos tratamientos de adsorción en términos de pseudo-capacidades. En principio, las reglas anteriores son válidas sólo para capas monomoleculares. Con el incremento en el espesor de la película, la difusión toma lugar durante el cargado/descargado de la película y como consecuencia la respuesta voltamétrica cambia gradualmente del voltagrama simétrico a la clásica forma asimétrica con la i proporcional a $v^{1/2}$.

Los rasgos característicos de un voltagrama cíclico de polímeros conductores son: una onda anódica empinada en el comienzo del cargado, es decir al inicio de la inyección de carga, seguido por una meseta ancha y plana cuando se incrementa el potencial. En el barrido inverso aparece una onda catódica corrida en potencial, al final de la meseta pseudo-capacitiva, como se muestra en la **Figura 57** para poli-(4,4'-dimetoxibitiofeno).^{212,237}

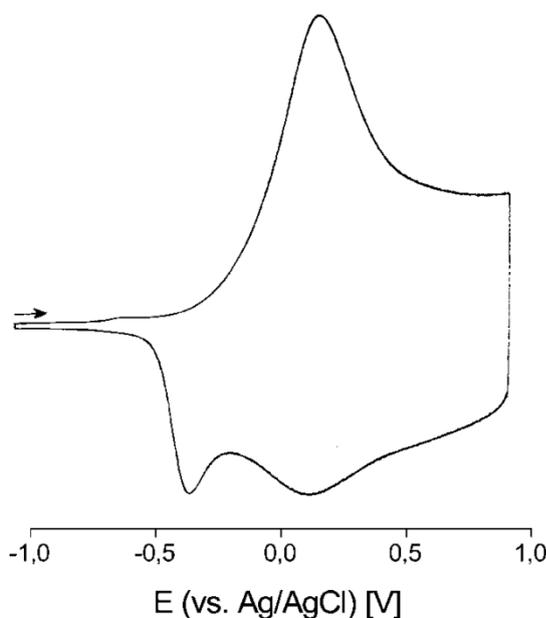


Figura 57. Voltamperograma cíclico de la oxidación del poli-(4,4'-dimetoxibitiofeno) en DCM/TBAPF₆ 0,1 M a 200 mV/s. Figura tomada de referencia.

Una característica adicional de los experimentos de voltametría con PCs es la separación visible entre la onda de carga anódica y la descarga catódica (histéresis) (**Figura 57** vs. **Figura 56**). Esta desviación de su comportamiento ideal, que se refleja en los valores de $E_{p1/2}$ alejándose del valor de $3.53 RT/nF$, correspondiente a un proceso reversible, se atribuyen a las interacciones entre centros reactivos en la película.

3.4.3.- ELECTROPOLIMERIZACIÓN. Aspectos Experimentales

Si bien la síntesis electroquímica de un determinado material polimérico tiene sus singularidades, existen factores que son intrínsecos a la electropolimerización en sí y que deben tenerse en cuenta en el momento en que se decide realizar la síntesis de un nuevo material polimérico empleando técnicas electroquímicas.

La experimentación normalmente se inicia con la evaluación voltamétrica del medio electrolito seleccionado para verificar el estado del sistema electroquímico en conjunto, y

consecutivamente se reemplaza la solución de electrolito por la solución que contiene el material de partida (monómero), lo cual nos permitirá definir los parámetros electroquímicos para llevar a cabo la síntesis posteriormente. Tanto en esta etapa como en la síntesis misma se requiere de un control estricto de las variables electroquímicas como así también de aspectos tales de la pureza del medio y de los componentes del sistema bajo estudio. Es decir, a nivel laboratorio las consideraciones que deben tenerse en cuenta son:

- ✓ Selección apropiada de los electrodos y de la configuración de la celda electroquímica a utilizar.
- ✓ Selección de un medio de reacción de elevada pureza, con una conductividad apropiada y compatible químicamente con el resto del sistema, lo cual significa elegir apropiadamente el solvente y el electrolito soporte a utilizar.
- ✓ Selección de la técnica electroquímica y los parámetros adecuados para llevar a cabo la electropolimerización.

Para obtener reproducibilidad en la generación de estructuras poliméricas con idénticas propiedades electroquímicas y estructurales es necesario mantener los parámetros seleccionados para llevar a cabo el crecimiento, dado que pequeñas variaciones de éstos tales como la temperatura, la técnica empleada y los parámetros elegidos de ésta, el solvente, el electrolito soporte, como así también la concentración del monómero ocasionan cambios significativos en las propiedades físico-químicas del material obtenido.²¹² La principal razón se debe a la susceptibilidad de la reacción a las condiciones de reacción, tal como se mencionó en el desarrollo teórico del proceso de electropolimerización.

3.5.- FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL

El fotovoltaje superficial es un fenómeno que surge cuando los portadores de cargas fotogenerados son separados en el espacio.^{238,239} Las técnicas empleadas en la determinación del fotovoltaje superficial son no destructivas y sin contacto con la muestra, permitiendo el estudio de las propiedades electrónicas de una amplia variedad de materiales semiconductores. Desde el primer trabajo realizado por Brattain and Bardeen a principios de los años 1950,²⁴⁰ las mediciones de SPV han resultado ser una poderosa herramienta no sólo para la investigación de materiales semiconductores e interfaces, sino también en sistemas moleculares y biológicos.²³⁸

La señal de SPV depende de la cantidad de carga de carga separada en el espacio (Q), de la distancia de separación entre los portadores de cargas negativas y positivas (d_s) y de la constante dieléctrica del medio ($\epsilon\epsilon_0$, donde ϵ es la constante dieléctrica relativa y $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$). Además, ha sido demostrado que el fotovoltaje superficial es equivalente al potencial de un capacitor de placas paralelas cargados, de modo que:²⁴⁰

$$SPV = Q \frac{1}{\epsilon_0} d_s \quad (58)$$

Donde Q se obtiene por integración de los portadores de cargas fotogenerados del mismo signo sobre el espesor de la capa bajo estudio. En la **Figura 58** se muestra una serie de los mecanismos de separación de cargas más comunes.

Generalmente las medidas de fotovoltaje superficial pueden realizarse mediante el empleo de dos técnicas, conocidas como “*Kelvin Probe*” y “*Aproximación Metal-Semiconductor-Aislante (MIS)*”. Si bien más adelante se detallará con mayor precisión acerca de éstas, en la primera el SPV se determina a través de la medida en la diferencia del potencial de contacto (CDP) entre la muestra y un electrodo metálico oscilante, tanto en oscuridad como bajo iluminación, obteniéndose el valor de SPV de la diferencia entre ambas determinaciones de CPD; mientras que en la segunda aproximación (MIS) la muestra junto con un electrodo semitransparente, separadas por un material aislante, se encuentran fijas conformando un capacitor, y pero la intensidad de la luz incidente es modulada.

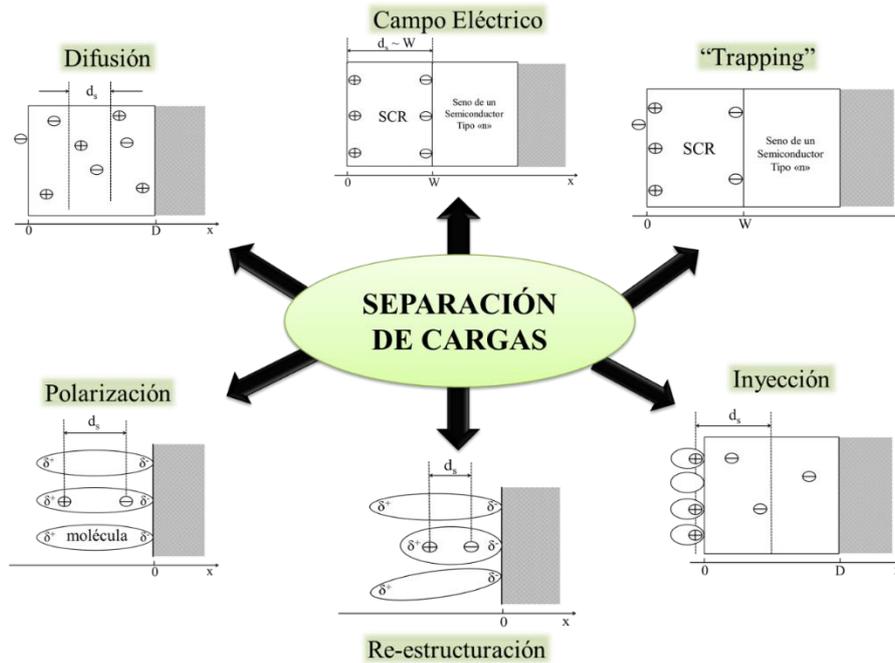


Figura 58. Diferentes procesos que ocasionan estados de separación de cargas.

3.5.1.- REVISIÓN DE CONCEPTOS FUNDAMENTALES

3.5.1.1.- Estructura electrónica de superficies

Para comenzar con la revisión teórica del fenómeno del fotovoltaaje superficial, es necesario recapitular antes las propiedades eléctricas básicas superficiales de los materiales semiconductores. En general, una superficie es definida como la frontera o el límite entre dos materiales con diferentes propiedades físicas. Cuando un semiconductor se encuentra expuesto al vacío o a una atmósfera gaseosa, se refiere a la superficie entre ambos como "superficie libre", mientras que la superficie entre el semiconductor y otro sólido se denomina comúnmente "interface".

La estructura periódica de un material semiconductor cristalino ideal da lugar a la aparición de bandas de energía permitidas, las cuales se encuentran separadas por un espacio o banda de energía prohibida. La terminación de la estructura periódica de un semiconductor en su superficie libre puede dar lugar a la formación de estados electrónicos superficiales los cuales se ubican en el band gap, y/o una doble capa de carga, conocida como dipolo superficial.

La aparición de tales estados localizados induce la transferencia de carga entre el seno y la superficie del material para restablecer el equilibrio térmico entre ambos. Por lo tanto la densidad de cargas libres en la vecindad de la superficie se desvía de su valor de equilibrio en el seno, dando lugar a la generación de una región espacial de carga superficial (SCR) la cual no es eléctricamente neutra y por lo tanto existe en ella un campo eléctrico y consecuentemente una caída de potencial

a través de ella. Por lo tanto, aún bajo condiciones de equilibrio, el potencial en la superficie, V_s , es diferente al potencial eléctrico en el seno. Para visualizar lo anteriormente expuesto, consideremos un semiconductor tipo “n” con una superficie empobrecida, por ejemplo uno donde las cargas mayoritarias (electrones) se encuentran atrapadas en tales estados superficiales de modo tal que su concentración en la vecindad de la superficie es menor que su valor de equilibrio, pero aún mayor que la densidad de cargas minoritarias. (**Figura 59**)

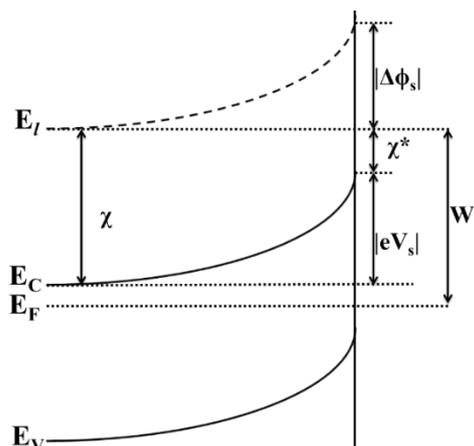


Figura 59. Representación esquemática del diagrama de bandas de la región espacial de cargas en la superficie (SCR) en un semiconductor tipo “n” en equilibrio térmico.

Como puede apreciarse en la **Figura 59**, la caída de potencial a través de la SCR se manifiesta mediante una curvatura en las bandas del semiconductor, en la cual los electrones son repelidos en la superficie mientras que los huecos son atraídos hacia ella por los electrones que se encuentran atrapados en tales estados superficiales.

Además de los estados superficiales, otro fenómeno importante asociado a la superficie de un semiconductor es el dipolo superficial, $\Delta\phi$. La barrera superficial usualmente está caracterizada mediante la afinidad electrónica χ , definida como la energía necesaria para remover un electrón desde la banda de conducción hacia el vacío. En la interfase o en la superficie de un semiconductor real, una barrera superficial efectiva puede ser determinada también por la contribución de dipolos microscópicos, debidos a, por ejemplo, reconstrucción, cambios estequiométricos o adsorción.

La diferencia entre el efecto de los estados superficiales y los dipolos superficiales en el diagrama de bandas de un semiconductor se ilustra mejor mediante definiendo un nivel de vacío local, E_l , definido como la energía de un electrón en un dado punto del espacio en donde se encuentra libre de la influencia del potencial del cristal, pero no de potenciales macroscópicos (como por ejemplo aquellos debido al campo eléctrico en la SCR).²⁴¹ Por lo tanto, este nivel de vacío local debe seguir cualquier modificación del potencial eléctrico en la muestra. Teniendo en

cuenta la definición del nivel de vacío local, la afinidad electrónica se define como $\chi = E_l - E_c$, donde E_c denota la banda de conducción. En la superficie, la afinidad electrónica efectiva, χ^* , puede diferir de la del seno del material debido a los efectos de los dipolos superficiales discutidos previamente. Estas cantidades se encuentran ilustradas en el diagrama de bandas en la **Figura 59**.²⁴² En dicha figura también puede apreciarse la función trabajo, W_s , en la superficie del semiconductor, definida como la diferencia energética entre el nivel de Fermi, E_F , y el nivel de vacío local en la superficie.

3.5.1.2.- El efecto fotovoltaico superficial

Generalmente, el efecto fotovoltaico consiste en un cambio en la distribución del potencial de equilibrio fotoinducido, y es el resultado de la transferencia y/o redistribución de cargas en el material debido a la iluminación incidente, y una variante específica del efecto fotovoltaico es el efecto fotovoltaico superficial. Es importante destacar que la formación de un fotovoltaje superficial ocurre únicamente si la generación de cargas por sí misma es seguida de la redistribución de la carga neta. Normalmente, tal fuerza directriz de la redistribución de cargas no es encontrada más allá de la SCR y por lo tanto el seno del material permanece cuasi-neutral.

El mecanismo de generación de SPV depende en gran medida de si la energía del fotón incidente es “super-bandgap” o “sub-bandgap”. Considerando nuevamente un semiconductor tipo “n”, el mecanismo dominante mediante el cual la iluminación “super-bandgap” da lugar a la generación de fotovoltaje superficial se muestra en la **Figura 60-a**.

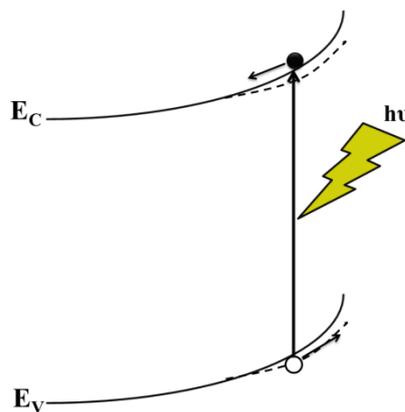


Figura 60. Representación esquemática del diagrama de bandas de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo “n” bajo condiciones de iluminación “super-bandgap” con separación de portadores de cargas por la influencia de un campo eléctrico.

En ella puede observarse que el campo eléctrico en la región espacial de carga (SCR) ocasiona un exceso de electrones que son arrastrados desde la superficie y un exceso de huecos que son atraídos hacia dicha superficie. Esto sirve para reducir la densidad superficial de electrones atrapados en la superficie, con la consecuente reducción de la curvatura de las bandas. En un segundo mecanismo, dentro de la iluminación “super-bandgap”, mostrado en la **Figura 61**, ya sean electrones o huecos, son preferencialmente atrapados en los defectos de la superficie, lo cual hace que la superficie se cargue eléctricamente y por lo tanto se modifica el potencial superficial. Para un semiconductor tipo “n”, si los electrones son atrapados en los defectos superficiales, se produce un incremento de la curvatura de las bandas (**Figura 61-a**), mientras que si los portadores de carga retenidos son los huecos, se produce una disminución de la curvatura de las bandas. (**Figura 61-b**)

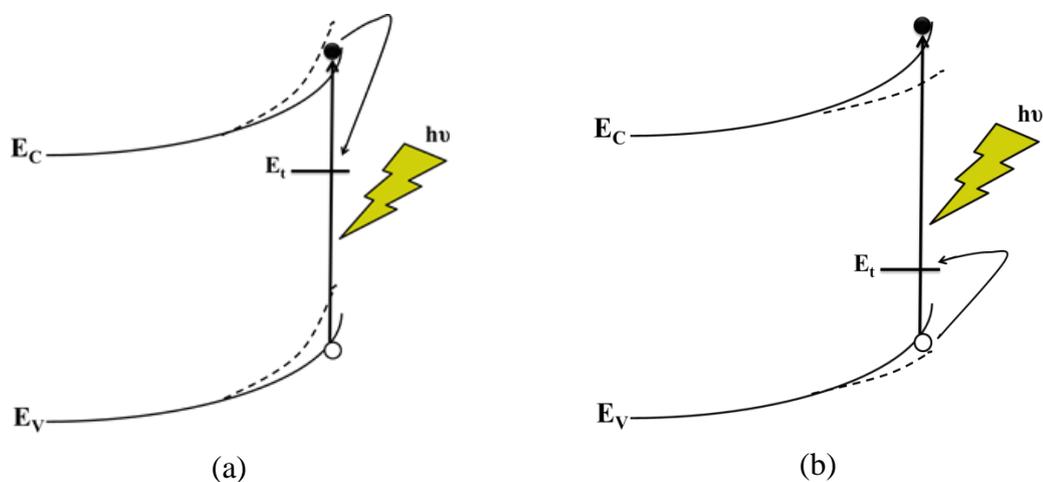


Figura 61. Representación esquemática de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo “n” en condiciones de iluminación “super-band gap” con trampas de (a) electrones, y (b) huecos.

Por otro lado, el mecanismo más común en la generación de SPV mediante iluminación “sub-bandgap” consiste en la modificación de la carga en la superficie y por lo tanto del potencial, mediante la excitación de los portadores de cargas atrapados como se muestra en la **Figura 62**.

La iluminación con fotones cuya energía $h\nu > E_c - E_t$, puede producir transiciones electrónicas desde un estado superficial de cargas a una energía E_t hacia la banda de conducción, los cuales son rápidamente transferidos hacia el seno del material semiconductor debido al efecto del campo eléctrico existente en la superficie. De este modo, la carga superficial negativa se reduce y por lo tanto la curvatura de las bandas disminuye, como puede apreciarse en la **Figura 62-a**. Contrariamente, cuando la energía de los fotones incidentes es $h\nu > E_t - E_v$, puede producirse la transición electrónica desde la banda de valencia hacia tales estados superficiales de cargas ubicados a una energía E_t , (lo cual es equivalente a la transición de huecos desde los estados

superficiales hacia la banda de valencia). Esta transición incrementa la carga superficial negativa y por lo tanto la curvatura de las bandas (**Figura 62-b**). Para el desarrollo de SPV en este caso, es necesario tener una difusión significativa del exceso de huecos hacia el seno del semiconductor y/o una recombinación significativa de electrones y huecos en la SCR, debido a que no hay una fuerza impulsora asistida por un campo de huecos dentro del seno del semiconductor.

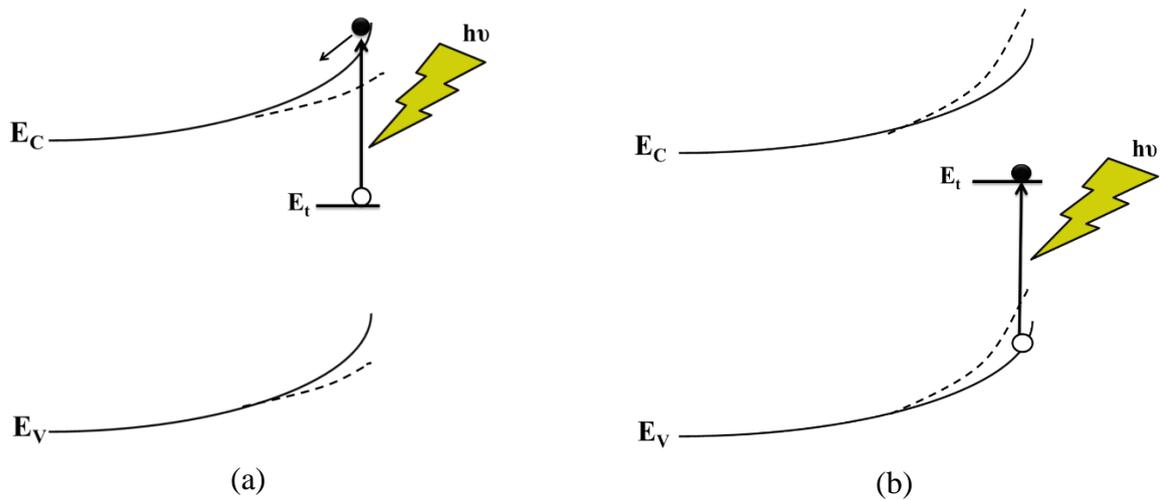


Figura 62. Representación esquemática de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo “n” bajo condiciones de iluminación “sub-bandgap” con excitación de (a) electrones, y de (b) huecos atrapados.

Debe destacarse que, debido a que las transiciones electrónicas fotoinducidas que dan lugar a la generación de SPV compiten con las transiciones térmicas del estado fundamental, la magnitud del efecto SPV depende de la temperatura y generalmente se incrementa a medida que ésta disminuye, tanto para la iluminación “sub-bandgap” como para la “super-bandgap”.^{238,243}

3.5.2.- MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las medidas de SPV no resultan ser triviales debido a que el potencial superficial es más bien un potencial propio, más que un potencial externo. Es decir, este potencial superficial no es igual a la diferencia energética entre los niveles de Fermi de las superficies que componen el sistema, por lo tanto no puede ser determinado simplemente mediante el empleo de un voltímetro o alguna variante de éste. Más aún, en el caso de una superficie libre, la aplicación de cualquier contacto para realizar una medida indirecta de dicho voltaje (como por ejemplo análisis de relaciones corriente-voltaje o capacitancia-voltaje) indefectiblemente alterará las propiedades superficiales y consecuentemente la magnitud del voltaje superficial. Por lo tanto, para realizar medidas de potencial superficial, una serie de técnicas han sido elaboradas en las cuales no existe la aplicación de un contacto eléctrico directo.

3.5.2.1.- Técnica Kelvin Probe

Examinando nuevamente la **Figura 59**, y teniendo en cuenta que en ausencia de actividad fotoquímica los dipolos superficiales son insensibles a la iluminación, podemos apreciar que cualquier modificación en el potencial superficial eV_s , ocasiona un cambio de igual magnitud en la función trabajo superficial, W_s , ya que:²⁴⁴

$$W_s = (E_c - E_F) - eV_s + \chi - \Delta\phi_s = (E_c - E_F) - eV_s + \chi^* \quad (59)$$

En consecuencia, bajo tales condiciones una medida del cambio en la función trabajo resulta ser completamente equivalente a una medida directa de SPV en términos de valor absoluto.

Una de las técnicas más antiguas empleadas en la determinación de la diferencia de función de trabajo entre dos materiales consiste en la formación de un capacitor de placas paralelas. Para mayor simplicidad, esto se demuestra para dos metales, como puede verse en la **Figura 63**. Previamente a la conexión entre ellos (**Figura 63-a**), los metales son eléctricamente neutros (no se origina un campo eléctrico macroscópico) y ambos comparten el mismo nivel de vacío local. Cuando ambas placas entran en cortocircuito (**Figura 63-b**), la carga fluye desde el metal con menor función trabajo al de mayor función trabajo hasta alcanzar el equilibrio entre sus niveles de Fermi. Como ocurre en un capacitor de placas paralelas, la transferencia de cargas resulta en la formación de un campo eléctrico en el espacio entre las dos placas y una disminución en el nivel de vacío local a través de dicho espacio. La caída de energía potencial es igual a la diferencia entre las funciones trabajo de ambos metales y comúnmente es denominada Diferencia de Potencial de Contacto, a la cual suele referirse comúnmente CPD por sus siglas en Inglés).^{245,246}

Lord Kelvin sugirió determinar la CPD de un modo directo mediante la aplicación de un método nulo: cuando una polarización externa, igual en magnitud pero opuesta a la CDP es aplicada al capacitor (**Figura 63-c**), los niveles de Fermi de ambos metales difieren en eV_{CDP} tal como si estuviesen separados. Luego, el capacitor se descarga sin que ocurra un intercambio de cargas entre ambas placas. Por lo tanto, para poder conocer el CPD basta con sólo determinar el potencial aplicado que descarga el capacitor, aun cuando ni la carga del capacitor ni la capacitancia sean conocidas. Este tipo de configuración es conocida como “Kelvin Probe” en honor a su inventor.

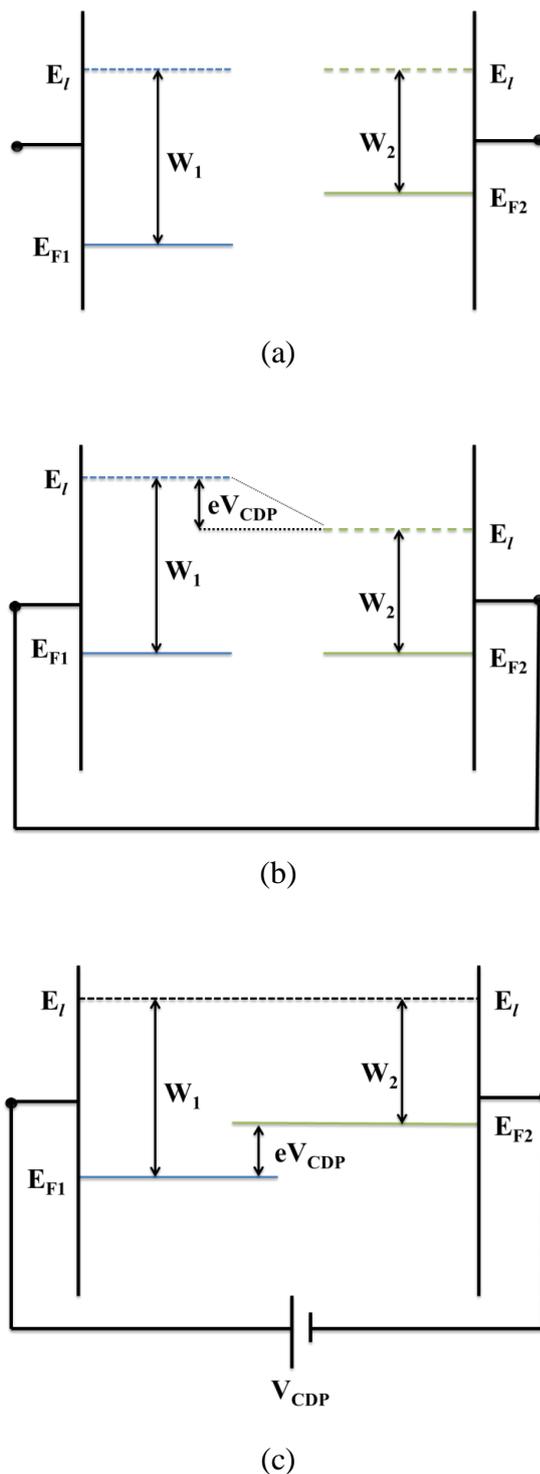


Figura 63. Diagrama de bandas para un capacitor de placas paralelas formado por dos metales (a) con placas separadas, (b) en cortocircuito, o (c) conectados a través de un potencial externo aplicado, de igual magnitud pero opuesto a la diferencia de potencial de contacto.

En la actualidad, existen diferentes variantes de dicha técnica que cuentan con una placa que vibra periódicamente mientras se aproxima la muestra a la superficie, de modo tal que se desarrolla una corriente alterna de estado estacionario en el capacitor formado.²⁴⁷ Esta corriente

puede ser cero si, y solo si, el capacitor está descargado. De este modo, el CPD puede ser determinado fácilmente, incluso automáticamente, determinando el potencial aplicado al cual la corriente alterna es nula.

3.5.2.2.- Aproximación Semiconductor-Aislante-Metal

Esta aproximación constituye otra alternativa en la medición de SPV, en la cual éste es medido directamente utilizando una configuración de Semiconductor-Aislante-Metal (MIS, por sus siglas en Inglés). En este enfoque se asume que luego de alcanzado el equilibrio en el sistema, si se desconectan las terminales se forma un capacitor. Si posteriormente el capacitor es iluminado, el potencial superficial V_s puede cambiar debido al efecto fotovoltaico generado. El cambio en V_s debe ocasionar un cambio igual en el voltaje medible entre las dos terminales del capacitor. Así, el SPV en la interfase Semiconductor-Aislante en una estructura MIS puede determinarse midiendo el cambio en el voltaje fotoinducido entre las terminales del capacitor.²⁴⁸ Esta aproximación es de fácil aplicación al estudio de superficies semiconductoras libres por colocación de una grilla metálica estática próxima a la muestra, con el espacio de aire o vacío funcionando como aislante, y utilizando iluminación intermitente (choppeada) en conjunto con detección lock-in de la señal de SPV obtenida.

Los diferentes principios físicos de cada una de las técnicas - Kelvin probe y MIS - enfocan los resultados de formas diferentes, lo cual hace que la elección del método sea dependiente de la aplicación. A modo de síntesis, la técnica Kelvin probe es más apropiada para el seguimiento de fenómenos con constantes de tiempo largas (en particular, estados superficiales con tiempos largos de relajación), donde no se perturba realmente el potencial de la superficie libre y la información extra que ofrece la función trabajo es extremadamente útil para experimentos que involucran química de superficies y/o deposición de películas. La técnica MIS es más adecuada para seguir fenómenos de relajación rápida, permite una modificación sistemática del potencial superficial en la oscuridad y elimina la necesidad de un contacto óhmico trasero (el cual es necesario en las medidas de Kelvin probe).

3.6.- CELDAS SOLARES. CONCEPTOS BÁSICOS Y CARACTERIZACIÓN

Como se mencionó previamente, las celdas solares tienen la capacidad de convertir la energía radiante proveniente del sol en energía eléctrica. Si bien existen diferentes tipos de dispositivos de fotoconversión, con diferentes arquitecturas y materiales fotoactivos, y con mecanismos de funcionamiento diferentes, en todos ellos ocurre la absorción de luz con la consecuente generación de portadores de cargas, los cuales luego son colectados y transferidos al circuito externo, generando una corriente eléctrica. En la **Figura 64-b** se muestra una representación ilustrativa simplificada de los elementos que constituyen un dispositivo fotovoltaico y los procesos básicos que tiene lugar.

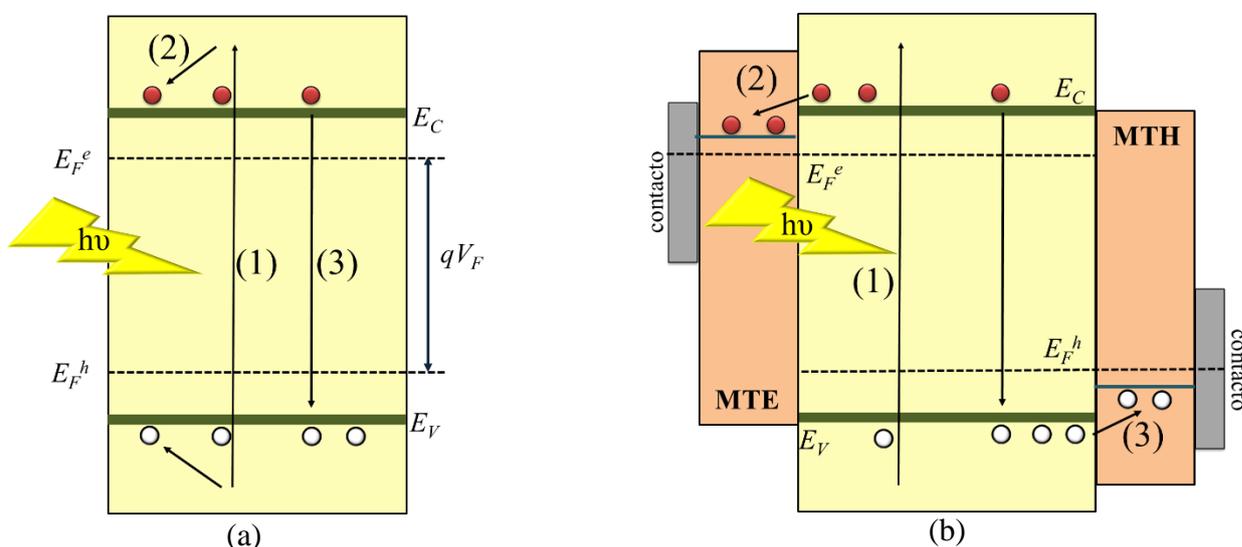


Figura 64. (a) Absorción de luz en un material semiconductor y generación de portadores de cargas. (b) Esquema de una celda solar formada por un material semiconductor intercalado entre dos contactos selectivos.

Cuando el material fotoactivo es iluminado, los electrones son promovidos desde la banda de valencia a la banda de conducción. Posteriormente, estos portadores de cargas relajan rápidamente hacia el nivel de energía más bajo de la banda de conducción (E_C) para el caso de los electrones, y hacia el nivel energético más alto de la banda de valencia (E_V) para el caso de los huecos. Esta separación de cargas da lugar a un exceso de portadores de cargas en cada una de las bandas, lo cual ocasiona el desdoblamiento del nivel de Fermi en el nivel de Fermi de los electrones (E_F^e) y de los huecos (E_F^h), y la diferencia entre ambos es lo que se conoce como “*Voltaje del nivel de Fermi*” (V_F). Estos portadores de cargas pueden decaer a la banda de valencia mediante diferentes mecanismos, recombinando con los huecos (**Figura 64-a**, mecanismo (3)). Sin embargo, cuando el material fotoactivo se pone en contacto con un material selectivo a electrones y otro

selectivo a huecos, tales portadores de cargas pueden ser transferidos a tales materiales selectivos y colectados en un circuito externo. Para poder colectar los portadores de cargas fotogenerados, el material fotoactivo se intercala entre un contacto selectivo a electrones (MTE) y otro a huecos (MTH). Tal arreglo permite que los niveles de Fermi de cada uno de los contactos se equilibren con el del absorbedor, lo cual se traduce en un voltaje externo y en una fotocorriente en el circuito externo.²⁴⁹

3.6.1.- CARACTERIZACIÓN FOTOVOLTAICA

La capacidad de un dispositivo fotovoltaico para la conversión de luz solar en electricidad, comúnmente denominada eficiencia de fotoconversión (PCE, por sus siglas en inglés), es quizás el parámetro de mayor importancia al momento de evaluar la performance de una celda solar y está gobernada por diferentes factores y procesos que tienen lugar durante el evento fotovoltaico. Como se mencionó, el punto clave para una eficiente conversión de energía en estos dispositivos es la combinación entre una generación de portadores de cargas y la separación y colección de éstos.

Cuantitativamente, la Eficiencia de Fotoconversión de una celda solar (PCE o η) es la relación entre la potencia eléctrica generada por el dispositivo y la potencia de la radiación incidente, como se muestra en la ecuación (60):

$$\eta = \frac{P_{máx}}{P_{inc}} = \frac{(J.V)_{máx}}{\phi_{E,tot}} \quad (60)$$

De acuerdo con esta expresión, el análisis de la eficiencia de una celda solar requiere conocer la densidad de corriente (J) en función del voltaje (V), es decir, sus características fotovoltaicas.

Una celda solar tiene un comportamiento análogo a un diodo, y aun cuando no se encuentra iluminada, la aplicación de un voltaje externo en sus terminales da lugar a un flujo de corriente. Esta es la denominada como corriente en oscuridad, J_D , y para un diodo está dada por la siguiente ecuación:

$$J_D = J_S \left[e^{\left(\frac{qV}{k_B T}\right)} - 1 \right] \quad (61)$$

Donde J_S es la corriente de saturación del diodo, q es la carga elemental, k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta del diodo. Como puede verse en la **Figura 65-a**, la curva J - V para un dispositivo de este tipo en oscuridad pasa por el origen sin potencial ni corriente.

Sin embargo, cuando el dispositivo fotovoltaico es iluminado, la curva J - V se desplaza verticalmente, debido a la fotocorriente producto de la generación fotoinducida de portadores de

cargas, denominada J_L . Por lo tanto, la corriente total neta viene dada por la siguiente expresión (62):

$$J_T = J_D - J_L \tag{62}$$

$$J_T = J_S \left[e^{\left(\frac{qV}{k_B T} \right)} - 1 \right] - J_L \tag{63}$$

En condiciones de corto circuito ($V=0$), la corriente total que fluye por la celda es:

$$J_T = J_{SC} = -J_L \tag{64}$$

Por otra parte, en condiciones de circuito abierto ($J=0$) el voltaje en los terminales del dispositivo (V_{OC}) viene dado por la siguiente expresión:

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_S} + 1 \right) \approx \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_S} \right) \tag{65}$$

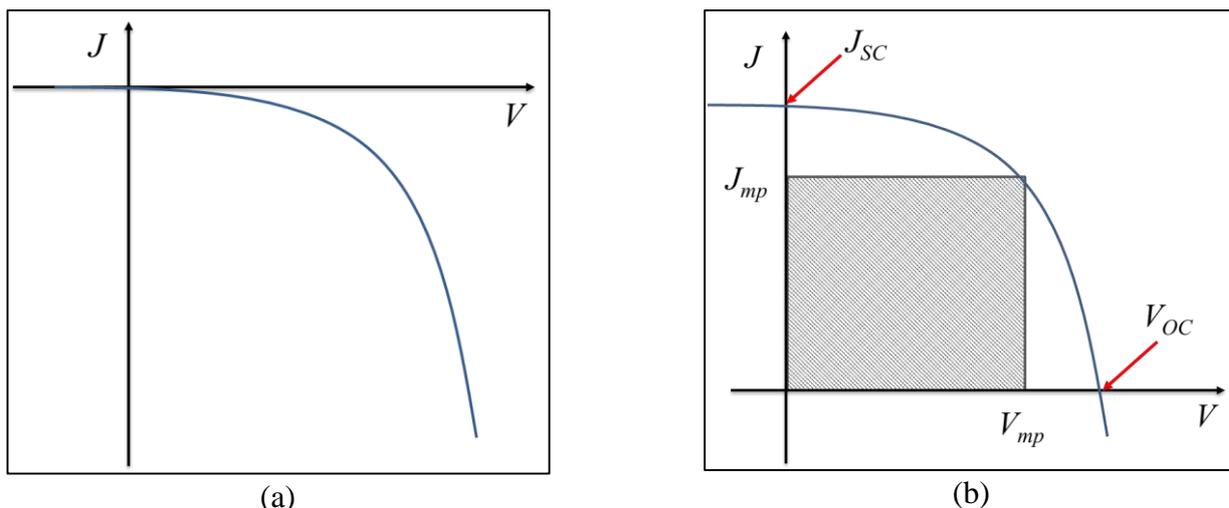


Figura 65. Representación ilustrativa de las curvas J-V para una celda solar (a) en oscuridad, y (b) bajo condiciones de iluminación.

Sin embargo, en una celda solar real existen numerosos fenómenos que afectan negativamente la performance del dispositivo, tales como los procesos de recombinación y procesos resistivos que limitan la extracción de cargas, como defectos en los materiales constituyentes del dispositivo y barreras de energía en los contactos. Por lo tanto, para obtener un modelo de circuito que represente adecuadamente un dispositivo real, se adiciona al circuito una resistencia en serie (R_s) al diodo que representa los procesos que impiden la extracción de cargas, y una resistencia en paralelo (R_p) representando los mecanismos de recombinación de cargas. Por lo tanto, el circuito equivalente será:

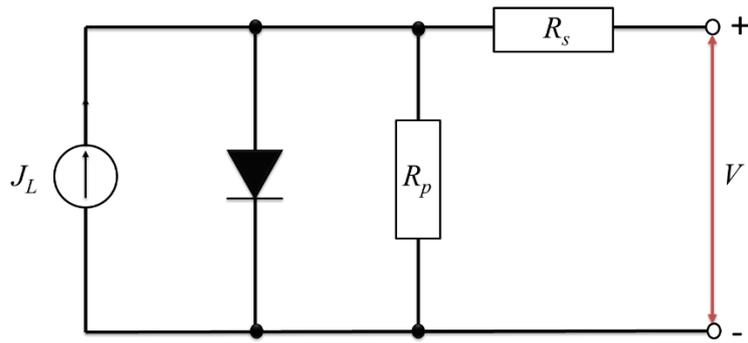


Figura 66. Circuito equivalente convencional para una celda solar.

Por lo tanto, la expresión para la corriente para esta situación es:

$$J_T = J_s \left[e^{\left(\frac{qV - IR_s}{nk_B T} \right)} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - J_L \quad (66)$$

La determinación de la curva j - V para un dado dispositivo provee de información importante acerca de las propiedades eléctricas de éste, como así también de sus parámetros fotovoltaicos. Tales parámetros se detallan a continuación:

➤ Fotocorriente

La fotocorriente, la cual es básicamente la extracción de los portadores de cargas fotogenerados, es cuantificada por la corriente de corto circuito de la celda solar, J_{sc} . Este valor de corriente es el máximo alcanzado por el dispositivo, y provee información acerca de la eficiencia en la separación y el transporte de cargas.

La primera limitación a la fotocorriente está dada por las propiedades de absorción de luz del material fotoactivo, como así también por el valor de la energía de band-gap de éste.

➤ Fotovoltaje

Otro aspecto importante es el voltaje máximo generado por la celda solar, denominado Voltaje a circuito abierto (V_{oc}), y se corresponde con el voltaje al cual no fluye corriente a través del dispositivo. Como se muestra en la **Figura 64-a**, la excitación de un material fotoactivo da lugar a un exceso de huecos y electrones en las bandas de valencia y de conducción respectivamente, lo cual ocasiona el desdoblamiento del nivel de Fermi,²⁵⁰ y se puede definir un Voltaje interno o del nivel de Fermi (V_F) como la diferencia entre el potencial electroquímico de los electrones (E_F^e) y de los huecos (E_F^h) en el material.

$$V_F = \frac{(E_F^e - E_F^h)}{q} \quad (67)$$

Esta diferencia de potencial interna puede ser convertida en un voltaje real y útil mediante el empleo de contactos selectivos que permitirán la transferencia selectiva de huecos y electrones con mínima pérdida de energía libre (**Figura 64-b**). Tales contactos selectivos tienen la función de transportar la carga, desde un estado de no-equilibrio del nivel de Fermi en el material fotoactivo a un material, generalmente un metal, en el cual la carga se encuentra en un estado de equilibrio del nivel de Fermi.²⁵¹ Cuando los contactos selectivos son ideales y reversibles, el cuasi-nivel de Fermi es continuo en las interfases entre el material absorbedor y ambos materiales selectivos tipo “p” y tipo “n”, como se muestra en la **Figura 64-b**.²⁴⁹ Sin embargo debe destacarse que el sistema ilustrado en dicha figura es idealizado, y sólo da una idea de las principales limitaciones de las celdas solares de acuerdo al modelo de Shockley-Queisser,²⁵² el cual se basa enteramente en las propiedades del absorbedor, desestimando los mecanismos que tienen lugar en la interfase de éste con los contactos selectivos, como así también en ellos mismos, lo cual también repercute significativamente en la performance del dispositivo.

La recombinación de cargas y el alineamiento entre los niveles energéticos de los materiales que constituyen el dispositivo fotovoltaico son los principales factores que influyen en el fotovoltaje desarrollado por una celda solar. De hecho, cuando la celda solar se encuentra en condiciones de circuito abierto y es iluminada, el fenómeno de fotoexcitación se encuentra contrarrestado por el proceso de recombinación de huecos y electrones, y el correspondiente desdoblamiento de los niveles de Fermi es lo que se traduce en el Voltaje a circuito abierto (V_{oc}) medido.

➤ “Fill Factor” o Factor de Forma

Otro aspecto importante en la performance de una celda solar es la forma de la curva j - V , la cual determina el voltaje al cual es posible la extracción de los portadores de cargas como corriente eléctrica. Como se puede observar en la figura, hay una compensación entre la corriente y el voltaje. A voltajes bajos, la extracción de portadores de cargas es fácil, y la corriente está determinada por el rendimiento cuántico (conversión de fotones en portadores de cargas) del material absorbedor. Por otro lado, a voltajes elevados, una corriente opuesta a la fotogenerada ocasiona una disminución de la potencia entregada por el dispositivo. Entre ambos casos extremos, hay un punto de corriente-voltaje al cual la potencia entregada por el dispositivo es máxima. Este es el comúnmente denominado punto de máxima potencia, donde J_{mp} es la corriente y V_{mp} , el voltaje de mayor potencia entregada. En la ec. (68) se muestra la expresión para la P_{mp} .

$$P_{mp} = J_{mp} \cdot V_{mp} \tag{68}$$

El “*Fill Factor*” es la relación entre la potencia máxima entregada (P_{mp}) y el producto de J_{sc} y V_{oc} .

$$FF = \frac{P_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (69)$$

Si el valor del Fill Factor es elevado, la corriente prácticamente no cambia a medida que se incrementa el voltaje, y de este modo es posible extraer portadores de cargas a voltajes elevados, con valores de corrientes próximos al de la corriente de corto circuito. Para una celda solar, la potencia se incrementa linealmente a bajos voltajes hasta alcanzar el valor del punto de máxima potencia, y luego decrece abruptamente, como se muestra en la **Figura 67**.

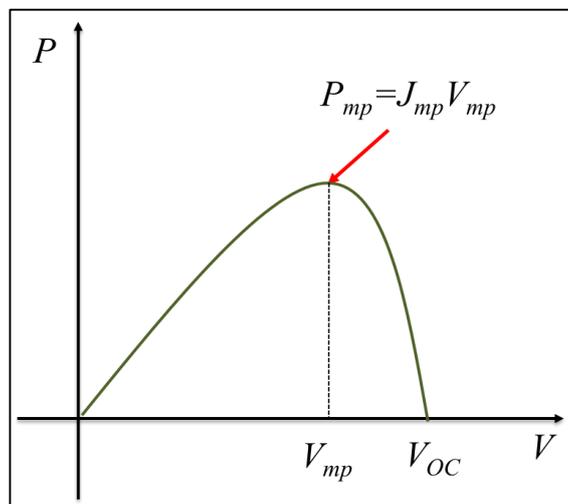


Figura 67. Representación ilustrativa de un gráfico de Potencia vs. Voltaje para una celda solar.

En la **Figura 68** se muestra la comparación de las curvas J - V y Potencia entregada para dos celdas solares con valores idénticos de J_{sc} y V_{oc} pero diferente FF , es decir, dos casos extremos en donde una de ellas tiene un comportamiento óhmico mientras que la otra comportamiento de diodo.²⁴⁹ En estas gráficas que muestran comportamientos extremos de un dispositivo de conversión solar puede apreciarse gráficamente que no sólo los valores de J_{sc} y V_{oc} impactan en la eficiencia de fotoconversión sino también la forma de la curva j - V . Cuanto más cercano a 1 sea el valor del FF , mayor será el comportamiento de diodo de la celda y consecuentemente mayor su eficiencia.

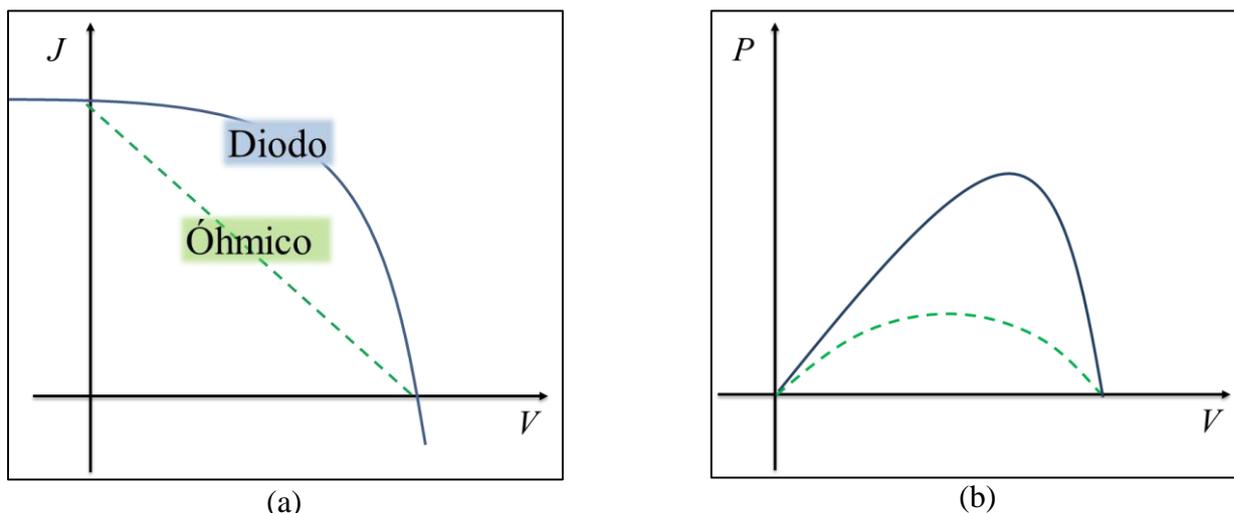


Figura 68. Comparación de (a) la curva J-V, y (b) de Potencia, para dos celdas solares con igual valor de J_{sc} y V_{oc} pero diferente FF.

➤ Eficiencia de Fotoconversión

La eficiencia de fotoconversión (*PCE*, por sus siglas en inglés), como se expresó en la ecuación (60), es la relación entre la potencia máxima desarrollada por la celda y la potencia de la luz incidente. Despejando la potencia máxima de la ecuación (69) correspondiente al Fill Factor, y reemplazándola en la ecuación (60), se llega a la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{inc}} \quad (70)$$

En ella se puede apreciar explícitamente la dependencia de la eficiencia, no sólo de J_{sc} y V_{oc} , sino también del valor del factor de forma o “Fill Factor”.

Por lo tanto todos estos parámetros fotovoltaicos son de gran utilidad al momento de comparar los diferentes tipos de celdas solares.

➤ Eficiencia Cuántica

La eficiencia de fotocorriente generada por fotón incidente (IPCE), también conocida como Eficiencia Cuántica Externa (EQE), puede ser deducida por medio del siguiente razonamiento:

$$EQE(\%) = \frac{N^{\circ} \text{ de electrones colectados}}{N^{\circ} \text{ de fotones incidentes}} \times 100 \quad (71)$$

Si

$$N^{\circ} \text{ de electrones colectados} = \frac{J_{sc} \cdot N_A}{F} \quad (72)$$

$$N^{\circ} \text{ de fotones incidentes} = \frac{I_{inc} \lambda}{hc} \quad (73)$$

Remplazando las expresiones (72) y (73) en la ecuación (71), se tiene:

$$\%EQE(\lambda) = \left[\frac{N_A \cdot h \cdot c}{F} \right] \cdot \frac{J_{sc}}{I_{inc} \cdot \lambda} \times 100 \quad (74)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, h es la constante de Planck (J.s), c la velocidad de la luz en el vacío (m/s), J_{sc} es la Densidad de corriente de corto circuito (A/cm^2), I_{inc} es la intensidad de luz (W/cm^2), y λ es la longitud de onda (nm). Remplazando las constantes por sus valores obtenemos una expresión para calcular el EQE a partir de parámetros experimentales, donde 1240 es un factor que surge de la unificación de unidades:

$$\%EQE(\lambda) = \frac{1240 \cdot J_{sc}}{I_{inc} \cdot \lambda} \times 100 \quad (75)$$

La eficiencia de conversión de energía de una celda bajo iluminación está dada por la capacidad de ésta para producir voltaje y corriente al mismo tiempo. Esta eficiencia se obtiene a partir de una curva J - V de la celda a una cierta iluminación y temperatura.

Recapitulando lo expuesto anteriormente, es posible caracterizar experimentalmente una celda solar mediante la aplicación de voltajes desde su condición de corto circuito a la de circuito abierto, variando el voltaje a bajas velocidades de barrido, a una iluminación fija. Mediante este procedimiento es posible obtener las características fotovoltaicas del dispositivo, tal como la fotocorriente, el fotovoltaje y el fill factor.

Sin embargo, esta caracterización mediante la determinación de las curvas J - V provee información limitada acerca de los mecanismos que gobiernan la performance del dispositivo, por ello siempre es necesario recurrir a otras técnicas complementarias que brinden mayor información. Un análisis sistemático de una celda solar se puede realizar mediante el análisis en conjunto de la información brindada por las curvas J - V y por medidas de impedancia. Por ello a continuación se describen los fundamentos y los conceptos básicos de la técnica de Impedancia Electroquímica, como así también su aplicación en dispositivos de conversión de energía solar.

3.6.2.- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

3.6.2.1.- Nociones básicas

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una herramienta poderosa y muy versátil para el estudio de diferentes sistemas electroquímicos, además de ser no-destructiva. Es utilizada ampliamente en el estudio y caracterización de baterías, capacitores, celdas solares, etc.

La técnica consiste en la aplicación de un potencial oscilante de pequeña amplitud V_0 en el sistema bajo estudio con una determinada frecuencia ω de oscilación (en torno de un valor de potencial V) y se mide la respuesta en corriente del sistema, como se muestra en la **Figura 69**.

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (\text{Perturbación}) \quad (76)$$

$$I = I_0 e^{i\omega t} e^{i\phi} \quad (\text{Respuesta}) \quad (77)$$

El empleo de pequeñas amplitudes de voltaje, del orden de 1-10 mV, asegura una relación lineal con la corriente, obteniéndose así una respuesta en corriente oscilante de amplitud I_0 y fase ϕ .

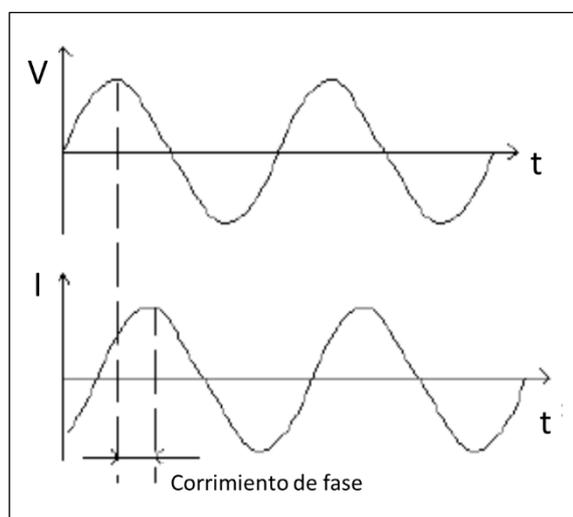


Figura 69. Representación gráfica del voltaje y la corriente en función del tiempo.

Las experiencias son realizadas en un intervalo de frecuencias determinado, donde para cada valor de frecuencia se calcula la relación entre el voltaje y la corriente, es decir la impedancia del sistema. Dado que la impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica en circuitos de corriente alterna, se calcula para cada valor de frecuencia mediante una expresión análoga a la Ley de Ohm como se muestra en la ecuación (78):

$$Z = V/I = \left(\frac{V_0}{I_0} \right) e^{i\phi} = Z_0 e^{i\phi} = Z_0 (\cos \phi + i \text{sen} \phi) \quad (78)$$

La relación de los valores de impedancia obtenidos y la frecuencia es lo que se denomina comúnmente como “*Espectro de Impedancias*”. Tales espectros de impedancia son analizados luego mediante circuitos eléctricos compuestos por resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), elementos de fase constante, etc, donde cada uno de ellos representa un fenómeno específico

que ocurre en el sistema, y son combinados de tal manera que reproducen los espectros obtenidos. Estos circuitos eléctricos son denominados comúnmente como “Circuitos Equivalentes”.

La impedancia a una dada frecuencia es un número complejo, dado que la corriente contiene información no sólo de la magnitud sino también de la fase, donde el corrimiento de fase se debe a la desviación del sistema del comportamiento ideal (puramente resistivo). Por lo tanto, debido a la naturaleza compleja de la impedancia, ésta puede expresarse en coordenadas cartesianas mediante una componente real y otra imaginaria del siguiente modo:

$$Z(\omega) = \text{Re } Z + i \text{Im } Z \quad (79)$$

Donde $i = \sqrt{-1}$ es la unidad imaginaria, $\text{Re } Z$ representa la parte real de la impedancia e $\text{Im } Z$ la parte imaginaria de la ecuación (78).

Cuando se representa gráficamente la parte imaginaria vs. la parte real se tiene el denominado diagrama de Nyquist, como se muestra en la **Figura 70** con su correspondiente circuito RC equivalente.

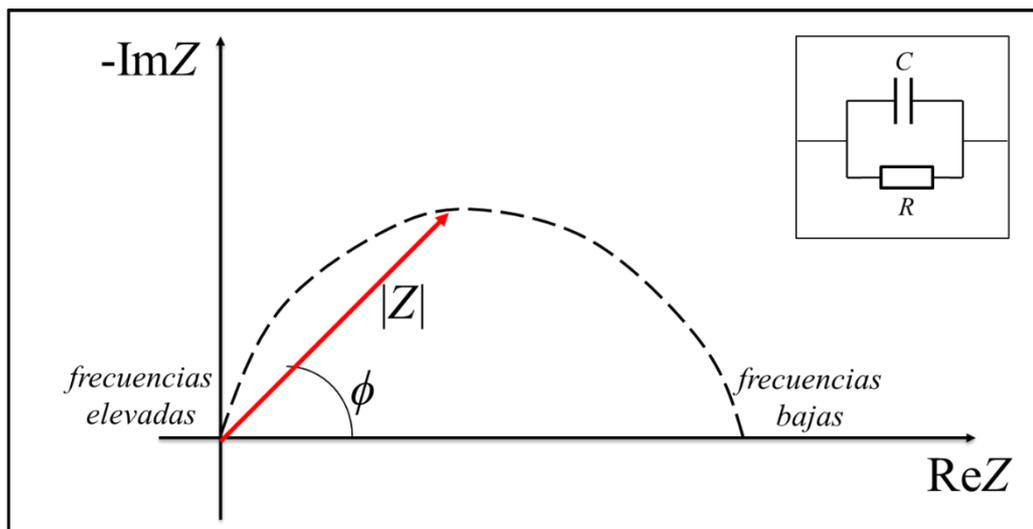


Figura 70. Diagrama de Nyquist y su correspondiente circuito equivalente.

En dicho gráfico, cada punto del semicírculo corresponde al valor de la impedancia a una dada frecuencia, la cual puede ser representada como un vector de longitud $|Z|$, y el ángulo entre dicho vector y el eje x es la fase ϕ . Si bien en este tipo de representación no es posible conocer el valor de la frecuencia a la cual se determinó dicho valor de impedancia, los valores obtenidos a baja frecuencia se encuentran del lado derecho del gráfico mientras que aquellos medidos a altas frecuencias se ubican en el lado izquierdo.

En este caso, se observa un semicírculo, el cual es característico para un circuito RC con una única constante de tiempo τ . En otros casos, para sistemas más complejos con más de una constante de tiempo τ suele aparecer más de un semicírculo.

Otra representación de los datos obtenidos de la medición de la impedancia de un sistema es el diagrama de Bode, el cual consiste en la representación del $\log|Z|$ vs. $\log(\omega)$ y del $\log(\phi)$ vs. $\log(\omega)$, como se muestra en la **Figura 71**.

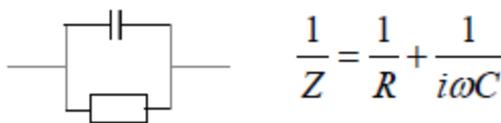
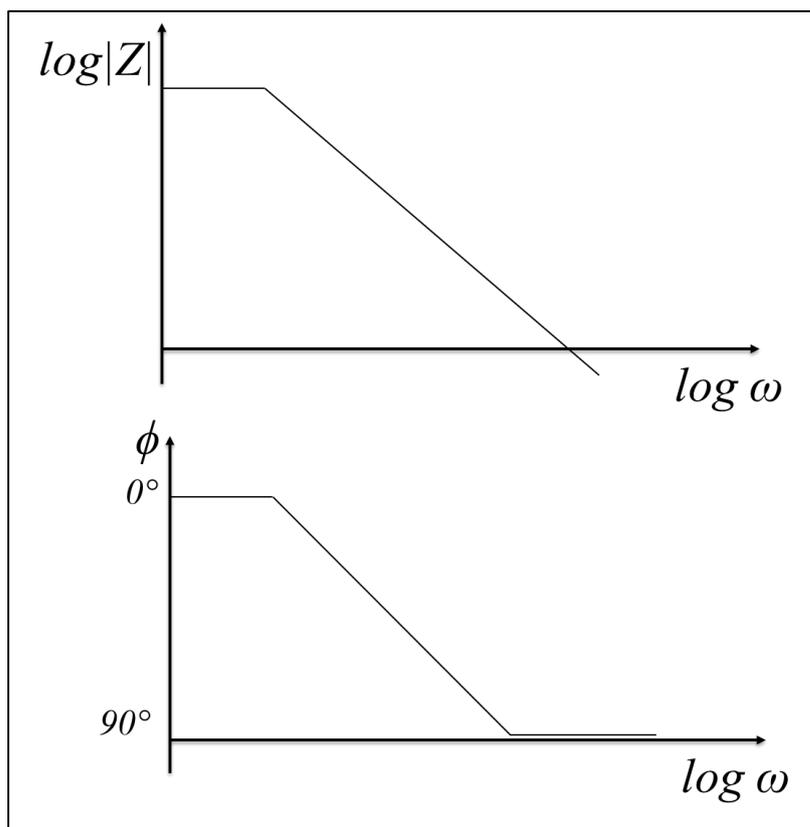


Figura 71. Diagrama de Bode para un circuito RC en paralelo.

A diferencia del diagrama de Nyquist, en este caso se muestra en forma explícita los valores de frecuencia.

En la **Figura 72** se encuentran representados como puntos rojos los datos obtenidos de la medida de impedancia. Su proyección sobre el plano $Z''-Z'$ es el denominado diagrama de Nyquist, mientras que la proyección en el plano $Z''-\omega$ es el diagrama de Cole-Cole.

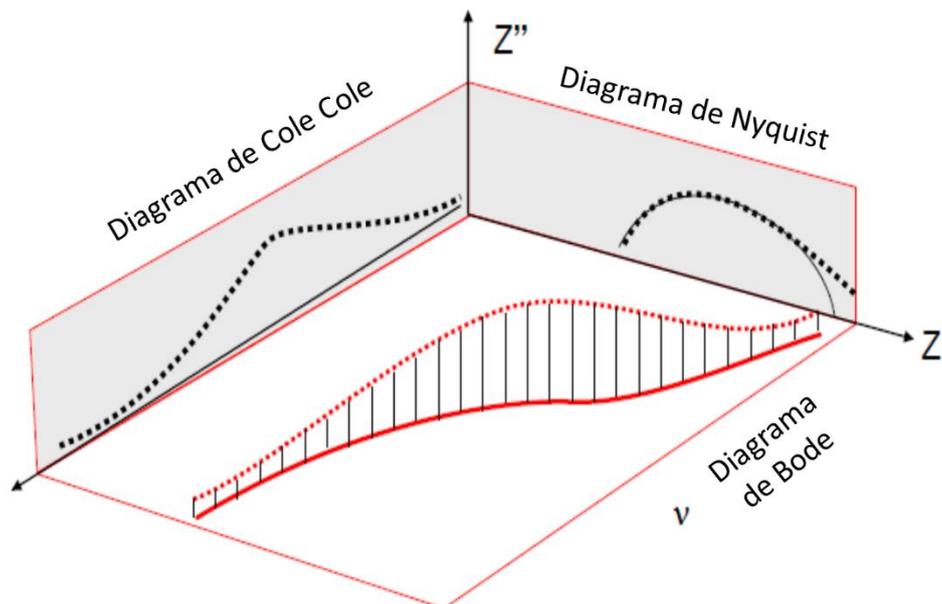


Figura 72. Diferentes “vistas” de los datos obtenidos de medidas de impedancia.

3.6.2.2.- Caracterización de Celdas Solares mediante Espectroscopía de Impedancia

El mejoramiento y la optimización de los dispositivos fotovoltaicos como así también el descubrimiento de nuevos materiales con potencial aplicación optoelectrónica requieren del conocimiento de los procesos físicos que tienen lugar tanto en el material como en el dispositivo en conjunto, desde la absorción de luz y generación de portadores de cargas hasta la generación de una fotocorriente resultante. La espectroscopía de impedancia ha sido extensamente utilizada en el estudio y la caracterización de diversos tipos de celdas solares, desde las celdas basadas en silicio²⁵³ hasta las celdas sensibilizadas por colorantes (DSSCs),²⁵⁵⁻²⁵⁷ las celdas solares orgánicas (OSCs),²⁴⁹ entre otros, siendo en la actualidad una herramienta ampliamente utilizada en la caracterización de las tecnologías emergentes tales como los dispositivos basados en Perovskitas^{124,258,259} y que ha contribuido en gran parte al conocimiento actual del funcionamiento de dichos dispositivos, como así también a su caracterización y rápida evolución en un corto período de tiempo, permitiendo descifrar en combinación con otras técnicas, los fenómenos físicos que tienen lugar en el dispositivos como así también su influencia en la performance.^{260,261}

La espectroscopia de impedancia es una técnica capaz de discriminar o separar los diferentes procesos que tienen lugar en un dispositivo mediante la elaboración de un circuito equivalente, el cual debe generar la misma respuesta que el dispositivo bajo estudio con el fin de poder ajustar los resultados obtenidos. Tales circuitos equivalentes constan de la combinación de

diferentes elementos de circuitos tales como resistencias, capacitores, elementos de fase constante, etc, donde cada uno de ellos representará un proceso específico que tiene lugar en el dispositivo. Generalmente, las resistencias describen los fenómenos de transferencia o transporte electrónico, mientras que los capacitores se emplean para representar los procesos de acumulación y distribución de cargas en el dispositivo. Por lo tanto un estudio sistemático de un dispositivo que combine la espectroscopia de impedancia con las medidas fotovoltaicas del dispositivo (curvas $J-V$) y experimentos de transitorios de corriente (**Figura 73**) provee una base sólida para el entendimiento de los procesos fotofísicos que tienen lugar en el dispositivo.²⁶¹

En el presente trabajo de tesis doctoral se hizo uso de la técnica de espectroscopia de impedancia en conjunto con la determinación de las curvas $J-V$ y los parámetros fotovoltaicos para llevar a cabo un estudio sistemático de la influencia de la composición de la perovskita y de la arquitectura en los procesos de recombinación que tienen lugar en el dispositivo, ya que son mecanismos que limitan su eficiencia de fotoconversión, particularmente con un efecto significativo sobre el V_{oc} . Es posible distinguir entre diferentes mecanismos de recombinación de un par hueco-electrón, especialmente entre radiativo y no-radiativo, ya sea que proceda con o sin emisión de luz respectivamente.²⁶⁰ La espectroscopia de impedancia es una técnica efectiva al momento de caracterizar de evaluar los procesos de recombinación mediante el empleo de una resistencia de recombinación, R_{rec} , la cual es inversamente proporcional a la velocidad de recombinación.^{253,260} En los dispositivos fotovoltaicos los procesos de recombinación están siempre presentes y en la representación de los datos obtenidos mediante un diagrama de Nyquist aparece, acoplado con procesos capacitivos, como un segundo semicírculo a bajas frecuencias, donde su diámetro está asociado como el valor de la R_{rec} , como se muestra en la **Figura 74**.²⁵³

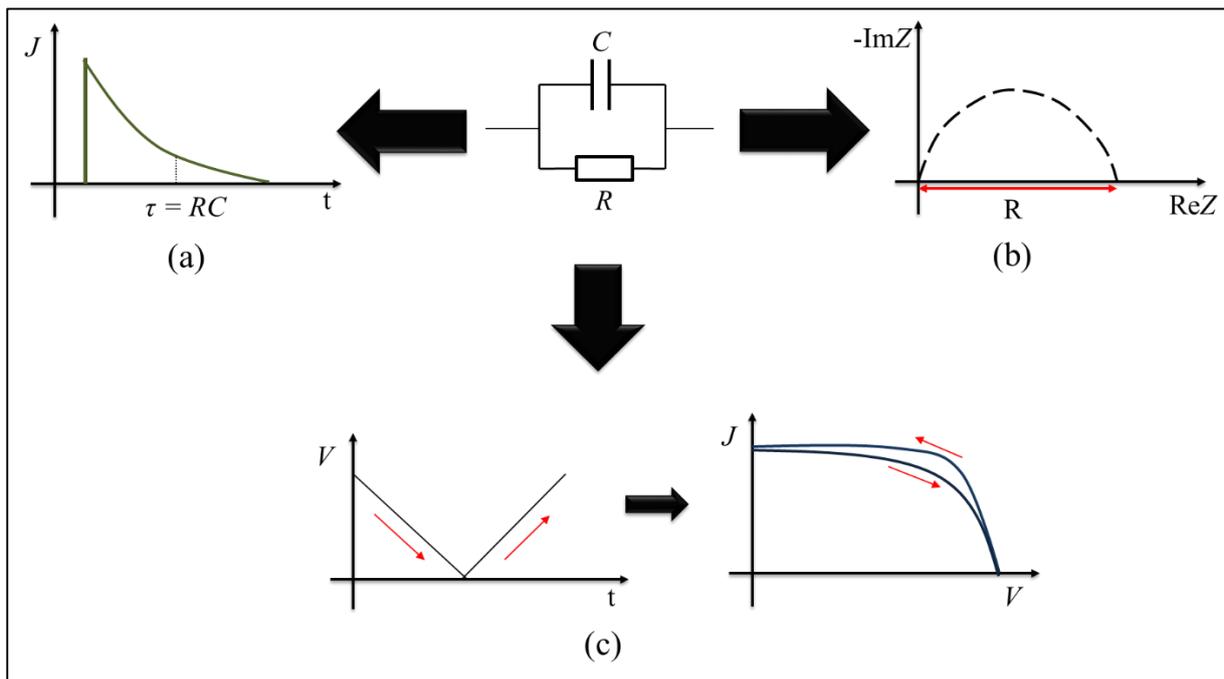


Figura 73. Circuito equivalente RC y sus respuestas en el dominio del tiempo y frecuencias. (a) Decaimiento de la densidad de corriente luego de un salto de potencial, (b) Espectroscopía de impedancia, y (c) Curva J-V en respuesta a un barrido de potenciales mediante voltametría cíclica.

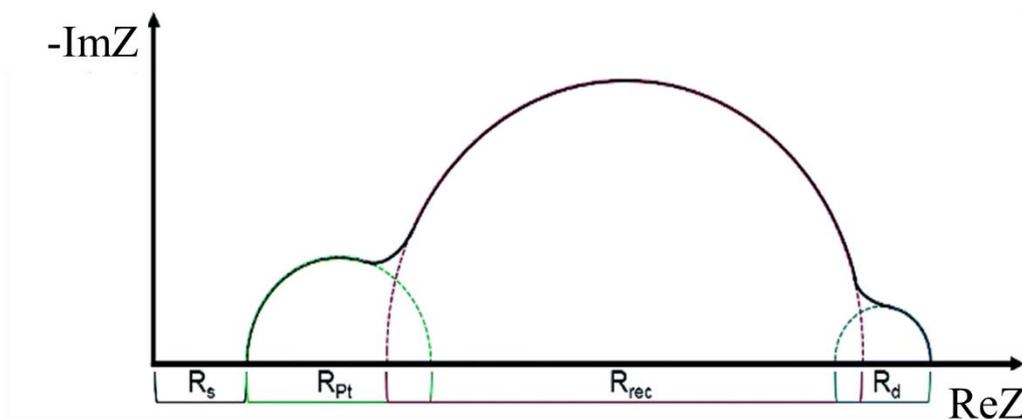


Figura 74. Representación ilustrativa de un diagrama de Nyquist para un sistema con procesos de recombinación y difusión asociados a una resistencia de recombinación (R_{rec}) y de difusión (R_d).

Capítulo IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1.- GENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

Con el propósito de llevar a cabo el estudio electroquímico, espectroscópico y espectroelectroquímico como así también el estudio de la potencial aplicación de los compuestos propuestos en dispositivos de fotoconversión, diferentes arreglos fueron generados electroquímicamente sobre superficies conductoras. Para realizar la caracterización electroquímica de los monómeros y de la película poliméricas, se empleó un electrodo de platino, mientras para todas aquellas caracterizaciones que implicaban la utilización de luz UV-Visible se utilizaron electrodos transparentes ITO.

Las configuraciones de los arreglos estudiados se detallan a continuación, donde a excepción de la película de C_{60} , las demás fueron generadas electroquímicamente. Primero fueron generadas capas simples de las porfirinas *P-CBZTPA* y *P-TPA* ya sea base libre como metalizadas con Zn. Luego para estudiar el efecto de la configuración del electrodo se generaron arreglos de bicapas empleando *PEDOT* como donador de electrones y C_{60} como aceptor de electrones. Luego, fueron generadas y estudiadas heterouniones fotoactivas contituídas por la porfirina base libre y su homóloga metalizada con Zn (II). Por último se generó un electropolímero conteniendo tanto la parte donora como la aceptora de electrones unidas covalentemente en la misma estructura polimérica, empleando como unidad monomérica la diada *P-CBZ-Zn-C₆₀*. Además se electropolimerizó la porfirina homóloga sin C_{60} a efectos de realizar un estudio comparativo entre ambos polímeros.

- Electrodo / *Porfirinas*
- Electrodo / *PEDOT/ Porfirinas*
- Electrodo / *Porfirinas / C₆₀ o C₆₀CBZ*
- Electrodo / *Porfirina / Porfirina*
- Electrodo / Diada *P-CBZ-Zn-C₆₀ o P-CBZ-Zn*.

4.1.1.- ELECTROPOLIMERIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN VOLTAMÉTRICA

La caracterización electroquímica de los precursores monoméricos, como así también el crecimiento y la caracterización electroquímica de las películas poliméricas fueron realizadas mediante la técnica de voltametría cíclica de barrido lineal empleando un potenciostato-

galvanostato Autolab (Electrochemical Instruments) como generador de funciones y una celda electroquímica convencional de tres electrodos (**Figura 75**).

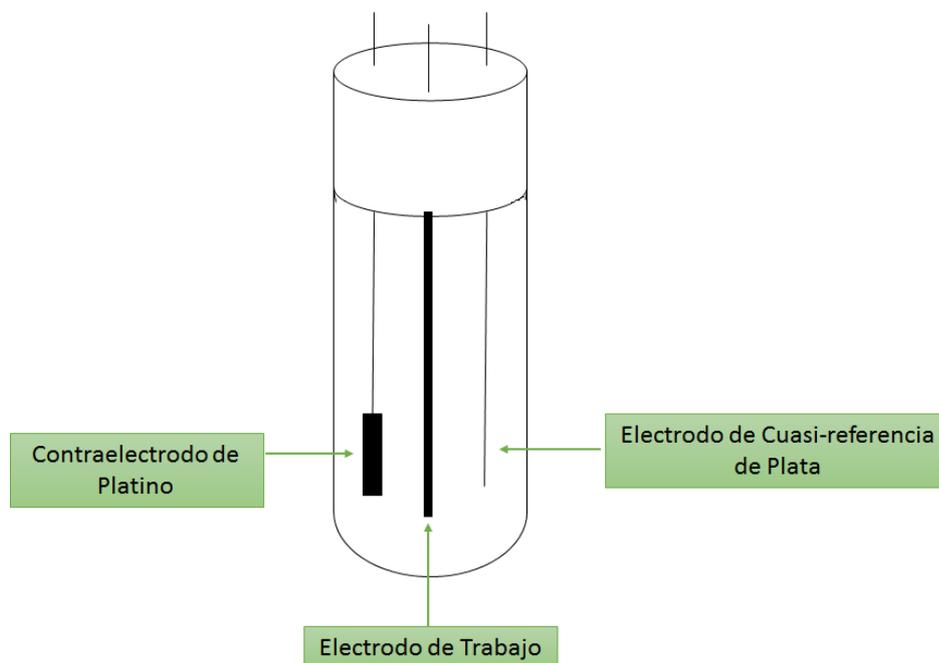


Figura 75. Representación ilustrativa de la celda electroquímica de tres electrodos.

Dependiendo del estudio a realizar sobre el electropolímero, se han empleado dos tipos de electrodos de trabajo, a saber, un electrodo de disco de platino circular cuya área es $2,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, o bien un electrodo semitransparente de vidrio recubierto con una capa de óxido de indio dopado con estaño, denominado comúnmente ITO (ITO, Delta Technologies, Resistencia nominal 8-12 Ω/square).

4.1.1.1.- Caracterización electroquímica de los monómeros y crecimiento de la película polimérica

En todos los casos estudiados, la caracterización de los procesos redox de los precursores monoméricos y el crecimiento del polímero correspondiente sobre el electrodo de trabajo se realizó mediante voltametría cíclica de barrido lineal, empleando una solución de concentración aproximada $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ del monómero en una solución 0,1 M de electrolito soporte en el solvente utilizado. A continuación en la **Tabla 1** se detallan tales soluciones indicando monómero, solvente y electrolito soporte empleado.

Tabla 1. Solventes y electrolitos soportes utilizados en los estudios electroquímicos realizados.

<i>Monómero</i>	<i>Solvente</i>	<i>Electrolito soporte</i>
<i>P-CBZTPA, P-CBZTPA-Zn P-TPA, P-TPA-Zn P-CBZ-Zn EDOT</i>	<i>1,2-Dicloroetano (DCE)</i>	<i>TBAPF₆</i>
<i>C₆₀CBZ, P-CBZ-Zn-C₆₀</i>	<i>o-Diclorobenceno (o-DCB)</i>	<i>TBAPF₆</i>

Previamente a cada experimento voltamétrico, la solución de trabajo fue desgasada mediante el burbujeo de gas inerte, ya sea argón ó nitrógeno, para desplazar los gases disueltos que puedan ocasionar interferencias o efectos no deseados durante la medida.

4.1.1.2.- Caracterización voltamétrica de la película electrogenerada

La respuesta electroquímica de las películas poliméricas generadas sobre un electrodo de platino se llevó a cabo retirando el electrodo de la solución de monómero, enjuagándolo con DCE u o-DCB (según sea el solvente utilizado) y luego sumergiéndolo en una solución de electrolito soporte desgasada, realizando una voltametría cíclica en el rango de potenciales en el cuál el polímero presenta respuesta electroquímica, a diferentes velocidades de barrido.

Luego de cada experimento voltamétrico, se agregó ferroceno como estándar interno, y el eje de potenciales fue calibrado contra el potencial formal del Electrodo Saturado de Calomel (ECS). El electrodo de Platino, luego de cada experimento, se limpió puliéndolo con pasta de alúmina de 0,3 μm seguido de enjuagues con solvente.

4.1.2.- EVAPORACIÓN TÉRMICA A ULTRA-ALTO VACÍO

La evaporación térmica es una técnica relativamente simple que hace uso de los cambios de estados físicos de los materiales y la dependencia de la temperatura de la transición con la presión para lograr la deposición de películas de ciertos materiales con un elevado grado de uniformidad y control preciso del espesor.

Experimentalmente el material a evaporar se coloca en un recipiente, generalmente de wolframio, el cual es calentado eléctricamente, y se encuentra dentro de la cámara de evaporación la cual se encuentra al vacío ($P \sim 1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-8}$ mbar). La velocidad de evaporación y el espesor

de la película se monitorean mediante una balanza de cuarzo situada también dentro de la cámara (Figura 76).

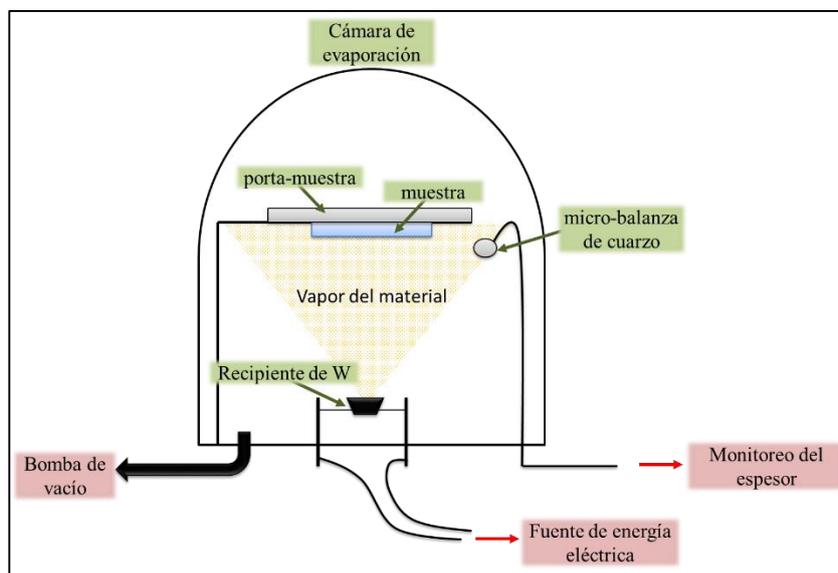


Figura 76. Representación esquemática de la cámara de evaporación térmica.

La deposición de C_{60} Fullerenos se llevó a cabo mediante evaporación a ultra-alto vacío empleando una cámara de evaporación Balzers bajo una presión de 1×10^{-8} mbar. El espesor resultante de la película de C_{60} fue 60 nm.

4.1.3.- ESTUDIOS DE ABSORCIÓN UV-VISIBLE

Los espectros de absorción de las películas poliméricas, depositadas sobre electrodos ITO, fueron determinados a temperatura ambiente utilizando un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 8453, el cual permite trabajar en un rango de longitudes de onda comprendido entre 190 y 1100 nm con una resolución de 1 nm. Para ello, se construyó en teflón un sistema de sujeción adaptable a las celdas de espectrofotometría, de tal forma que el electrodo quede perfectamente sujeto y con una orientación perpendicular al haz de luz incidente.

4.1.4.- ESPECTROELECTROQUÍMICA

Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica construida a partir de una celda comercial para espectroscopía UV-Visible a la cual se le adaptó una tapa de teflón con tres perforaciones en las cuales quedan sujetos cada uno de los electrodos, y una base sobre la cual se soporta al electrodo de trabajo, como se muestra en la **Figura 77**. El electrodo de trabajo consta de la película polimérica bajo estudio depositada sobre un electrodo ITO, como electrodo de cuasi-referencia se empleó un alambre de plata, mientras que se

utilizó un alambre platino de elevada área superficial como contra-electrodo, sumergidos en una solución de electrolito soporte.

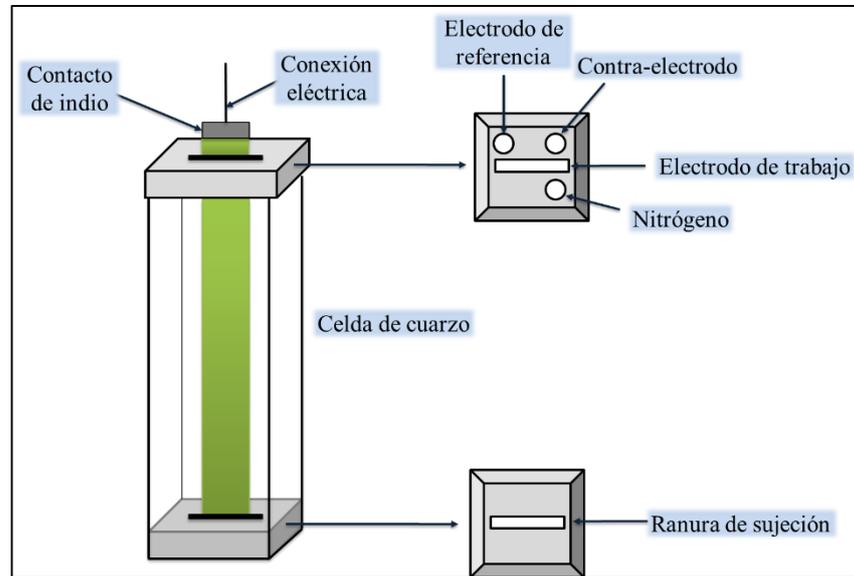


Figura 77. Representación ilustrativa de la celda de cuarzo adaptada para experimentos espectro-electroquímicos.

Para proceder con las medidas, la celda se colocó en el paso óptico del haz de luz y los electrodos fueron conectados al potencióstato, de modo de que el espectrofotómetro registre el espectro de absorción de la película a diferentes potenciales aplicados (**Figura 78**). El equipamiento utilizado fue un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 8453 y el barrido de potencial se realizó mediante un potencióstato Autolab fabricado por Electrochemical Instruments.

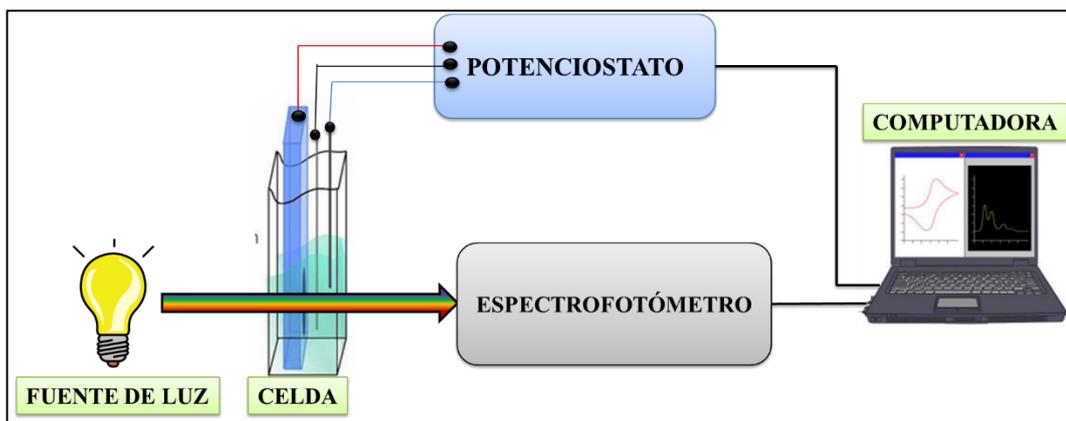


Figura 78. Representación esquemática del arreglo utilizado en las medidas espectro-electroquímicas.

Antes de realizar las medidas, se realizó un blanco tomando un espectro de absorción UV-Visible de la celda electroquímica con el electrolito soporte y los electrodos, utilizando un electrodo ITO sin película polimérica.

4.1.5.- ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL

Esta técnica se basa en el análisis de los cambios en el voltaje superficial inducidos por iluminación. Este fotovoltaje superficial surge cuando los portadores de cargas fotogenerados son separados en el espacio, y esta separación de carga resultante puede ser determinada mediante la medida del cambio en la Diferencia de Potencial de Contacto (CPD).

Para realizar las medidas de espectroscopia de fotovoltaje superficial se necesita de un complejo equipamiento, el cual se describe a continuación y en la **Figura 79** se muestra la disposición de los dispositivos a utilizar.

Para propósitos espectroscópicos se necesita generar la señal de SPV utilizando una señal de luz ampliamente modificable. La opción por defecto es el uso de una fuente de luz blanca en conjunto con un monocromador. Si el dispositivo de medida es una placa de metal estática, la iluminación también debe ser periódicamente intermitente (“*chopped light*”) para permitir una detección sensible a fase de la señal (detección “*lock in*”).

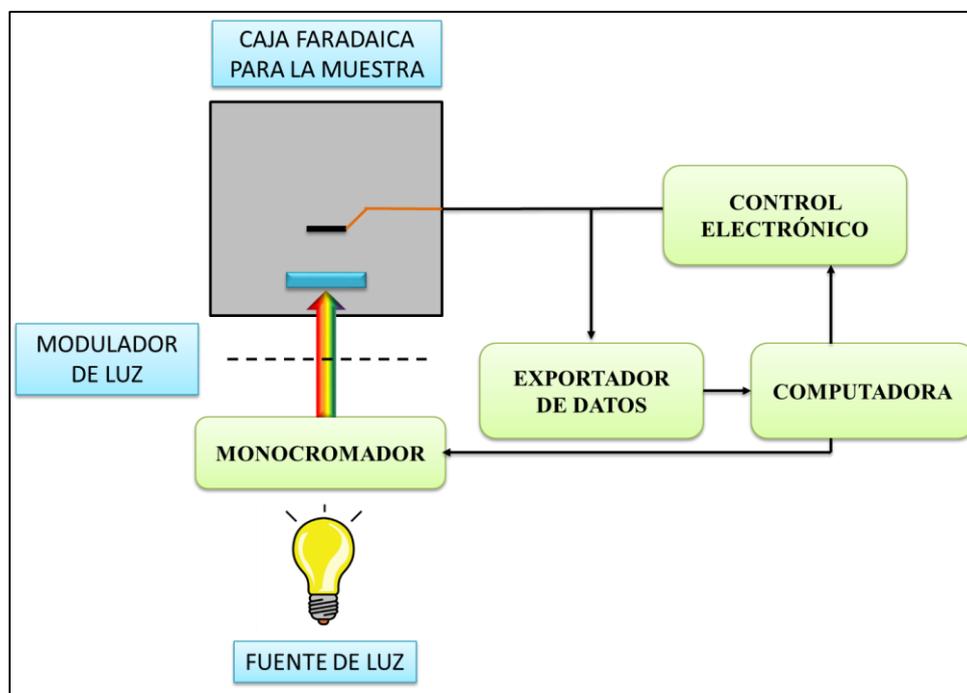


Figura 79. Diagrama del equipamiento a utilizar para realizar las medidas de espectroscopia de fotovoltaje superficial.

La muestra bajo estudio es colocada dentro de una caja metálica, la cual sirve a la vez como caja oscura y como caja de Faraday. La recolección de datos para lograr el espectro de SPV es coordinada por un programa de computadora en tiempo real. Este programa controla el motor del monocromador y así el cambio en la longitud de onda, opera el control electrónico de la muestra, lee los resultados de la medición a través de un convertidor analógico-digital y finalmente almacena el espectro obtenido para su consiguiente visualización y análisis.

Las medidas de fotovoltaje superficial (SPV) se realizaron empleando el modo capacitor con luz intermitente (“chopper”), modulada a una frecuencia de 6 Hz. La luz incidente es generada por una lámpara de halógeno de 100 W acoplada a un monocromador que consta de un prisma de cuarzo (SPM2). Las señales de fotovoltaje superficial fueron medidas con un buffer de alta impedancia (10 GΩ) y las mediciones fueron llevadas a cabo en una cámara de alto vacío (1.33×10^{-4} mbar). La señal de fotovoltaje en fase y fuera de fase (90°) con respecto a la modulación de luz fueron tomadas por un amplificador lock-in de dos fases (EG & G, modelo 5210). La fase de modulación se calibró con un fotodiodo de Silicio. El equipamiento usado se muestra en la **Figura 80**. Los espectros de SPV no fueron normalizados con respecto al flujo fotónico, y las bicapas poliméricas depositadas sobre ITO fueron iluminadas por la parte frontal.

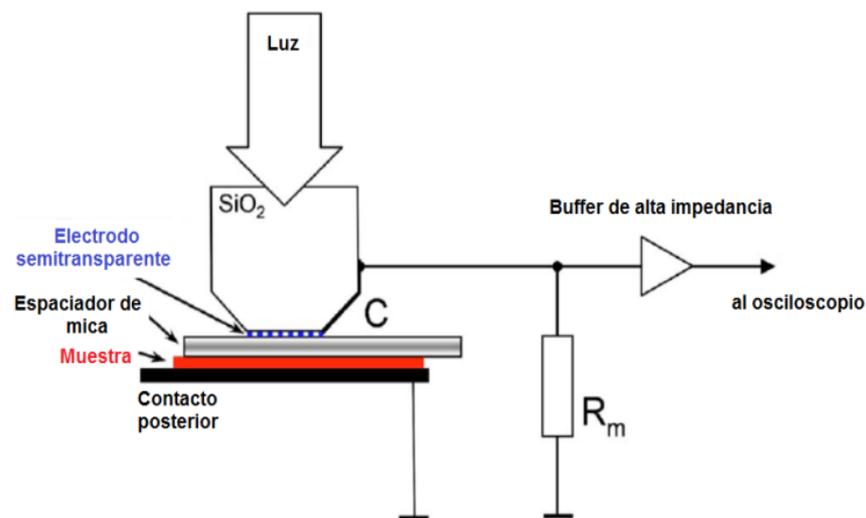


Figura 80. Representación esquemática del dispositivo empleado en la medición de Fotovoltaje Superficial.

El signo de la señal de SPV en fase es positiva si los portadores de carga negativos son preferencialmente separados en la superficie interna; por el contrario, cuando dicha señal es negativa, los electrones son separados hacia la superficie externa. La amplitud de la señal de SPV

modulada se define como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la señal de SPV en fase y en fase corrida 90° (**Figura 81**).

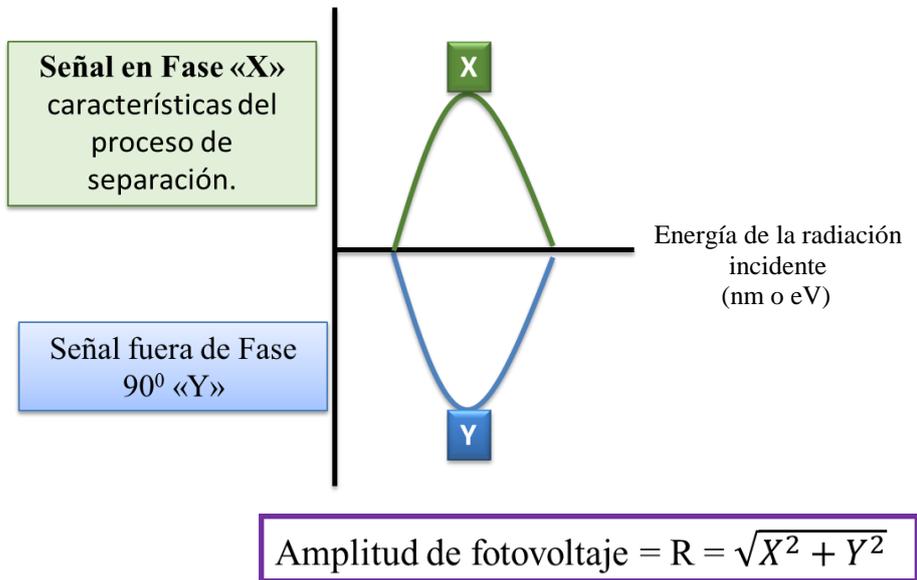


Figura 81. Representación ilustrativa de la señal en fase y fuera de fase obtenida de SPV.

Las señales transitorias de fotovoltaje fueron generadas mediante pulsos de luz láser (600 nm, tiempo del pulso: 5 ns, intensidad: 3 mJ/cm²) y medidas mediante un osciloscopio de respuesta rápida con resolución de 10 ns, (GAGE compuscope CS 14200).

4.2.- CELDAS SOLARES BASADAS EN PEROVSKITAS

4.2.1.- MATERIALES Y MÉTODOS

Independientemente de la arquitectura y la configuración, en las celdas solares basadas en Perovskitas sus diferentes componentes se encuentran se encuentran “apilados” sobre un electrodo conductor transparentemente, generalmente FTO. Si bien al presente se encuentra en la literatura una gran cantidad de metodologías y métodos diferentes para su construcción, todos ellos parten de la utilización del electrodo transparente, cuyo tratamiento de remoción del óxido conductor en un extremo lateral del sustrato y el protocolo de limpieza son los mismos o prácticamente similares, sin afectar el funcionamiento final del dispositivo. Por lo tanto, previamente al armado del dispositivo, los sustratos FTO fueron preparados mediante el siguiente procedimiento:

Preparación del sustrato FTO

Los sustratos empleados constan de óxido de estaño fluorinado depositado sobre, comúnmente denominados electrodos FTO (Pilkington TEC 15, con una resistencia de aproximadamente $\sim 15 \Omega/\text{sq}$).

Previamente a ser utilizados, (dimensiones: 2,5 cm x 2,5 cm) se removi6 0,7 cm de FTO en uno de sus extremos con una solución de HCl en agua 2 M y zinc en polvo. De este modo, en el dispositivo el área electroquímica efectiva será de $0,224 \text{ cm}^2$. En la **Figura 82** se representa a modo ilustrativo en forma frontal (a) y transversal (b) del sustrato luego de la remoción.

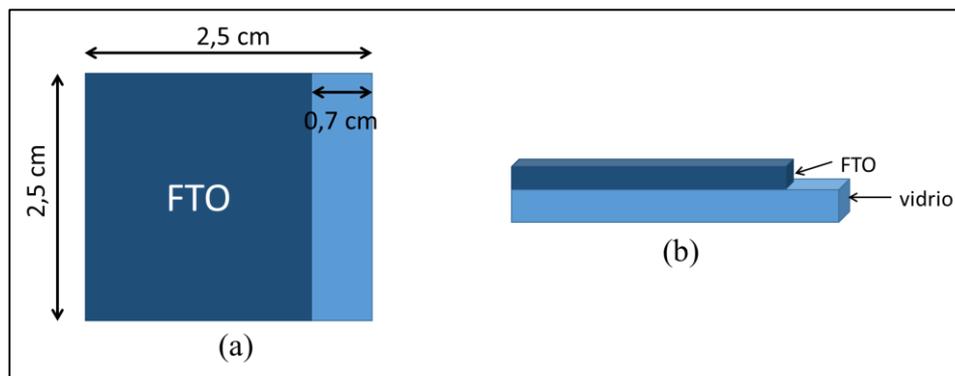


Figura 82. Representación ilustrativa de (a) Vista frontal y, (b) sección transversal del sustrato FTO.

Luego, los electrodos de FTO fueron lavados con detergente neutro, enjuagados con agua destilada, etanol, acetona, luego sonicados en una solución de isopropanol en agua al 50%, y previo a su utilización fueron tratados en horno de ozono durante 15 minutos para eliminar los restos de materia orgánica que no hayan sido eliminados durante el lavado y sonicado.

Con respecto a los métodos empleados para la fabricación de los dispositivos, éstos se detallan a continuación:

➤ Spray Pirólisis

Se trata de una técnica en la cual una solución precursora del compuesto deseado es pulverizada a una dada presión y utilizando un determinado gas transportador, sobre un sustrato a una determinada temperatura. Esta técnica es empleada comúnmente para la deposición de óxidos, y en este caso fue utilizada para la generación de la capa compacta de TiO_2 .²⁶² En la **Figura 83** se muestra a modo ilustrativo dicho proceso.

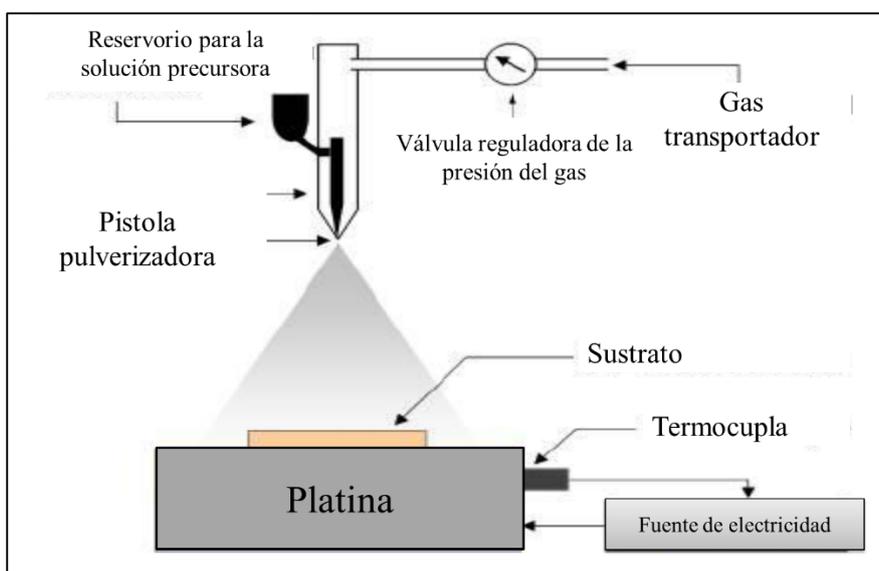


Figura 83. Representación esquemática del proceso de Spray Pirólisis.

➤ Spin- Coating

Esta técnica constituye una de las formas más simples y utilizadas para preparar películas delgadas sobre sustratos planos. Conduce a la obtención de recubrimientos delgados bastante uniformes, planos y de alta calidad. El instrumento utilizado es llamado *spin-coater*, el cual inmoviliza al sustrato mediante vacío durante el proceso de rotación (**Figura 84**).

Para preparar una película, el material a depositar se disuelve previamente y si es necesario se filtra la disolución para eliminar partículas o impurezas, y evitar así posteriores defectos en la película.

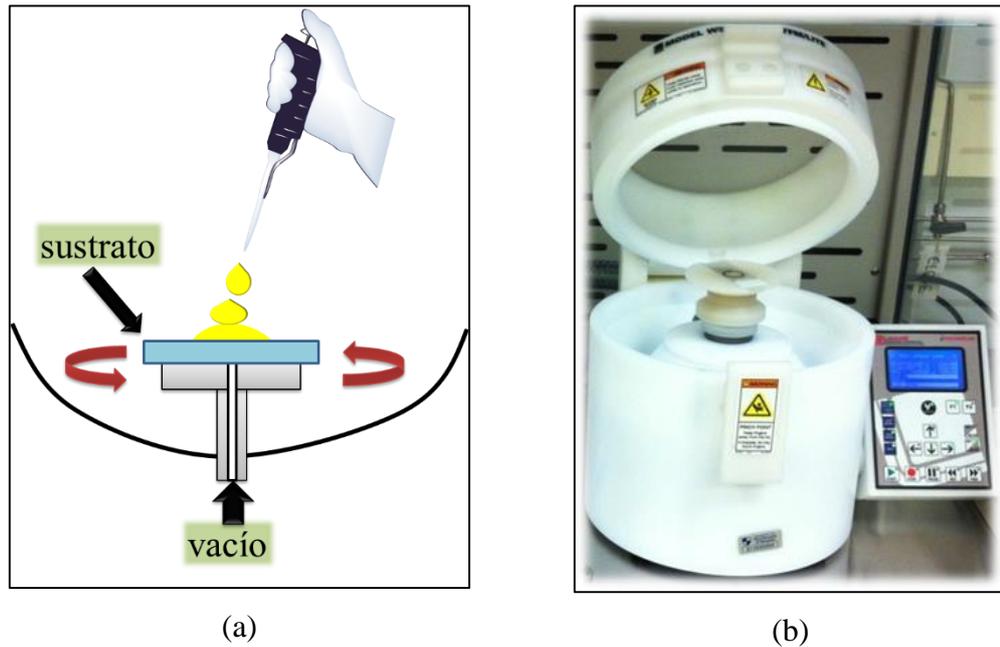


Figura 84. (a) Representación ilustrativa, y (b) fotografía de un Spin-coater.

El proceso de spin-coating cuenta con diferentes pasos:

1) Se deposita un cierto volumen de disolución sobre el sustrato limpio inmobilizado, cubriendo toda la superficie. La cantidad de material que aporta este volumen está en exceso en relación a la cantidad que finalmente formará la película.

2) El sustrato se acelera hasta que se alcanza la velocidad de rotación final deseada. Debido a la fuerza centrípeta generada en el movimiento rotatorio, la disolución se esparce sobre toda la superficie del sustrato, y se expulsa parte de ésta.

3) El sustrato gira a velocidad constante, y se produce un reducción gradual del fluido, generalmente uniforme sobre toda la superficie. En función de la tensión superficial y viscosidad del fluido, velocidad de rotación, etc., el espesor final de la película puede ser ligeramente diferente en los bordes del soporte.

4) Durante esta etapa, el soporte continúa girando a velocidad constante, y es la evaporación del disolvente el fenómeno predominante.

El paso 3 (control del flujo o caudal) y 4 (control de la evaporación) son las dos etapas que más impacto tienen en el espesor final de la película, y deben ocurrir de forma simultánea.

Generalmente, una vez acabado el proceso, el sustrato con la película se calienta para eliminar los restos de disolvente que hayan quedado en el seno de ésta.

En la bibliografía pueden encontrarse trabajos en el cual se cuantifica la dependencia del espesor con la velocidad de rotación, la viscosidad del fluido y su relación con la velocidad de evaporación.²⁶³

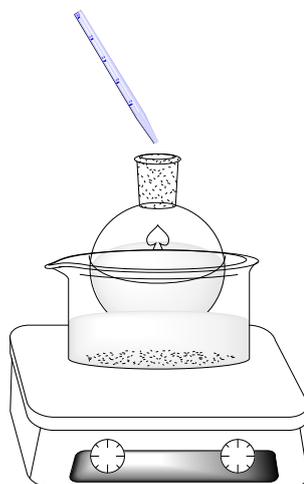
Esta técnica se utilizó para la construcción de los dispositivos durante la deposición de las capas nanoestructuradas de TiO_2 y Al_2O_3 , de perovskita y del material transportador de huecos, es decir, el Spiro-OMeTAD. Para ello se utilizó un Spin-Coater WS-650-23NPP de Laurell Technologies.

Con respecto a las demás técnicas empleadas, tal como la evaporación térmica a ultra-alto vacío y la polimerización electroquímica, ya han sido descritas en el apartado anterior.

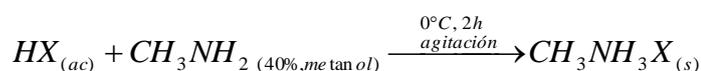
Reactivos

➤ Sales de halogenuro de metilamonio

Las sales de halogenuros de metilamonio, MAX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), fueron sintetizadas siguiendo el procedimiento publicado por Seok y col.⁹⁷ En esta receta, 27.8 mL de una solución comercial de Metilamina (40 wt% en metanol, TCI) se introducen en un balón de 250 mL en baño de hielo y con agitación constante. Para la síntesis de la sal de iodo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), se adicionan 30 mL de una solución comercial de ácido iodhídrico (57 wt% en agua, Aldrich), mientras que para la sal de bromo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$) se agregan 44 mL de la solución comercial de ácido bromhídrico (48 wt% en agua, Aldrich). En ambos casos, el agregado del ácido se realizó gota a gota, y se dejó bajo agitación durante 2 horas.



La reacción que tiene lugar es una reacción de neutralización ácido-base:



Una vez transcurrido el tiempo de reacción necesario se procedió a la evaporación del solvente mediante un rotavapor a una temperatura de 80°C . Luego se recrystalizó el sólido obtenido

disolviéndolo a 50°C aproximadamente en etanol, agregándose luego unas gotas de éter etílico hasta observar turbidez. (El éter etílico se agrega para disolver los restos de metilamina y ácido que no hayan reaccionado). Luego se lo dejó durante 24 horas en frío, y por último se lo filtró en vacío, con sucesivos lavados del precipitado con éter etílico. Luego, el sólido obtenido se trasvasó a un matraz de Schlenk, el cual se conecta a una línea de Schlenk donde mediante ciclos de vacío y nitrógeno se evacúa el aire contenido dentro del recipiente. Luego estas sales fueron almacenadas y utilizadas en caja de guantes.

➤ *Monómero de EDOT-C₆₀*

El precursor monomérico utilizado para la síntesis electroquímica de las películas de *PEDOT-C₆₀* fue sintetizado y caracterizado grupo de síntesis orgánica de UNRC. Como se muestra en la **Figura 85**, éste consta de *C₆₀* funcionalizado con un grupo *EDOT* (etilendioxitiofeno) el cual es susceptible de electropolimerización.

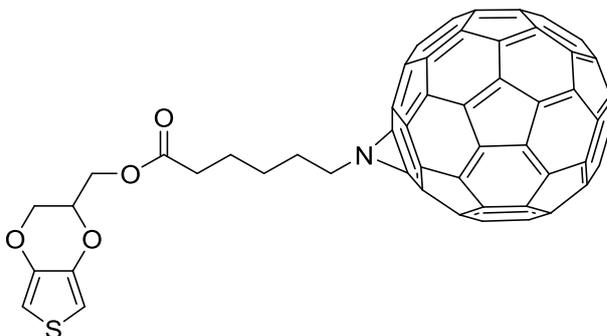


Figura 85. Estructura molecular de *EDOT-C₆₀*

Los demás reactivos empleados son comerciales.

4.2.2.- CONSTRUCCIÓN DE LOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

4.2.2.1.- Estudio de la influencia de la composición y de la arquitectura de celda

La arquitectura de las celdas solares basadas en perovskitas estudiadas se muestra en la **Figura 86**. En ella puede apreciarse que una capa compacta de TiO₂ es depositada sobre un vidrio recubierto de óxido de estaño dopado con Fluo (FTO, Pilkington TEC 15, con una resistencia de aproximadamente ~15 Ω/sq). Luego, se deposita la capa del óxido nanoestructurado, ya sea TiO₂ o Al₂O₃ sobre la cual será depositada la perovskita. Por último se deposita el material transportador de huecos, en este caso Spyro-OMeTAD, y el contacto de oro.

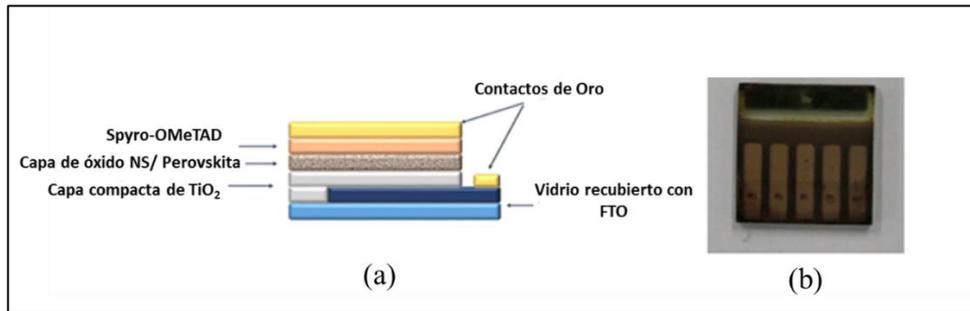


Figura 86. (a) Representación ilustrativa de la arquitectura de las PSSCs, (b) Fotografía de una celda solar basada en Perovskita.

Experimental.

✓ Capa Compacta de TiO_2

Se depositó mediante Spray Pirólisis a 500 °C empleando una disolución de diisopropóxido bis-(acetilacetato) de titanio en etanol absoluto (1:39, V/V), empleando oxígeno como gas transportador. Luego permanecieron a 500 °C durante 30 minutos. La función de dicha capa es evitar el contacto eléctrico entre el sustrato FTO y el material transportador de huecos, Spiro-OMeTAD. El espesor de la capa obtenida es de aproximadamente 60 nm.

✓ Capa de Óxido Nanoestructurada

- NS- TiO_2 : la capa nanoporosa de óxido de titanio fue depositada mediante spin-coating a 5000 r.p.m. durante 30 s empleando una solución de la pasta comercial de TiO_2 (18N-RT, Dyesol. tamaño de partícula de 20 nm) en terpineol (1:3 p/p). Luego fueron sometidos a calentamiento a 100 °C en platina para evaporar el solvente y por último se sinterizaron a 450 °C durante 30 minutos para obtener un buen contacto eléctrico entre las nanopartículas. El espesor de capa obtenido es de aproximadamente 250 nm.
- NS- Al_2O_3 : la capa de alúmina mesoporosa se depositó mediante spin-coating a 1500 r.p.m. durante 60 s empleando una solución de dispersión de óxido de aluminio en isopropanol (1:2 p/p). Luego fueron sometidos a un calentamiento de 130 °C en platina durante 30 minutos para evaporar el solvente, no siendo necesario en este caso la sinterización del óxido para lograr un buen contacto entre las nanopartículas, ya que la carga en este tipo de dispositivo no es inyectada en el óxido. El espesor de capa obtenido fue de 400 nm.

En ambos casos, los espesores de capas fueron determinados mediante Perfilometría.

✓ Deposición de la Perovskita

Se trabajó con dos tipos de soluciones precursoras de perovskita. Para mayor simplicidad, los halogenuros de plomo-metilamonio resultantes serán denotados con la fórmula general $\text{MAPbX}_{3-y}\text{Cl}_y$ ó MAPbX_3 ($X = \text{I}$ y/o Br), dependiendo de si se haya utilizado o no PbCl_2 como fuente de plomo.

La solución precursora de la perovskita $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ ($0 \leq x \leq 1$) fue preparada siguiendo el protocolo previamente reportado por Seok y col.⁹⁷ en la cual la fuente de iodo es una solución de MAPbI_3 en γ -butirolactona 1.22 M preparada a partir de la mezcla de cantidades equimolares de MAI y PbI_2 (y posteriormente para favorecer la disolución se calentó a 60 °C durante 12 h con agitación constante). Como fuente de bromo se empleó una solución de MAPbBr_3 en N, N-Dimetilformamida 0.79 M preparada también a partir de la mezcla equimolar de PbBr_2 y MABr . Luego, para obtener las diferentes soluciones precursoras en las que varía la proporción Br/I, las soluciones antes mencionadas fueron mezcladas en proporciones estequiométricas.

Por otro lado, la solución precursora de la perovskita $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_{3-y}\text{Cl}_y$ se preparó siguiendo la metodología de Snaith y col.¹³⁷ en la cual las soluciones son preparadas mediante la mezcla de MAX ($X = \text{I}$ o Br) y PbCl_2 en N, N-Dimetilformamida en relación molar 3:1. Luego las soluciones de $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_{3-y}\text{Cl}_y$ con diferentes proporciones Br/I fueron obtenidas a partir de la mezcla estequiométrica de las soluciones mencionadas.

Luego, la deposición de la película de PS sobre los sustratos se realizó mediante spin-coating a 2000 r.p.m. durante 60 s y luego fueron colocadas en una platina a 100 °C durante 10 minutos, en atmósfera inerte. Posteriormente fueron retirados de la caja de guantes y llevados a horno a 100 °C durante 1 h.

✓ *Material transportador de huecos (MTH)*

Se depositó sobre la PS fuera de la caja de guantes mediante spin-coating a 4000 r.p.m. durante 30 s a partir de una disolución de 72,3 mg de Spiro-OMeTAD en 1 mL de clorobenceno, con el agregado de 28,8 μL de 4-ter-butilpiridina y 17,5 μL de una solución de bis-(trifluorometilsulfonil)imida de Litio en acetonitrilo (520 mg/mL). El agregado de los aditivos es con la finalidad de incrementar la conductividad de dicho material. En estas condiciones se obtuvo un espesor de capa de 300 nm aproximadamente.

✓ *Contacto de Oro*

Fue depositado mediante evaporación térmica de metales (en condiciones de ultra-alto vacío), con un espesor de 60 nm aproximadamente.

En la **Figura 87** se muestra una fotografía de los dispositivos obtenidos, donde las diferentes coloraciones de éstos se debe a la diferencia en las proporciones de los halógenos en las soluciones precursoras empleadas para la generación del cristal de perovskita sobre el sustrato, ya sea éste de NS-TiO₂ o NS-Al₂O₃.



Figura 87. Fotografía de los dispositivos de perovskita obtenidos.

4.2.2.2.- Utilización de un electropolímero de C₆₀ como material transportador de electrones

El dispositivo fotovoltaico desarrollado y estudiado consta de una arquitectura plana (configuración n-i-p) donde el material fotoactivo, la perovskita, se encuentra intercalado entre los contactos selectivos, como se muestra en la **Figura 88**.



Figura 88. Ilustración esquemática de la arquitectura de los dispositivos bajo estudio.

Experimental.

➤ ***Generación electroquímica de la película de PEDOT-C₆₀***

Las películas de **PEDOT-C₆₀** fueron electropolimerizadas sobre los sustratos de FTO previamente mencionados mediante voltametría cíclica en el rango de potenciales comprendido entre -0,50 y 1,30 V vs. ECS. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, donde como electrodo de referencia se utilizó un alambre de plata, como

contraelectrodo una lámina de platino de 3x3 cm y como electrodo de trabajo los vidrios conductores de FTO. Como solución precursora se utilizó una solución 0,5 mM del monómero en 1,2-DCE conteniendo TBAPF₆ como electrolito soporte. El eje de potencial fue calibrado con respecto al potencial formal del electrodo saturado de calomel (ECS), empleando ferroceno como estándar interno.

El espesor de las películas obtenidas se controló mediante el número de ciclos de voltametría cíclica.

➤ Deposición de la capa de perovskita

La película de perovskita fue depositada mediante spin coating de 50 μ L de una solución precursora a 4000 rpm durante 50 s. El solvente de la solución precursora fue selectivamente lavado con dietil éter mientras el sustrato se encontraba rotando. Luego de la deposición, el sustrato se llevó a una placa a 100 °C durante 3 minutos. En la **Figura 89** se representa esquemática dicho procedimiento.

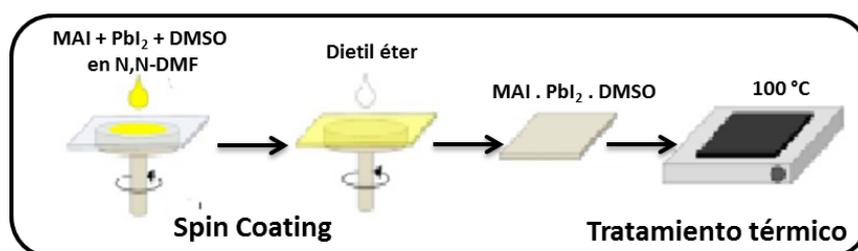


Figura 89. Representación esquemática del procedimiento para la generación de las películas de perovskita.

La solución precursora de perovskita fue preparada mediante la disolución de cantidades equimolares de PbI₂, CH₃NH₃I y DMSO en N,N-DMF.

➤ Deposición del material transportador de huecos

El material transportador de huecos se depositó sobre la película de perovskita mediante spin coating de 50 μ L de una solución de Spiro-OMeTAD a 4000 rpm durante 30 segundos. La solución fue preparada disolviendo en 1 mL de DCBz 72,3 mg de Spiro-OMeTAD, 28,8 μ L de 4-tert-butilpiridina y 17,5 μ L de un solución de bis-(trifluorometilsulfonil)imida litio en Acetonitrilo (520 mg/mL)

➤ Deposición del contacto metálico

Se depositó mediante evaporación térmica al ultra-alto vacío una capa de 60 nm de oro.

4.2.3.- CARACTERIZACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS

4.2.3.1.- Medición de los Espectros de Absorción UV-Visible

La caracterización óptica de los dispositivos se realizó mediante la determinación de sus espectros de absorción en la región UV-Visible del espectro electromagnético. Para ello se empleó un espectrofotómetro donde los espectros fueron registrados empleando un detector CCD (Andor iDus DV-420A) acoplado a un espectrógrafo, tal como se muestra en la **Figura 90**.

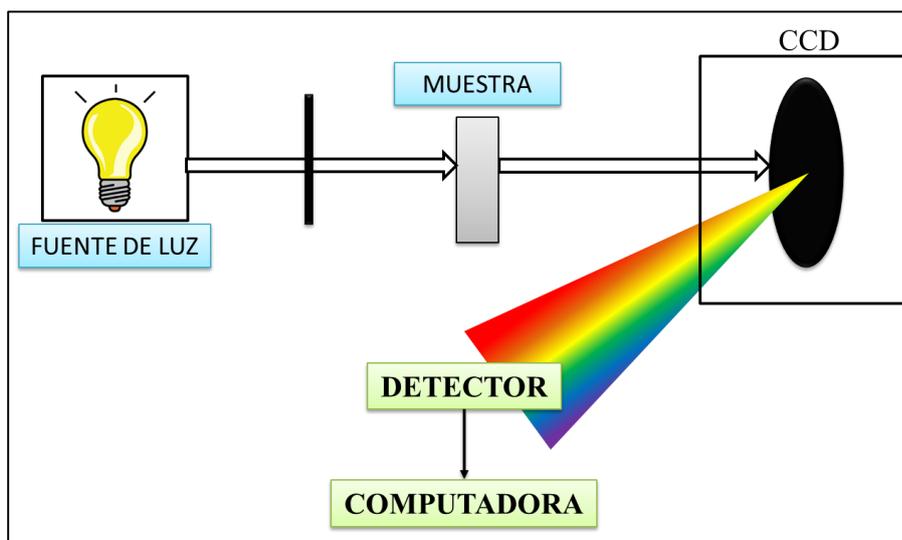


Figura 90. Representación esquemática de un espectrógrafo acoplado a un detector CCD.

4.2.3.2.- Medición de la Eficiencia Cuántica Externa o IPCE

Las medidas de IPCE se realizaron iluminando el dispositivo con una lámpara de Xenón acoplada a un monocromador controlado por una computadora; luego la determinación de la fotocorriente generada a cada longitud de onda fue medida empleando un multímetro 70310 - Oriel Instruments, y un fotodiodo de Silicio para calibrar el sistema. En la **Figura 91** se muestra una representación esquemática del arreglo utilizado para llevar a cabo las medidas de IPCE.

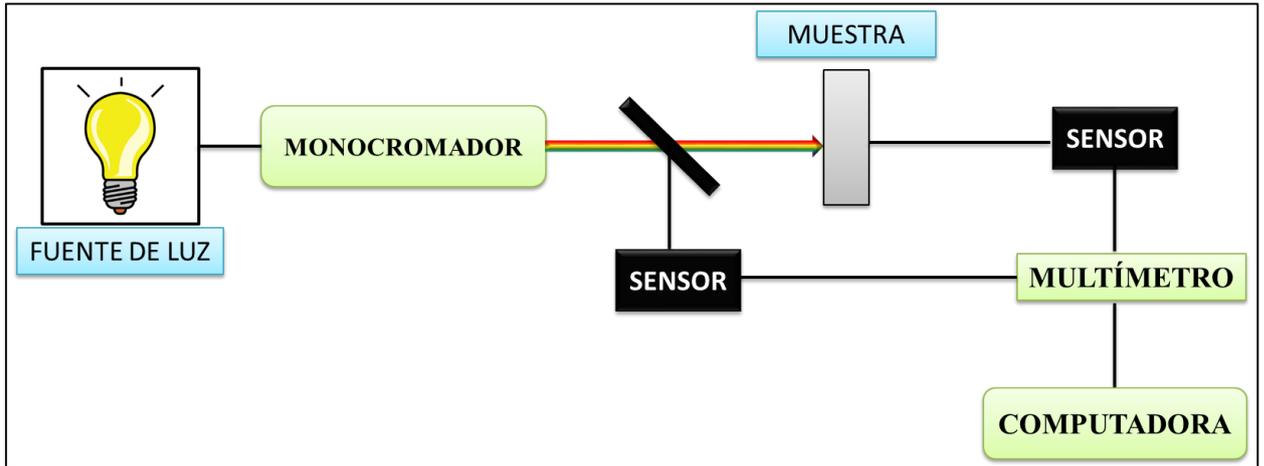


Figura 91. Representación esquemática del arreglo de dispositivos para medir la eficiencia cuántica externa o IPCE.

4.2.3.3.- Caracterización Fotovoltaica

La determinación de las curvas J-V fueron medidas bajo condiciones de iluminación de 1 Sun (correspondiente a un Irradiancia de AM 1.5 G e Intensidad de Iluminación de 100 mW/cm^2) empleando un simulador solar ABET Technologies Sun 2000 acoplado a un multímetro digital Keithley 2400 (Potenciostato), previamente calibrado con una celda solar de Silicio calibrada perteneciente a NREL. En la **Figura 92** se muestra un diagrama y una fotografía del equipamiento utilizado para llevar a cabo estas medidas. Todas las medidas fueron realizadas empleando un máscara de área $A = 0,15 \text{ cm}^2$ y sin encapsulación del dispositivo a medir.

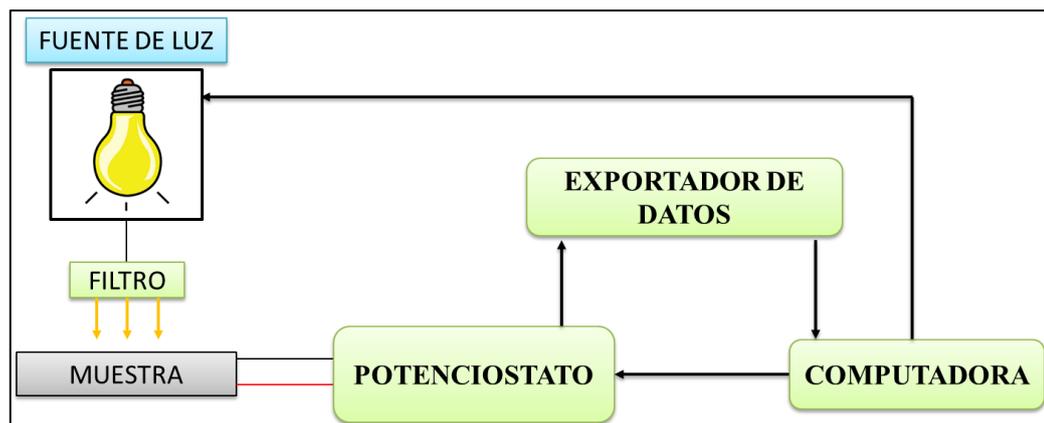


Figura 92. Diagrama esquemático del equipamiento a utilizar para realizar las medidas de fotovoltaje y fotocorriente.

La intensidad de iluminación producida por el simulador solar se fundamenta en lo siguiente: se define a la radiación aire masa cero (AM0) como la intensidad de la luz solar a la distancia de la tierra al sol - 138 millones de kilómetros - fuera de la atmosfera terrestre, teniendo

un valor de 1353 KW/m^2 . Sin embargo, la intensidad de la radiación es atenuada casi el 30 % dentro de la atmosfera terrestre por la dispersión de Rayleigh y Mie y por la absorción por gases moleculares en la atmosfera. La relación aire masa óptica es el mínimo camino que debe recorrer la luz a través de la atmósfera para llegar a la superficie de la tierra y es definida de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{aire/masa} = 1/\cos\theta \quad (80)$$

La radiación AM1 es la intensidad de radiación incidente sobre la superficie terrestre cuando el sol está directamente sobre nuestra cabeza, mientras que la radiación AM1.5 ha sido tomada como estándar según el gobierno de los Estados Unidos de América como la luz incidente que llega a la Tierra con 37° de inclinación, a $48,19^\circ$ s latitud, normalizada a una densidad de potencia total de 1 kW/m^2 . En la **Figura 93** se ilustran las definiciones de AM0, AM1 y AM1.5.

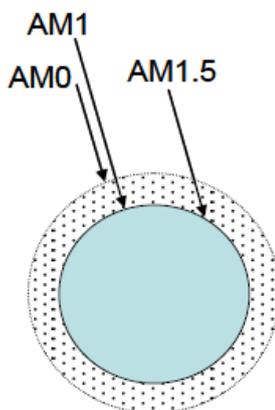


Figura 93. Ilustración de las definiciones de AM0, AM1 y AM1.5.

4.2.3.4.- Caracterización microscópica

Las imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM) fueron obtenidas utilizando un microscopio de emisión de campo JEOL 7001F. Las imágenes obtenidas con el microscopio de fuerza atómica fueron obtenidas utilizando un microscopio de sonda de barrido JSPM-5200 JEOL.

4.2.3.5.- Espectroscopía de Impedancia

Las medidas de impedancia fueron llevadas a cabo bajo condiciones de 1 Sun de iluminación y a diferentes voltajes aplicados mediante un Potenciostato PGSTAT-30 acoplado a un módulo FRA (*Frequency Response Analyser*, por sus siglas en Inglés), aplicando una perturbación de voltaje de 30 mV sobre el voltaje constante aplicado, con un rango de frecuencia comprendido entre 400 kHz y 0,1 Hz. En la **Figura 94** se muestra esquemáticamente el arreglo de dispositivos para realizar medidas de impedancia electroquímica

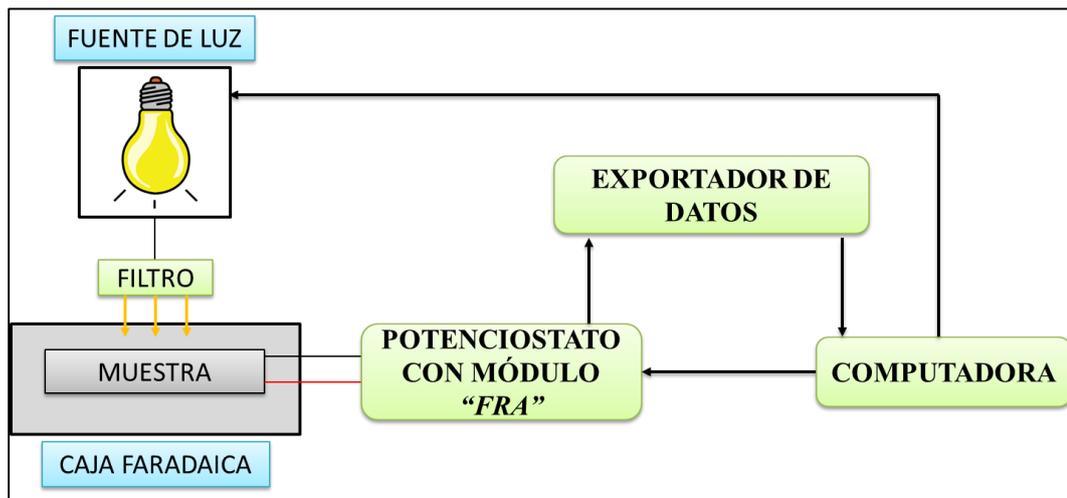


Figura 94. Representación esquemática del arreglo de dispositivos para llevar a cabo medidas de impedancia electroquímica.

Capítulo V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.- DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES ORGÁNICOS CON POTENCIAL APLICACIÓN OPTOELECTRÓNICA

5.1.1.- INTRODUCCIÓN

Como se mencionó anteriormente, el diseño y desarrollo de materiales orgánicos con potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos, ha mostrado una importante actividad científica debido a la relevancia de dicha tecnología en la generación y uso racional de la energía.⁸² Más específicamente, las celdas solares orgánicas que han demostrado mayor capacidad de fotoconversión al presente constan de heterouniones entre un material donador y otro aceptor de electrones. En tales dispositivos, posteriormente a la absorción de luz, en una o en ambas capas que conforman la heterounión, se forma el excitón, el cuál difunde hasta la zona de la interfase donde es posible su disociación para producir los portadores de cargas negativos y positivos, los cuales posteriormente son colectados en el ánodo y en el cátodo, y por último circulan en el circuito externo del dispositivo.⁴⁰

En el presente trabajo de tesis doctoral se utilizó una técnica alternativa para generar dichas heterouniones orgánicas, la electropolimerización, la cual consiste en la deposición de materiales orgánicos sobre un sustrato conductor haciendo uso de técnicas electroquímicas.⁶⁹⁻⁷² Más específicamente, se realizó la caracterización electroquímica de las especies monoméricas utilizadas en la generación de tales heterouniones, como así también la caracterización electroquímica y espectroscópica de los electropolímeros generados. Posteriormente se evaluó la capacidad de tales arreglos para generar estados de separación de cargas fotoinducidos mediante estudios de fotovoltaje superficial (SPV). En la **Figura 95** se muestran las estructuras moleculares de los precursores monoméricos utilizados.

Se comenzó por la generación y caracterización de capas poliméricas simples de **Porfirina**, donde los cuatro polímeros fotoactivos son los electropolímeros de las porfirinas ***P-CBZTPA-Zn***, ***P-CBZTPA***, ***P-TPA*** y ***P-TPA-Zn***. Para los electropolímeros de ***P-CBZTPA-Zn***, ***P-CBZTPA*** y ***P-TPA*** ya fue previamente reportada su electrogeneración y caracterización como así también su capacidad para generar estados de separación de cargas fotoinducidos,^{69,264} mientras que aquí se informará acerca de la caracterización electroquímica de ***P-TPA-Zn***, como así también la generación y caracterización del electropolímero generado a partir de dicho monómero.

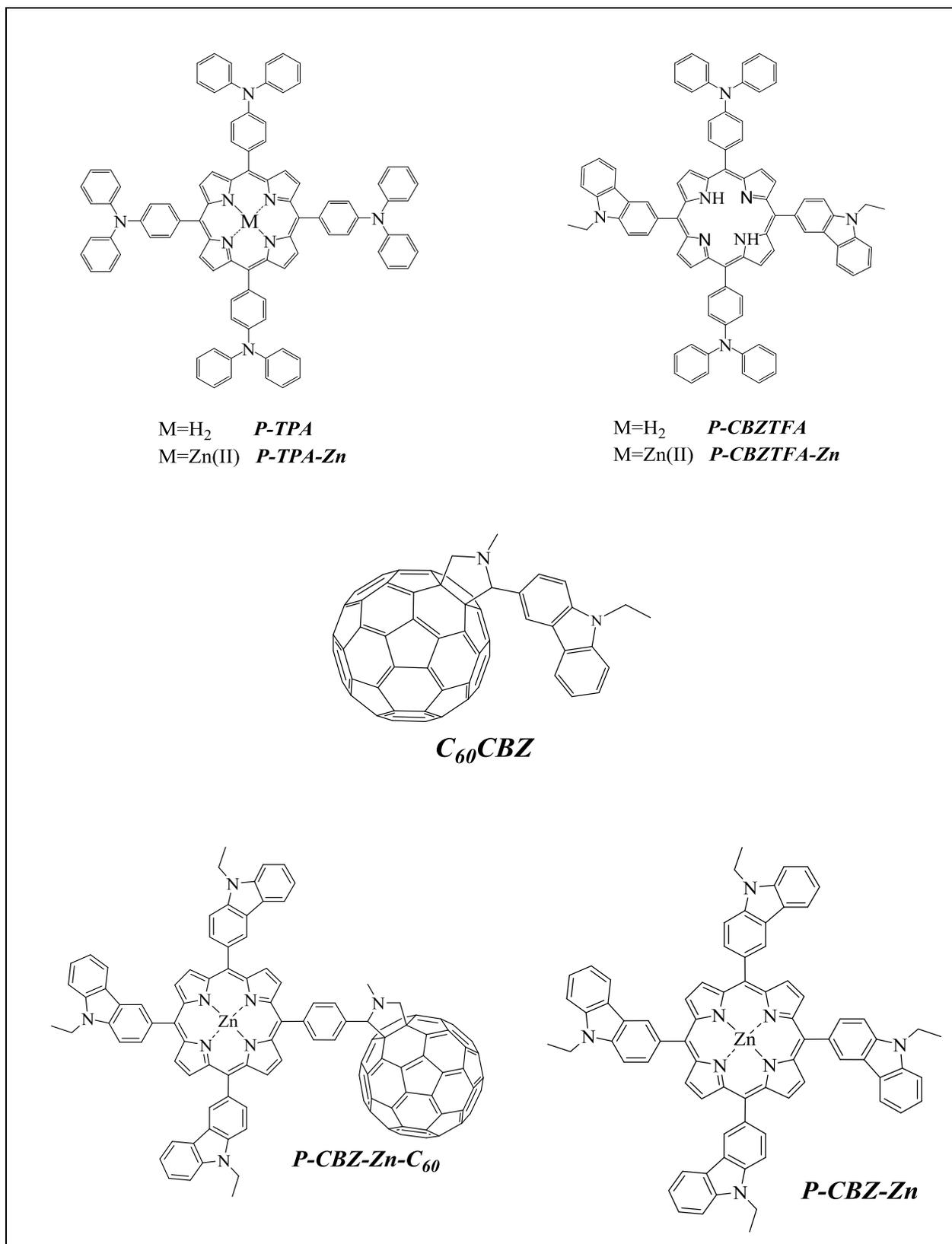


Figura 95. Estructuras moleculares de los precursores monoméricos empleados.

Luego se estudió el efecto de la configuración del fotoelectrodo en la generación de estados de separación de carga fotoinducidos mediante medidas de fotovoltaje superficial para diferentes arreglos de doble capa. Para tales arreglos de doble capa conteniendo las porfirinas bajo estudio, se utilizó *PEDOT* como aceptor de huecos y *C₆₀* como aceptor de electrones, de modo tal que la configuración de tales bicapas fueron *PEDOT/Porfirina* y *Porfirina/C₆₀*. Además, debido a que dichas porfirinas pueden actuar como donador o aceptor de electrones dependiendo de la presencia o no de Zn(II) como metal central, se estudiaron bicapas *Porfirina/Porfirina* constituidas por la base libre y su homóloga metalizada.

Por último se generó y estudió un arreglo de capa simple generado electroquímicamente a partir de un monómero constituido por una unidad de porfirina, la cual en una de sus posiciones meso posee un *C₆₀*, mientras que en las restantes contiene grupos carbazol. Por lo tanto, el electropolímero resultante contenía unidades de porfirinas conectadas entre sí mediante grupos dicarbazol, conteniendo a su vez unidades de *C₆₀*. De este modo, en la misma unidad polimérica se tiene la unidad donadora y aceptora, es decir, una heterounión a nivel molecular, constituyendo lo que suele denominarse comúnmente polímero “doble-cable”.

5.1.2.- RESULTADOS

5.1.2.1.- Caracterización de la porfirina *P-TPA-Zn*

5.1.2.1.1.- Caracterización Electroquímica

En la **Figura 96** se muestran los resultados obtenidos para la caracterización electroquímica de la molécula de *P-TPA-Zn* mediante voltametría cíclica, para lo cual se utilizó una solución 1 mM del monómero en DCE conteniendo TBAPF₆ como electrolito soporte.

Como se puede apreciar en la **Figura 96-a**, durante el primer barrido anódico para *P-TPA-Zn*, se observaron dos cuplas redox reversibles a 0,53 V y 0,60 V, y dos picos irreversibles a potenciales más anódicos. En la **Tabla 2** se muestran los valores de potencial correspondientes. Debido a que las porfirinas comúnmente exhiben dos procesos de oxidación reversibles, las dos cuplas redox reversibles se atribuyeron a la oxidación reversible del macrociclo tetrapirrólico,^{265,266} mientras que los dos últimos a la oxidación de los grupos *TPA*.²⁶⁷

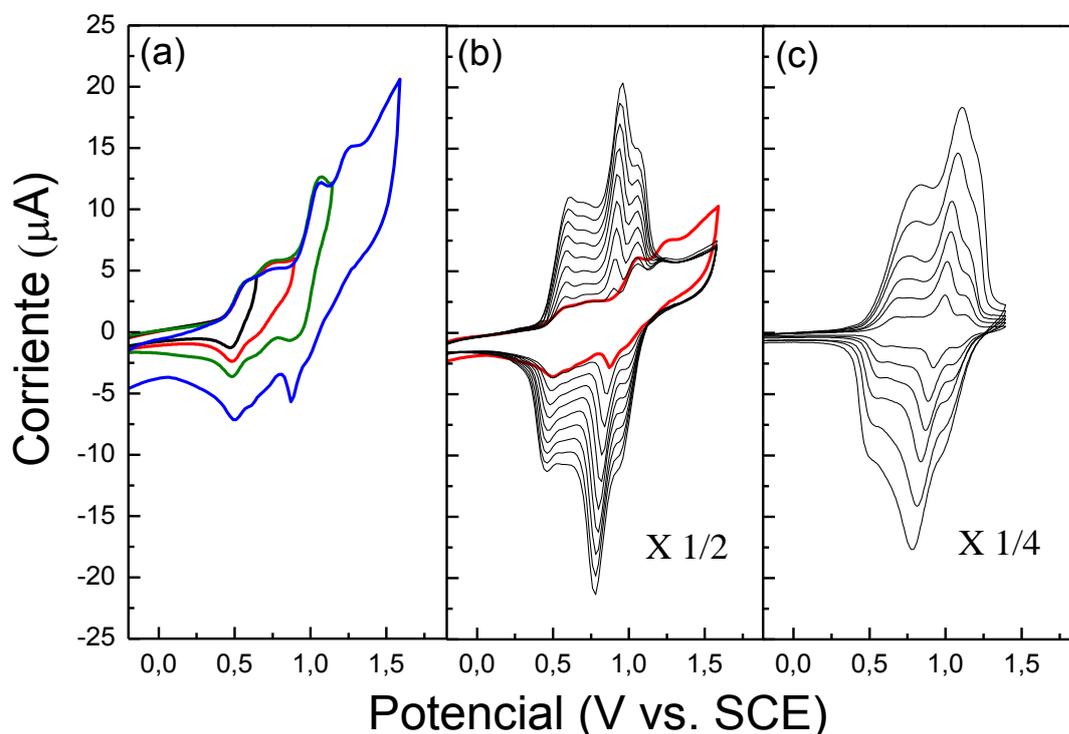


Figura 96. (a) Voltametría cíclica a diferentes potenciales de inversión, (b) barridos anódicos repetitivos (10 barridos) de *P-TPA-Zn*, y (c) Respuesta electroquímica de la película polimérica de *P-TPA-Zn* en una solución de TBAPF₆ en DCE libre de monómero, a diferentes velocidades de barrido (200, 150, 100, 75, 50 y 25 mV/s). Todas las medidas se llevaron a cabo utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de platino.

Cuando el electrodo fue ciclado entre -0,2V y el potencial del pico más anódico, correspondiente a la oxidación de los grupos *TPA*, se observó un incremento en la corriente de óxido-reducción luego de cada ciclo, tal como se puede apreciar en la **Figura 96-b**. Dicho incremento es indicativo de la formación de una película sobre la superficie del electrodo, y para confirmarlo se evaluó su respuesta electroquímica. Para ello, el electrodo se retiró de la solución del monómero de porfirina luego del ciclado y se lo enjuagó con DCE, posteriormente se lo sumergió en una solución de electrolito soporte (sin monómero) y fue ciclado entre -0,2 V y 1,4 V, observándose en el voltagrama obtenido dos cuplas redox a 0,67 V y 0,95 V, tal como puede apreciarse en la **Figura 96-c**. Además, las corrientes de pico ánódicas y catódicas fueron proporcionales a la velocidad de barrido, lo cual confirma la formación de una película electroactiva adsorbida irreversiblemente sobre la superficie del electrodo (**Figura 96-c, Tabla 2**).

Tabla 2. Propiedades electroquímicas del monómero y el polímero de *P-TPA-Zn*.

Potenciales (V vs. ECS)				
Monómero	0,53 <i>Reversible</i>	0,60 <i>Reversible</i>	1,10 <i>Irreversible</i>	1,30 <i>Irreversible</i>
Película polimérica	0,67	0,95	-	-

Por otro lado, cuando se realizaron barridos cíclicos en el rango de potenciales comprendido entre -0.2 V y las dos primeras cuplas redox reversibles, no se observó un incremento en la corriente con cada nuevo ciclo de voltametría, lo cual indica que la oxidación del macrociclo no conduce a la formación del electropolímero. Por lo tanto, en base a estudios concernientes a la electroquímica de porfirinas y trifenilaminas reportados previamente en la literatura, y a los resultados electroquímicos obtenidos, se propuso un mecanismo de formación de la película polimérica en el cual dos cationes radicales de *TPA* generados durante el barrido anódico, se acoplan dando lugar a la formación de unidades de tetrafenilbencidina (*TBP*),²⁶⁶⁻²⁷⁰, como se muestra en la **Figura 97**.

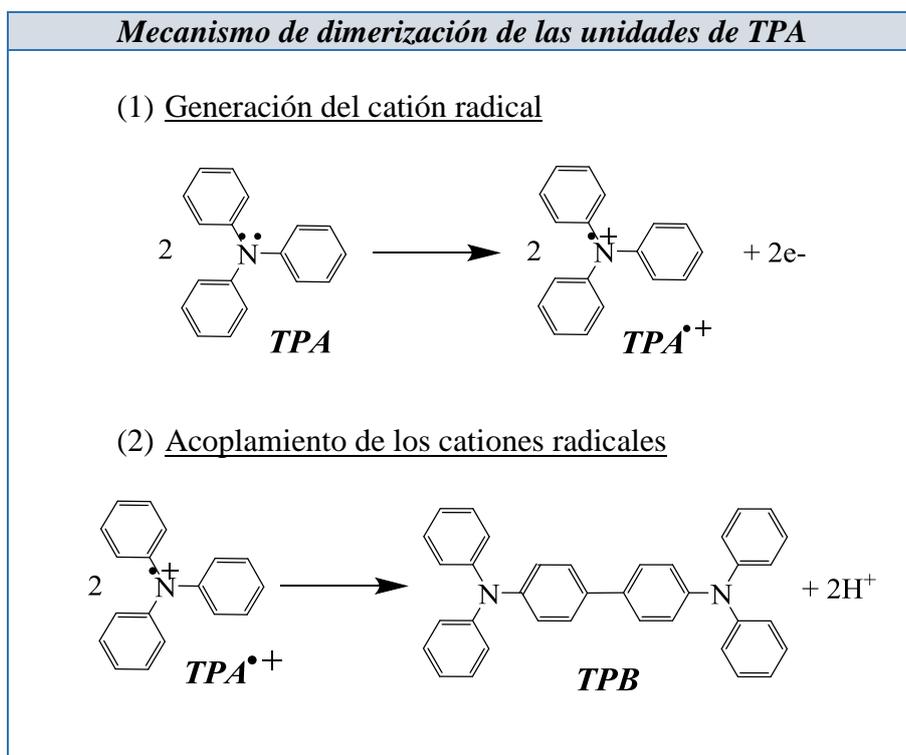


Figura 97. Mecanismo de formación y acoplamiento de los cationes radicales de TPA durante la electropolimerización.

Debido a la gran estabilidad química que presenta los cationes radicales de las unidades de *TPB*, la reacción de acoplamiento sólo ocurre entre los cationes radicales de las unidades de *TPA*, de modo que la formación del polímero ocurre por una reacción de dimerización.²⁷¹

De este modo, las unidades de porfirina se encuentran unidas en el polímero a través de unidades de *TPB*⁶⁹ y las dos cuplas redox observadas durante la respuesta electroquímica de la película (**Figura 96-c**) se atribuyen a la oxidación de los dímeros de *TBP*, los cuales se oxidan a potenciales menores que las unidades de *TPA* debido a la mayor conjugación π extendida que presentan tales dímeros en comparación con la *TPA*. En la **Figura 98** se muestra el mecanismo de oxidación de tales unidades, el cual consiste en la formación del catión radical que a potenciales más anódicos se oxida dando lugar a la formación del dicatión.

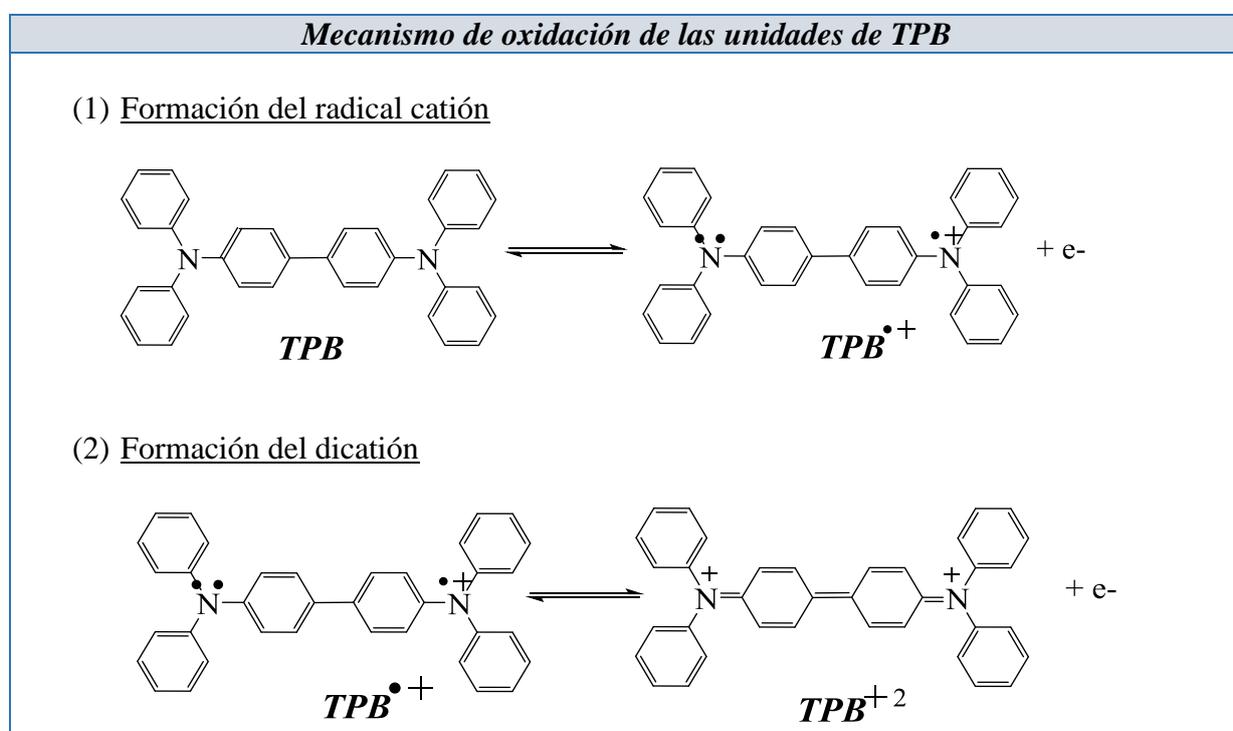


Figura 98. Mecanismo de oxidación de las unidades de tetrafenilbencidina generadas durante la electropolimerización.

5.4.2.1.2.- Propiedades de Absorción UV-Visible

En la **Figura 99** se muestra el espectro de absorción UV-Visible de una película de *P-TPA-Zn* depositada sobre un electrodo ITO.

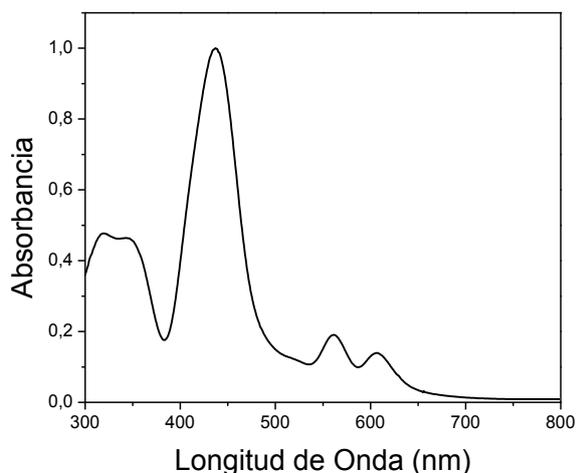


Figura 99. Espectro de absorción UV-Visible de la película electropolimerizada de *P-TPA-Zn* sobre electrodos ITO.

En dicho espectro se observa que el electropolímero presenta las bandas típicas de absorción de las porfirinas, es decir, la banda Soret y las dos bandas Q características de las porfirinas metalizadas con zinc. Esto indica que el macrociclo tetrapirrólico no se modificó durante el proceso de electropolimerización. Además, se observó una banda de absorción entre 320 y 330 nm la cual se atribuyó a la absorción por parte de las unidades de *TPB* formadas durante el proceso de electropolimerización.⁶⁹ Estos resultados confirman el mecanismo de polimerización propuesto anteriormente,^{69,264} y por lo tanto, la estructura del polímero resultante consta de unidades de porfirinas unidas entre sí mediante grupos tetrafenilbencidina, tal como se muestra en la **Figura 100**.

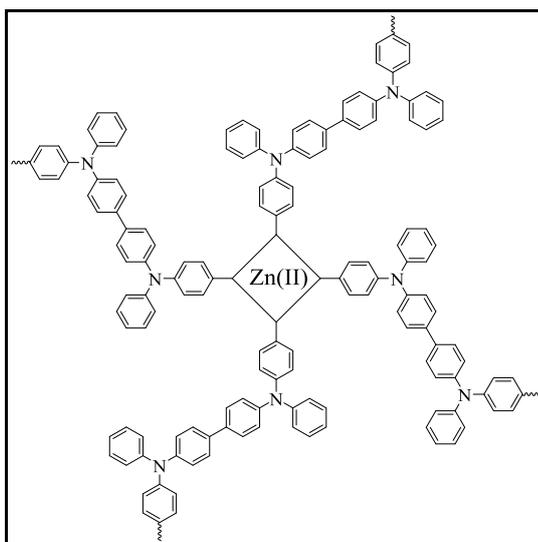


Figura 100. Estructura polimérica de la película de *P-TPA-Zn*.

5.4.2.1.3.- Estudios de Fotovoltaje Superficial

Como puede apreciarse en la **Figura 101**, el espectro de SPV para la película de **P-TPA-Zn** resultó ser similar a su espectro de absorción UV-Visible, pudiéndose distinguir la generación de fotovoltaje superficial en las zonas del espectro donde aparecen las bandas típicas de absorción de la película (la banda solet y las bandas Q), indicando así que tales bandas son las responsables del fotoefecto observado. Con respecto al signo de la señal de SPV en fase, éste resultó ser negativo, indicando que los portadores de carga negativa fotogenerados son separados hacia la superficie externa, tal como se muestra en la representación esquemática de la **Figura 101-b**.

El resultado obtenido en este caso es el mismo que el obtenido para las películas de **P-CBZTPA-Zn**,²⁶⁴ donde independientemente de la estructura polimérica y de la identidad de las unidades repetitivas, los electrones son separados hacia la superficie externa. Más aún, se observó también que para las porfirinas base libre, ya sea **P-CBZTPA**²⁶⁴ o **P-TPA**,⁶⁹ los electrones por el contrario son separados hacia la superficie interna. Por lo tanto, de acuerdo a estos resultados, los huecos y los electrones fotogenerados son separados en direcciones opuestas dependiendo de la presencia o no de Zn(II) como metal central en el macrociclo tetrapirrólico. Para visualizar lo expuesto anteriormente, en la **Figura 102** se muestran conjuntamente los espectros de SPV para cada una de las porfirinas y en la **Figura 103** una representación ilustrativa de la dirección en la cual se separan las cargas fotoinducidas en las películas de porfirina.

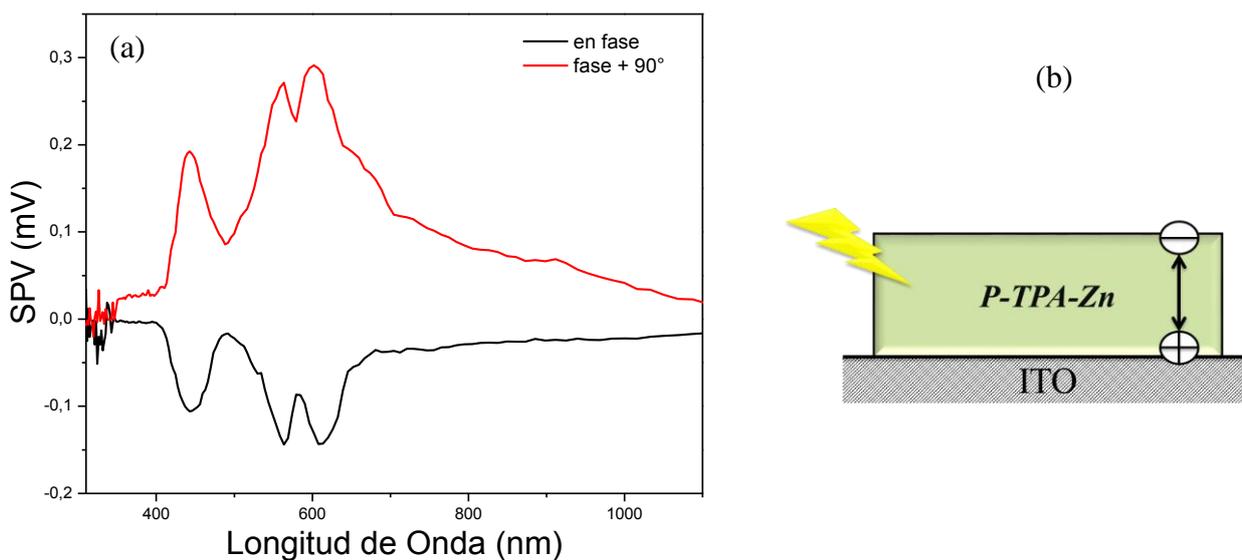


Figura 101. (a) Espectro de SPV de las películas electrogeneradas de **P-TPA-Zn** sobre electrodos ITO. (b) Representación ilustrativa de la dirección de separación de cargas fotoinducidas.

Se observó además que el ángulo de fase también depende de la presencia o no de Zn(II) en la porfirina, y su dependencia espectral para cada uno arreglos *ITO / Porfirina* resultó ser constante en el rango de longitudes de onda donde el electropolímero exhibió señal de SPV (**Figura 104**). Esto significa que los mecanismos de separación de cargas, transporte y recombinación son independientes de la energía de los fotones incidentes, es decir, la excitación de las bandas Q como de la banda Soret es equivalente en relación a la separación de cargas y a los procesos de relajación.²³⁹

El hecho de que los electrones fotogenerados se separen preferencialmente en direcciones opuestas, dependiendo de la presencia de Zn (II) como metal central en el macrociclo porfirínico, constituye un resultado de gran interés ya que esto significa que el fenómeno de transferencia de carga fotoinducida en la interfase *ITO/Porfirina* puede ser modulada o modificada mediante la introducción de metales en la estructura porfirina.

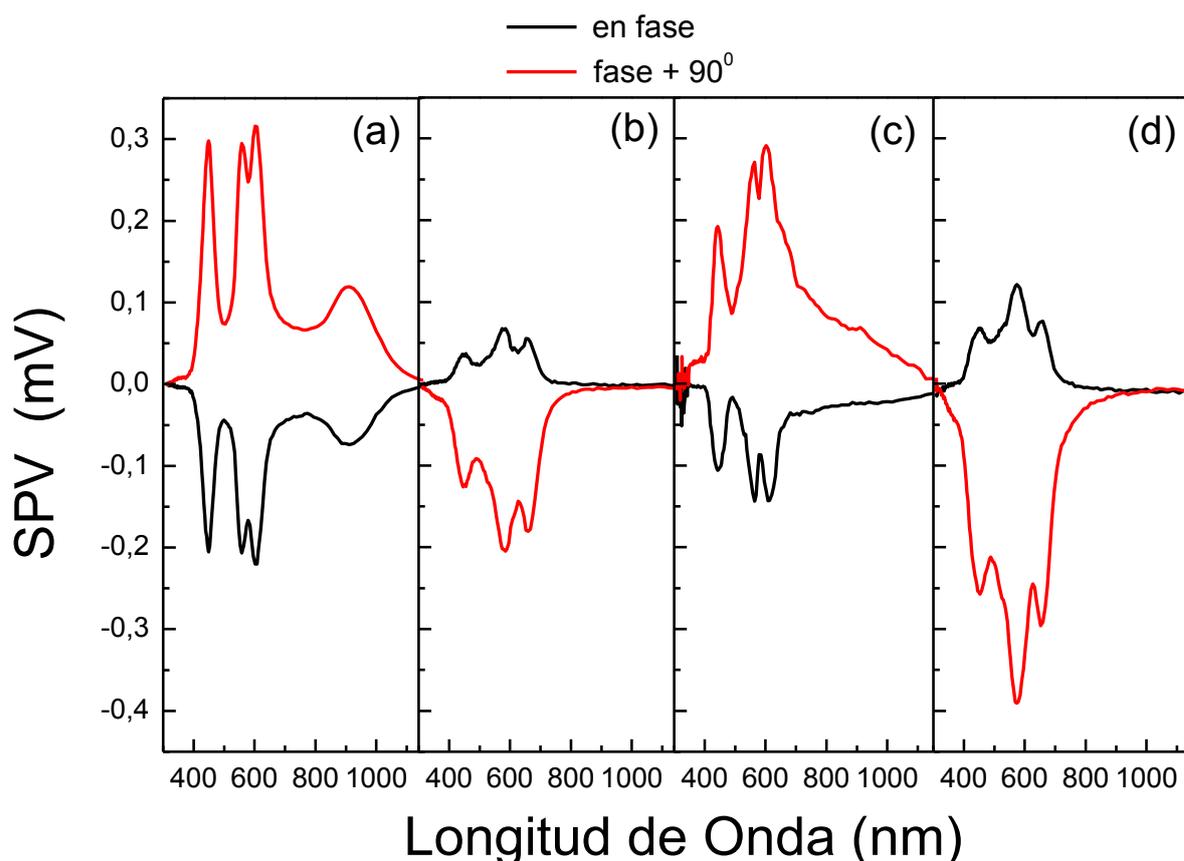


Figura 102. Espectros de SPV de las películas electrogeneradas de *P-CBZTPA-Zn* (a), *P-CBZTPA* (b), *P-TPA-Zn* (c), y *P-TPA* (c) sobre electrodos ITO.

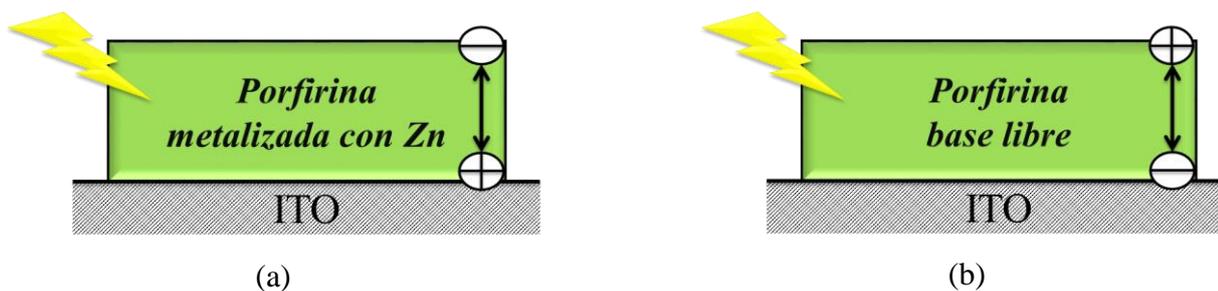


Figura 103. Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para (a) las porfirinas metalizadas con Zn(II), y (b) para las porfirinas base libre.

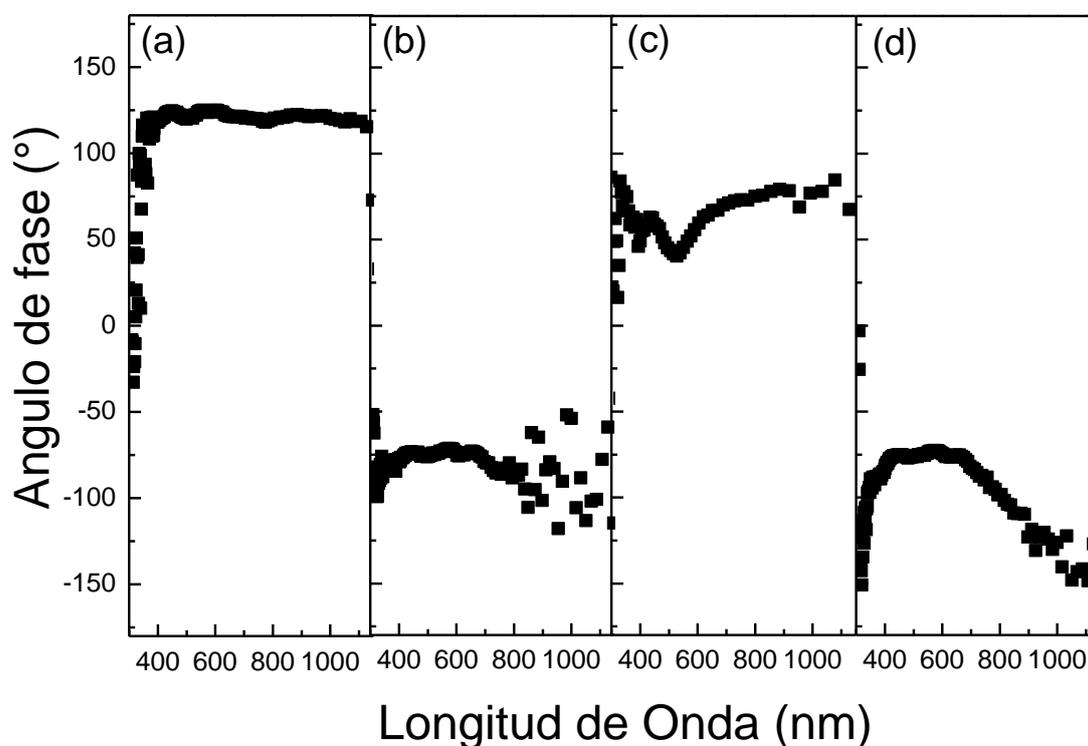


Figura 104. Dependencia espectral del ángulo de fase para las películas electrogeneradas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* sobre electrodos ITO.

En las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo las medidas de SPV (ultra-alto vacío), no hay especies donoras oceptoras en la vecindad de la superficie externa de la película polimérica; sin embargo cuando la cámara donde se encontraba la muestra se llenó con gases tales como aire, N₂, O₂ y Ar, se obtuvieron resultados similares a los ya mencionados anteriormente. Por lo tanto, es posible que la dirección en la cual se separan los portadores de carga fotoinducidos sea un efecto originado en la interface entre el ITO y el polímero, ya que dicha interface entre el sustrato conductor y el material orgánico influye de manera significativa sobre

los mecanismos por los cuales ocurre la fotoconversión y por lo tanto en la performance del dispositivo.^{40,272} Por tal motivo, con el fin de analizar esta cuestión, se modificó la arquitectura del fotoelectrodo mediante la introducción de un material transportador de huecos entre el electrodo de ITO y la película de porfirina.

5.1.2.2.- Bicapas *PEDOT* / *Porfirina*

Tal como se mencionó en la sección anterior, la arquitectura bajo estudio consistió de una bicapa, en donde el material aceptor de huecos utilizado fue *PEDOT* generado electroquímicamente sobre la superficie de un electrodo. Una representación ilustrativa de dicho arreglo se muestra en la **Figura 105**.

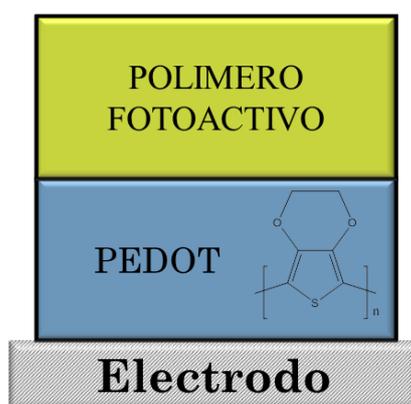


Figura 105. Figura ilustrativa del arreglo *PEDOT* / *Porfirina*

5.1.2.2.1.- Generación Electroquímica

Las bicapas fueron generadas mediante la electropolimerización sucesiva de una primer capa de *PEDOT*, seguida de una segunda capa de porfirina. Tales bicapas fueron: *PEDOT* / *P-CBZTPA-Zn*, *PEDOT* / *P-CBZTPA*, *PEDOT* / *P-TPA-Zn*, y *PEDOT* / *P-TPA*.

En la **Figura 106** se muestran los voltagramas cíclicos correspondientes al crecimiento de la película de *PEDOT* y su correspondiente respuesta electroquímica. Como puede verse en la **Figura 106-a**, durante el primer barrido (línea roja) se observó un pico de oxidación irreversible a 1,30 V el cual se atribuye a la formación del catión radical del *EDOT*. Dado que durante el barrido inverso no se observó el pico complementario de reducción, esto indica que se trata de una reacción química irreversible acoplada a la transferencia de carga heterogénea. Además, durante dicho barrido inverso se observaron dos picos a -0,1 y -0,5 V, los cuales se atribuyen a la reducción de las unidades de *PEDOT* polimerizadas y depositadas inicialmente durante el barrido anódico.²⁰⁷

Cuando el electrodo fue ciclado entre -0,7 y 1,3 V, se observó un incremento de la corriente en ambos picos a -0,1 y -0,5 V, lo cual indica que con cada nuevo ciclo de voltametría cíclica se está depositando mayor cantidad de material electroactivo sobre la superficie del electrodo.²⁰⁷

Por otra parte, cuando se evaluó la respuesta electroquímica de la película, el voltagrama presenta una gran corriente pseudo-capacitiva, la cual es característica del *PEDOT*, indicando de este modo la formación de la película polimérica sobre la superficie del electrodo.

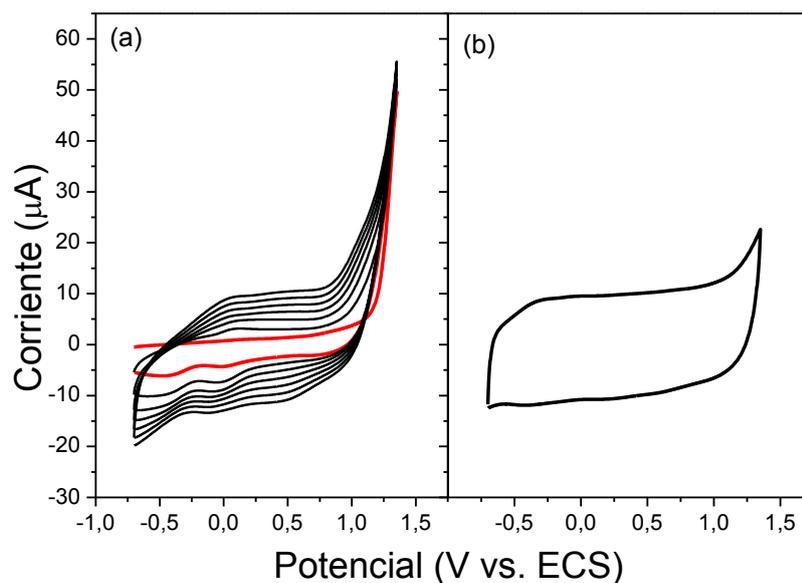


Figura 106. (a) Crecimiento de *PEDOT* mediante siete ciclos de voltametría cíclica a una velocidad de barrido de 100 mV/s sobre electrodo de Pt, (b) Voltagrama cíclico para la respuesta electroquímica de la película de *PEDOT* a 100 mV/s. En ambos caso se utilizó TBAPF₆ en DCE 0,1 M como solución de electrolito soporte.

Como puede apreciarse en la **Figura 107**, cuando sobre cada electrodo modificado con *PEDOT* fueron electropolimerizadas las películas de porfirinas, durante el primer barrido se observó que el voltagrama presenta los picos redox característicos de las porfirinas superpuestos por una gran corriente capacitiva. Como se mencionó previamente, dicho comportamiento pseudo-capacitivo es típico de las películas de *PEDOT*.

Por otra parte, en todos los casos, se observó un incremento en las corrientes de óxido/reducción luego de cada ciclo, lo cual indica la generación de la película electroactiva sobre el electrodo de Pt modificado con *PEDOT*. Para verificar la formación y la estabilidad de las bicapas bajo procesos de óxido-reducción, los electrodos fueron removidos de la solución de monómero de porfirina, enjuagados con DCE y colocados en una solución de electrolito soporte

libre de monómero, realizándose una serie de barridos anódicos. En la **Figura 108** se muestra la respuesta electroquímica de cada una de las bicapas *PEDOT / Porfirina*.

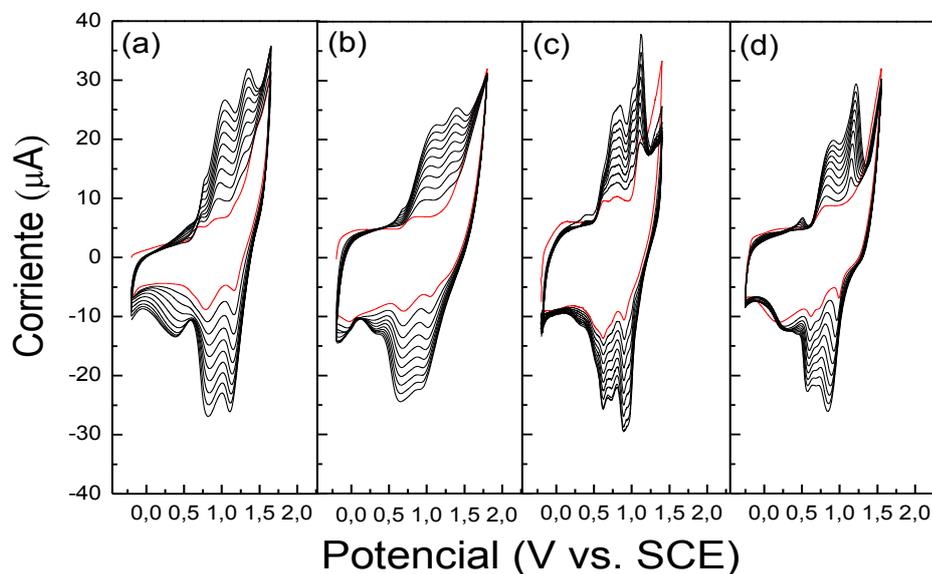


Figura 107. Voltagramas cíclicos de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* para 10 barridos anódicos repetitivos en un electrodo de Pt modificado con *PEDOT* electroquímico inmerso en una solución de monómero.

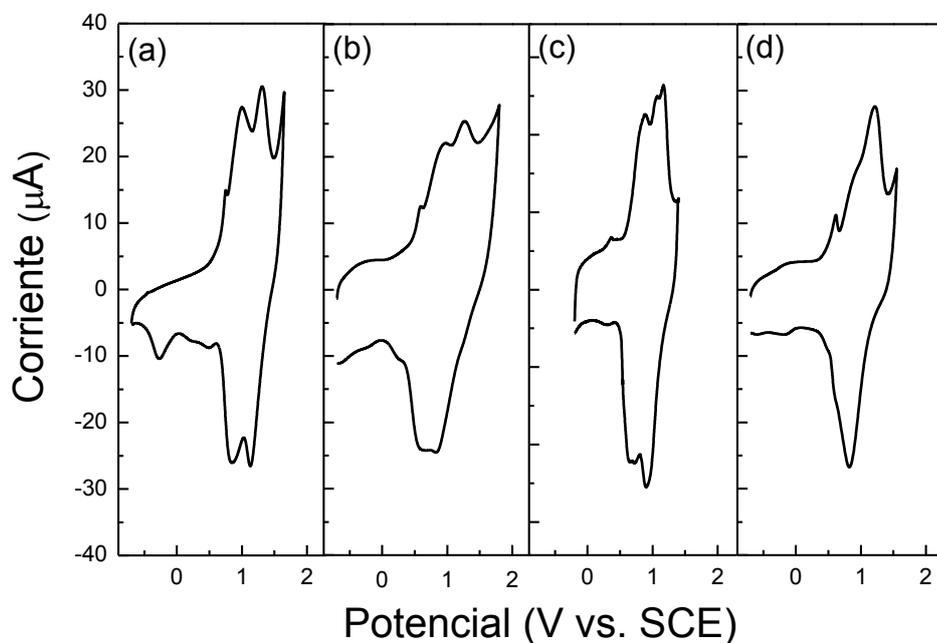


Figura 108. Voltagramas cíclicos de las películas electropolimerizadas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* generadas sobre una capa de *PEDOT*, en DCE conteniendo únicamente electrolito soporte. Velocidad de barrido: 100 mV/s. Todas las medidas fueron realizadas empleando un electrodo de trabajo de Pt.

Las respuestas voltamétricas son similares a las obtenidas para los electropolímeros correspondientes generados sobre Pt,^{65,75} con la excepción de que en este caso están superpuestas por las corrientes de óxido-reducción del *PEDOT*.

5.1.2.2.- Propiedades de Absorción UV-Visible

Para verificar la formación de las bicapas mediante la electropolimerización sucesiva de las porfirinas sobre los electrodos modificados con *PEDOT* se llevaron a cabo experimentos de espectro-electroquímica, el cual consiste en el registro de los espectros de absorción UV-Visible a diferentes potenciales aplicados para las bicapas depositadas sobre electrodos ITO, tal como fue descrito en la sección experimental.

En la **Figura 109- a y b** se muestran los espectros de absorción por diferencia para la bicapa *PEDOT / P-CBZTPA* y para la película de *PEDOT* respectivamente, depositadas sobre un electrodo ITO. Tales espectros por diferencia resultan de la sustracción del espectro correspondiente al estado neutro de la película (-0,8 V vs. ECS) a cada uno de los espectros obtenidos a los diferentes potenciales aplicados, con el propósito de visualizar de una manera más clara los cambios que ocurren durante la oxidación y/o reducción de la película mediante la desaparición o aparición de bandas de absorción en cada uno de los potenciales aplicados.

Como puede observarse en la **Figura 109-a**, para valores de potenciales comprendidos entre -0,4 V y 0,0 V con respecto al potencial del estado neutro de la película, la bicapa presenta un cambio de absorbancia negativo en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 400 y 720 nm, con un máximo centrado a 580 nm aproximadamente; mientras que una banda ancha positiva se extiende desde 700 nm hasta la región del IR cercano. En el mismo rango de potencial y longitud de onda, como puede verse en la

Figura 109-b el *PEDOT* exhibe las mismas bandas negativa y positiva, lo cual indica que el *PEDOT* está siendo oxidado mientras que la porfirina permanece inalterada.^{207,273} A potenciales más anódicos, entre 0,4 y 0,7 V, tanto la banda negativa como la positiva comienzan a crecer. Además, se observó el *bleaching* de la banda Soret y la aparición de una nueva banda positiva a 760 nm aproximadamente, lo cual indica que no sólo el *PEDOT* se oxida sino la porfirina también. Por último, en el rango de potenciales comprendido entre 1,1 y 1,5 V el *bleaching* de la banda Soret fue mayor, detectándose también el *bleaching* de las bandas Q.

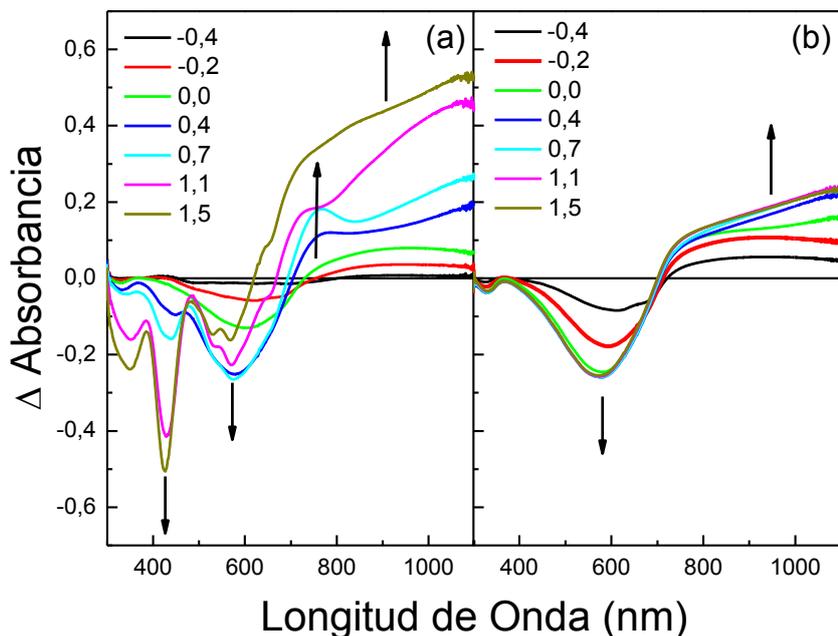


Figura 109. Espectros de Absorción UV-Visible por diferencia de (a) *PEDOT / P-CBZTPA*, y (b) *PEDOT* depositados sobre electrodos ITO a diferentes potenciales aplicados.

Además la banda ancha positiva que se extiende hasta el IR cercano también se incrementó, pero su intensidad es mayor en comparación con la correspondiente para la capa simple *ITO / PEDOT*. Esta banda positiva observada a 760 nm es característica de los cationes radicales de *TPB* y *DCBZ*; mientras que la banda desarrollada a 1,5 V es atribuida a los dicationes de *TPB* y de *DCBZ*, y al *PEDOT* oxidado.^{264,274}

Cuando se realizó el experimento espectro-electroquímico para las demás bicapas bajo estudio, se observó el mismo comportamiento descrito para *PEDOT / P-CBZTPA*. Por lo tanto, para mayor simplicidad sólo se muestran los espectros de absorción de tales bicapas a dos potenciales aplicados diferentes, tal como se muestra en la **Figura 110**.

Para todas las bicapas *PEDOT / Porfirina*, puede observarse que la absorbancia de la banda Soret no se alteró cuando el potencial fue llevado desde -0,8 V hasta 0,0 V. Sin embargo, en la zona del espectro comprendida entre los 500 y 700 nm (región en la que se observan tanto las bandas Q de las porfirinas como la correspondiente a la absorción del *PEDOT* en su estado neutro), se observó una disminución de la absorbancia cuando la bicapa fue llevada desde su potencial de estado neutro a 0,0 V. Tal disminución se atribuye a la oxidación del *PEDOT*, dado que aún es posible distinguir a las bandas Q y además, de acuerdo a la información espectro-electroquímica obtenida previamente, se sabe que la porfirina se oxida a potenciales más anódicos. Por lo tanto,

estos resultados demuestran que la película de *PEDOT* es electroquímicamente activa, aun cuando la película de porfirina está presente sobre dicha capa. Además, la presencia de las bandas de absorción a los potenciales aplicados de 0,7 y 1,5 V, las cuales son características de los cationes radicales y los dicaciones de *TPB* y *DCBZ*, confirman que el mecanismo de polimerización de las porfirinas es el mismo que el propuesto cuando la capa de *PEDOT* no estaba presente.^{69,264} Por lo tanto, este hecho demuestra la eficiente generación de una heterounión polimérica mediante un simple procedimiento de electropolimerización.

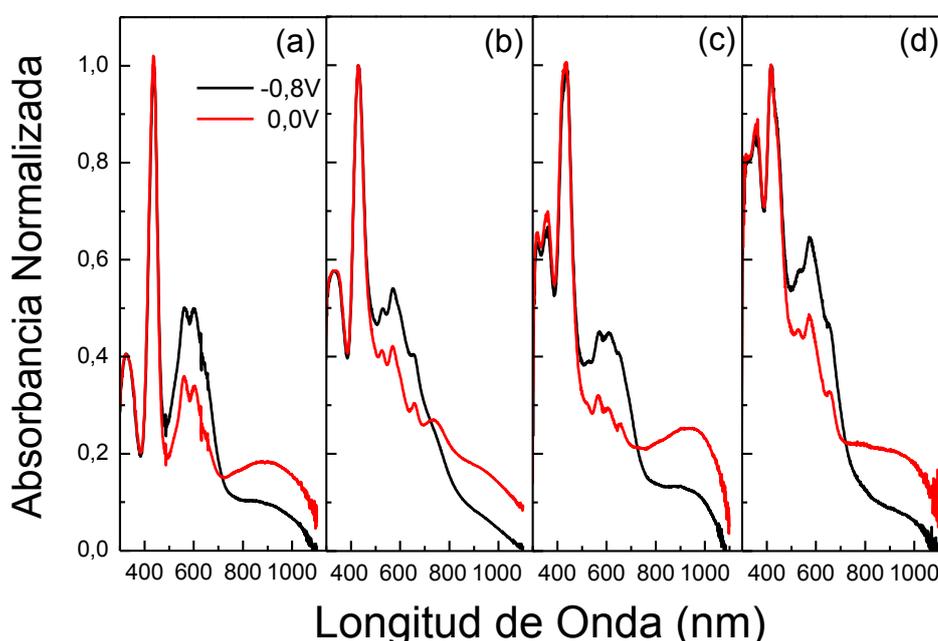


Figura 110. Espectros de absorción de las películas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* electrodepositadas sobre un electrodo ITO modificado con *PEDOT* electroquímico a dos potenciales aplicados diferentes, -0,8 V (línea negra) y 0,0 V (línea roja).

5.1.2.2.3.- Estudios de Fotovoltaje Superficial

En los espectros de fotovoltaje superficial para las bicapas *PEDOT / Porfirina*, se observó que la señal en fase en todos los casos, independientemente de la presencia de Zn(II) o no en la porfirina, resultó ser negativa (**Figura 111**). Este resultado indica que los electrones son separados hacia la superficie externa.

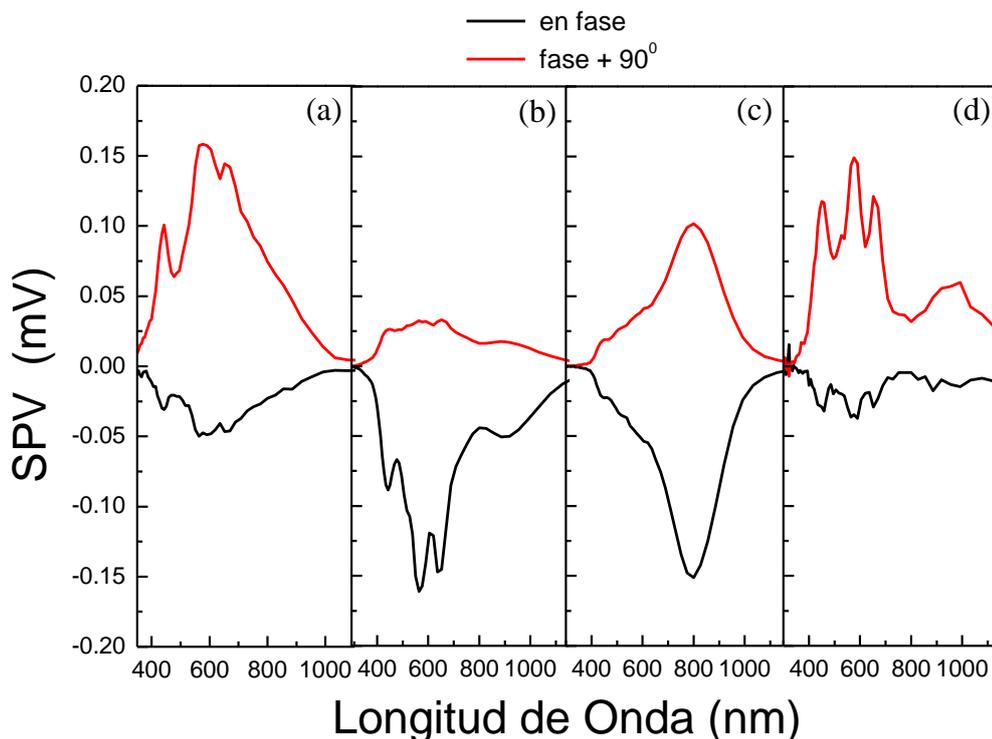


Figura 111. Espectros de SPV de las bicapas electrogeneradas de (a) *PEDOT/P-CBZTPA-Zn*, (b) *PEDOT/P-CBZTPA*, (c) *PEDOT/P-TPA-Zn*, y (d) *PEDOT/P-TPA* sobre electrodos ITO.

Además, en todos los casos el ángulo de fase resultó ser constante en el rango de longitudes de onda comprendido entre 300 y 1150 nm, lo cual indica que los mecanismos de generación de fotovoltaje y recombinación son independientes de las transiciones electrónicas involucradas en los procesos de absorción de luz (**Figura 112**).²³⁹

Para confirmar el signo de la señal de SPV en fase se realizaron medidas de fotovoltaje superficial resuelto en el tiempo, en donde se monitoreó la evolución del fotovoltaje en el tiempo luego de la excitación de la película con un pulso láser de 600 nm. (**Figura 113**). Para todas las bicapas *PEDOT / Porfirina* se observó que la señal transitoria de fotovoltaje resultó ser negativa en todos los casos al igual que el resultado observado en los experimentos con luz modulada. Por lo tanto este resultado confirma que luego de la fotoexcitación, la dirección del movimiento de los electrones es hacia la superficie externa, y los huecos en la dirección contraria, es decir hacia la capa interna consistente de *PEDOT*.

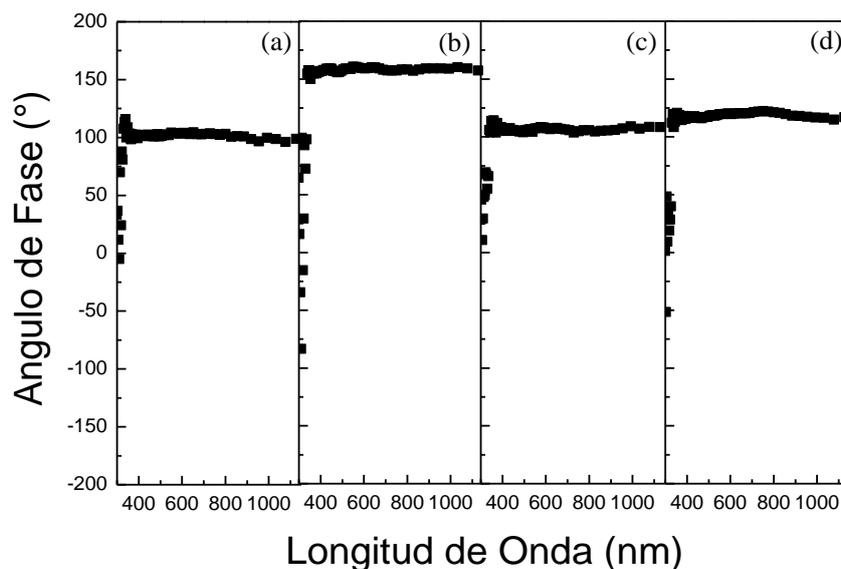


Figura 112. Dependencia espectral del ángulo de fase de las bicapas electropolimerizadas de (a) *PEDOT/P-CBZTPA-Zn*, (b) *PEDOT/P-CBZTPA*, (c) *PEDOT/P-TPA-Zn*, y (d) *PEDOT/P-TPA* sobre electrodos ITO.

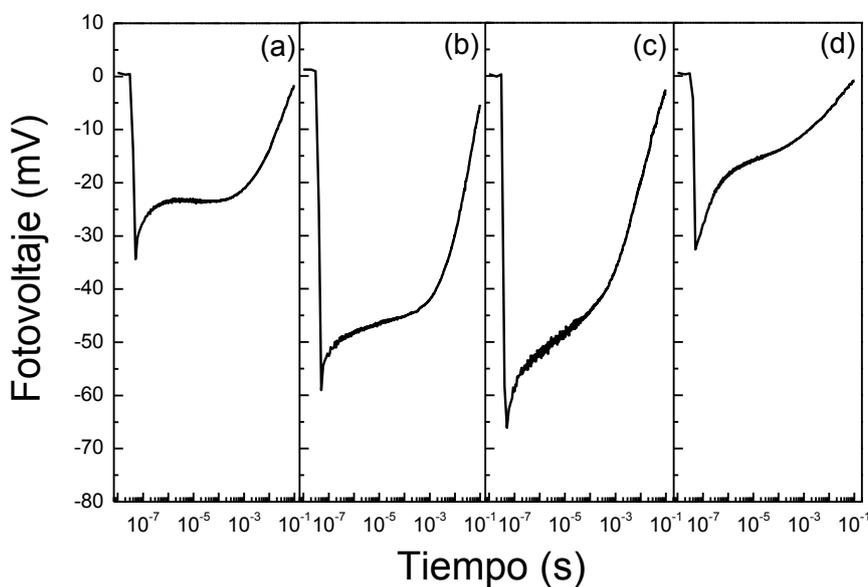


Figura 113. Señales de SPV Transitorias de las bicapas electrogeneradas de (a) *PEDOT/P-CBZTPA-Zn*, (b) *PEDOT/P-CBZTPA*, (c) *PEDOT/P-TPA-Zn*, y (d) *PEDOT/P-TPA* sobre electrodos ITO. ($\lambda_{exc} = 600$ nm, $t_{pulso} = 5$ ns)

Cuando se realizaron los estudios de SPV en las capas simples de polímeros de las porfirinas base libre, la señal de SPV resultó ser positiva, en contraposición a lo que se observó cuando dicho electropolímero fue generado sobre *PEDOT*, en vez de ITO. Por lo tanto, estos resultados indican

claramente que hay un cambio en la dirección y mecanismo de separación de cargas debido a la presencia de una capa de **PEDOT** intercalada entre el electrodo ITO y la capa de porfirina. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que el **PEDOT** es un buen material transportador de huecos. Cuando la porfirina es fotoexcitada, y consecuentemente el par hueco-electrón es formado, el hueco puede ser inyectado en el **PEDOT**, dejando una carga positiva en la interfase **ITO / PEDOT** y una negativa en la capa externa de porfirina. Una representación esquemática se muestra a continuación en conjunto con un diagrama de niveles de energía relativos (Figura 114).

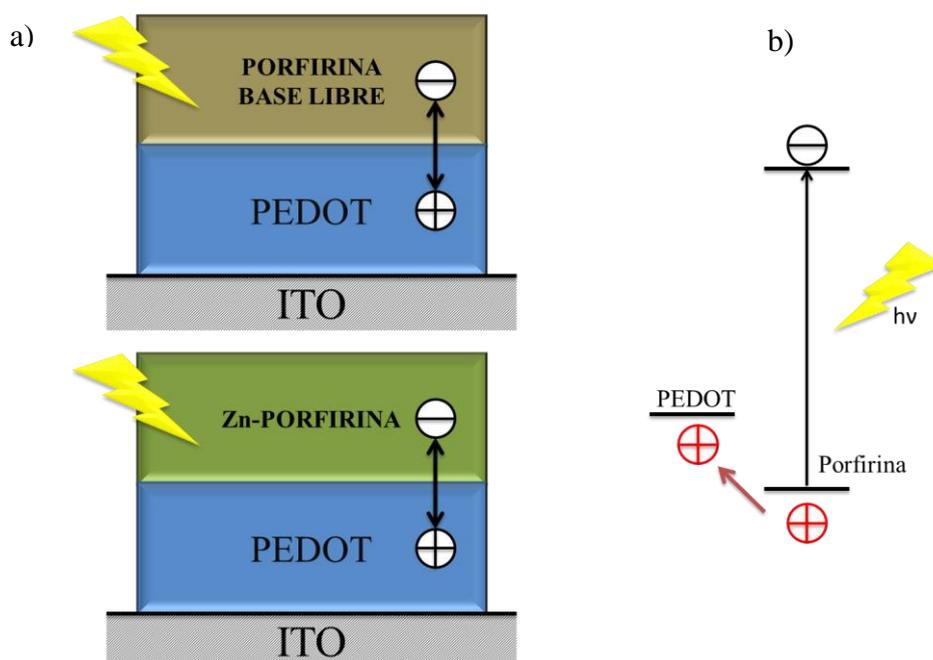


Figura 114. (a) Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducida. (b) Diagrama de niveles energéticos para la bicapa **PEDOT / Porfirina**.

Debido a que la introducción de un transportador de huecos afecta fuertemente el fotovoltaje generado ²⁷⁵ por la absorción de luz del polímero de porfirina, se analizó también cómo afecta al fotovoltaje la presencia de un aceptor electrónico fuerte, tal como lo es el fullereno C_{60} .

5.1.2.3.- Bicapas Porfirina / C_{60}

5.1.2.3.1.- Generación Electroquímica

Las bicapas fueron generadas depositando una película de C_{60} mediante evaporación a ultra-alto vacío sobre cada una de las capas de las porfirinas **P-CBZTPA-Zn**, **P-CBZTPA**, **P-TPA-Zn** y **P-TPA** electropolimerizadas sobre un electrodo ITO, cuyas condiciones de electrogeneración ya

fueron mencionadas anteriormente. Las configuraciones de tales arreglos se muestran esquemáticamente en la **Figura 115**.

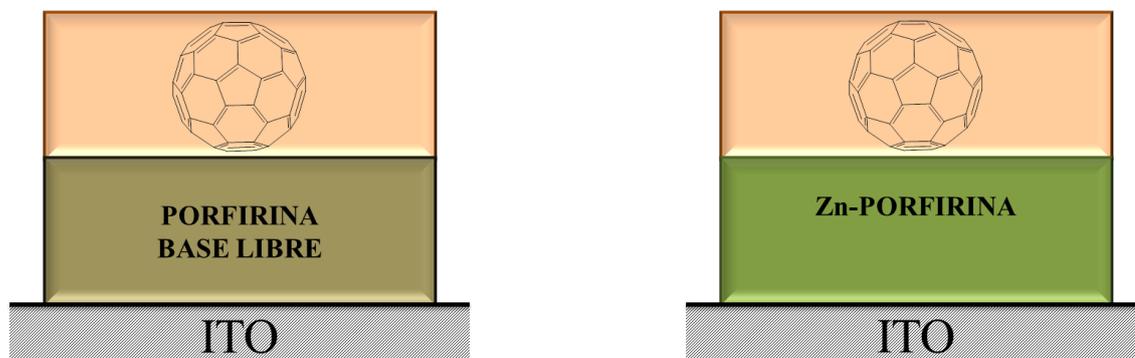


Figura 115. Representación esquemática de las bicapas *Porfirina / C₆₀*

5.1.2.3.2.- Propiedades de Absorción UV-Visible

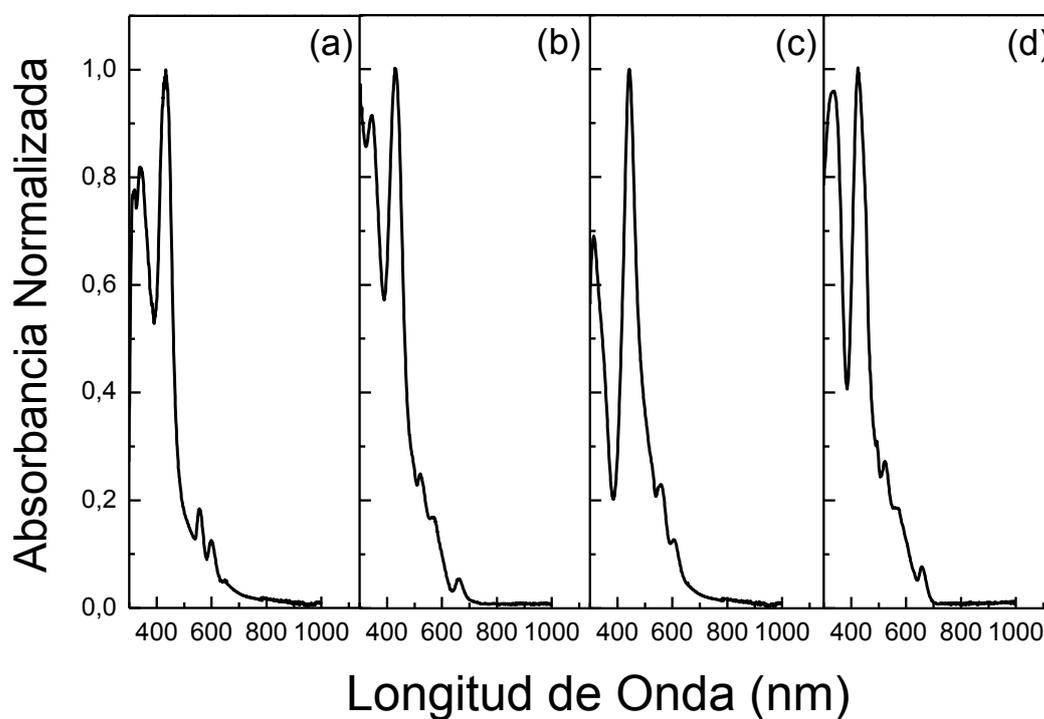


Figura 116. Espectros de absorción UV-Visible de las películas electropolimerizadas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* sobre electrodos ITO, sobre las cuales se depositó luego una capa de *C₆₀* por evaporación térmica.

Con respecto a los espectros de absorción para cada bicapa, los cuales se muestran en la **Figura 116**, éstos resultaron ser similares a los espectros obtenidos antes de la deposición del C_{60} . No obstante, para la bicapa se observó un incremento y un corrimiento de la banda localizada a 340 nm. Tal incremento se atribuyó a la absorción del C_{60} , ya que absorbe luz en la región UV del espectro.^{275,276}

5.1.2.3.3.- Estudios de Fotovoltaje Superficial

En la **Figura 117** se muestran los espectros de SPV obtenidos para cada uno de los arreglos de bicapas mencionados anteriormente.

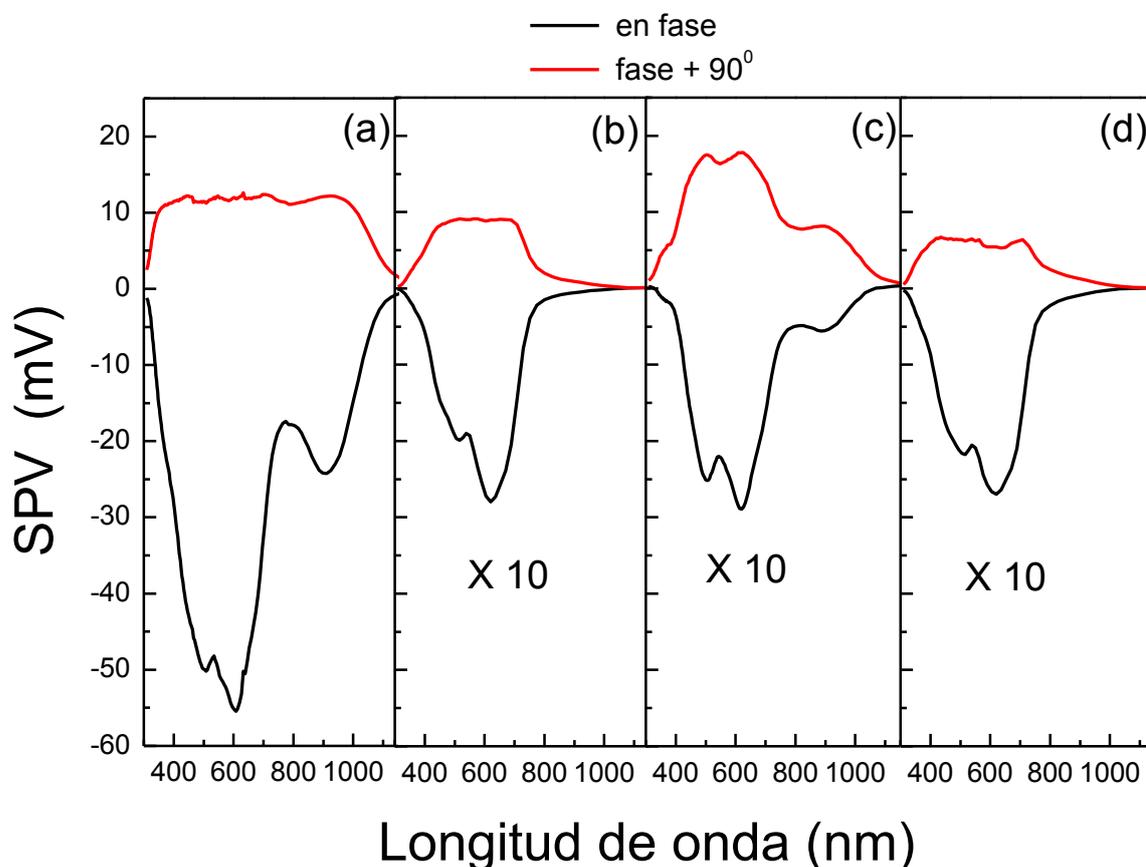


Figura 117. Espectros de SPV de las películas electropolimerizadas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* depositadas sobre un electrodo ITO, y a su vez depositada sobre ellas una capa de C_{60} por evaporación a ultra-alto vacío.

Como puede apreciarse, en todos los casos la señal en fase resultó ser negativa, indicando nuevamente que los electrones están siendo separados hacia la superficie externa. Aunque los espectros de SPV en este caso se encuentran ampliados y por lo tanto los máximos no se encuentran

bien resueltos, éstos resultaron ser similares a los espectros de absorción UV-Visible de tales bicapas, presentando las bandas Q y las bandas Soret como un hombro. Asimismo, debe destacarse que la amplitud del fotovoltaje generado en todos los casos resultó ser mayor que el generado en las capas simples poliméricas de porfirina, cuyos espectros de SPV han sido mostrados previamente en la **Figura 102**. Más específicamente, la amplitud de SPV generada en el fotoelectrodo constituido por la bicapa *P-CBZTPA-Zn* / *C₆₀* resultó ser aproximadamente doscientas veces mayor que el observado para la simple capa de *P-CBZTPA-Zn* bajo las mismas condiciones experimentales.²⁶⁴ Además, la introducción de la capa de *C₆₀* sobre la capa polimérica de porfirina base libre ocasionó un cambio en la dirección y mecanismo de separación de cargas, resultando los electrones fotogenerados ser preferencialmente separados hacia la superficie externa del arreglo.

Por otra parte, con respecto a los ángulos de fase (**Figura 118**), éstos resultaron ser prácticamente constantes en todos los casos en el rango de longitudes de onda en el cual se llevó a cabo la medida (350-750 nm), indicando como en el caso anterior, que los mecanismos de separación de cargas, transporte y recombinación son independientes de la energía de los fotones incidentes.²³⁹

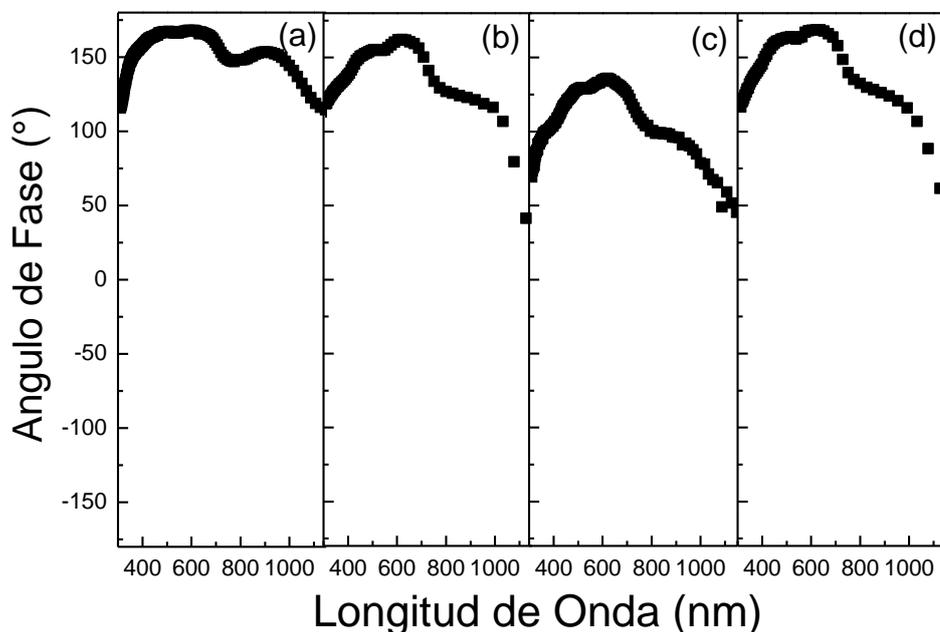


Figura 118. Dependencia espectral del ángulo de fase de las películas electropolimerizadas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* depositadas sobre un electrodo ITO, y a su vez depositadas sobre ellas una capa de *C₆₀* por evaporación a ultra- alto vacío.

Además, en concordancia con los resultados de SPV obtenidos, el signo de los transitorios de fotovoltaje superficial para cada una de las bicapas resultó ser negativo en todos los casos (**Figura 119**). Este resultado confirma que la presencia del C_{60} , el cual es un aceptor electrónico fuerte, ocasiona que los electrones sean separados hacia la superficie externa posteriormente a la fotoexcitación, independientemente de la presencia o no de Zn(II) como metal central en el macrociclo porfirínico.

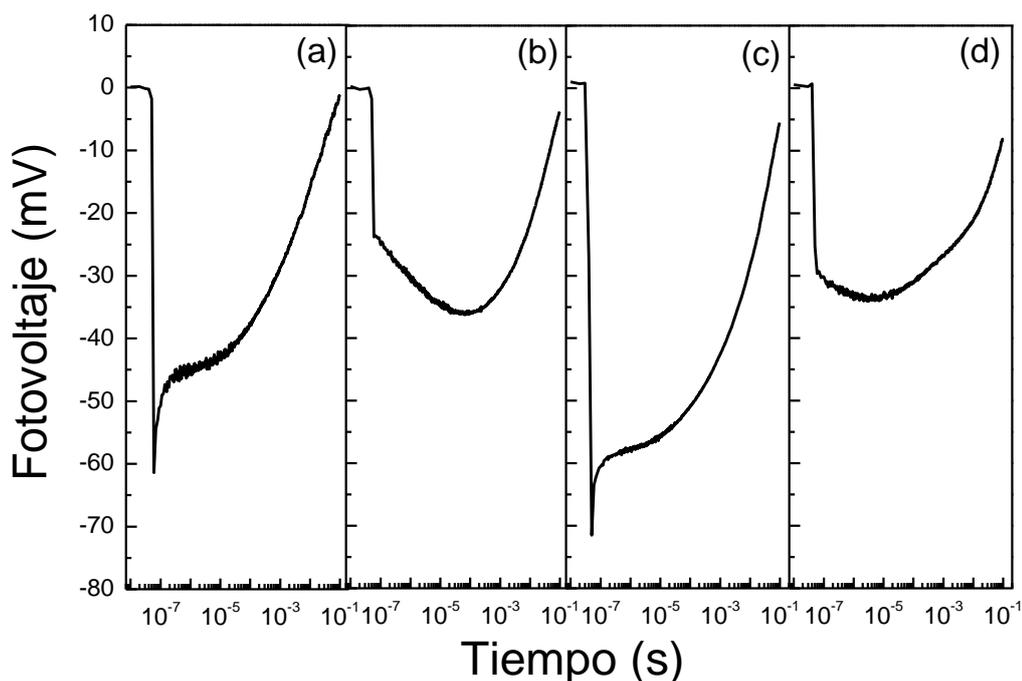


Figura 119. Señales de SPV transitorias de las películas de (a) *P-CBZTPA-Zn*, (b) *P-CBZTPA*, (c) *P-TPA-Zn*, y (d) *P-TPA* depositadas sobre electrodos ITO, y a su vez depositadas sobre ellas una capa de C_{60} por evaporación a ultra- alto vacío. ($\lambda_{exc} = 600 \text{ nm}$, $t_{pulso} = 5 \text{ ns}$)

Sin embargo, se observó que los SPV transitorios para los polímeros de porfirina conteniendo Zn(II) (**Figura 119- a y c**) exhiben un comportamiento similar, caracterizado por un rápido incremento de la señal de SPV aproximadamente a 60 mV posteriormente a la excitación con el pulso de láser, la cual luego decrece hasta 50 mV aproximadamente, permaneciendo prácticamente constante hasta 0,01 μs luego de la excitación, y posteriormente comienza a decrecer. Mientras que para aquellos polímeros constituidos por la base libre de la porfirina, como se muestra en la **Figura 119- b y c**, la señal de SPV se incrementa luego del pulso de excitación hasta 10^{-4} s , y luego comienza a decrecer; tal incremento en la señal de SPV en el tiempo, posterior a la fotoexcitación, son indicativos de la presencia de procesos de separación de cargas mediante difusión.

El hecho de que las bicapas *Porfirina* / C_{60} analizadas exhibieron un incremento en la magnitud de la señal de SPV con respecto a la generada para las correspondientes capas simples de porfirina puede explicarse analizando los niveles de energía relativos para ambos constituyentes de las bicapas. Tanto la porfirina base libre como la metalada con Zn (II) poseen un nivel LUMO cuya energía es superior a la correspondiente para dicho nivel energético en el C_{60} , y por lo tanto ocurre la transferencia electrónica desde el polímero al C_{60} , dado que energéticamente tal transición es permitida (**Figura 120**).

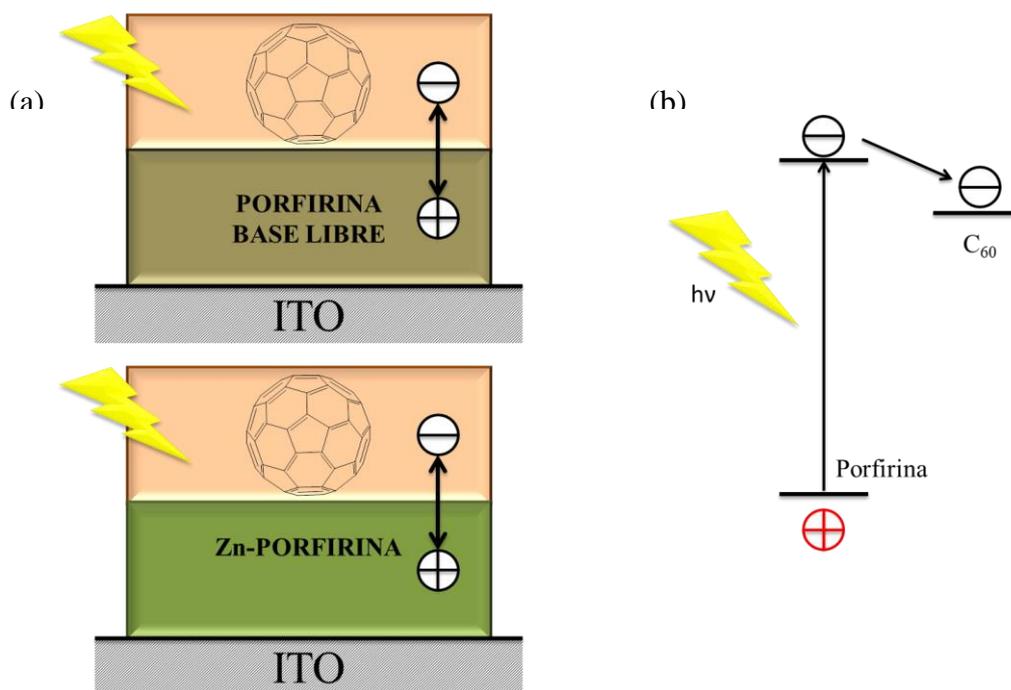


Figura 120. (a) Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducida, y (b) diagrama relativo de los niveles energéticos para la bicapa *Porfirina* / C_{60} .

Debe destacarse además el hecho de que, si bien en todos los casos analizados la señal de SPV resultó ser mayor en presencia de una segunda capa de C_{60} en comparación con su contraparte sin dicho aceptor electrónico, hay una marcada diferencia para los fotoelectrodos de *P-CBZTPA-Zn* / C_{60} . El gran incremento en la señal de SPV observado en comparación con el obtenido para la capa simple de *P-CBZTPA-Zn* podría ser originado por una serie de características de dicho electropolímero, tal como que son mejores donores electrónicos que sus bases libres correspondientes.^{277,278} Además, se encuentra reportada en la literatura una diada *Zn-Porfirina-C₆₀* la cual genera estados de separación de cargas más eficientemente que su diada homóloga base libre *Porfirina-C₆₀*. Por otra parte, si bien los polímeros de *P-CBZTPA-Zn* y *P-TPA-Zn* fueron

sintetizados electroquímicamente a partir de porfirinas metalizadas con Zn (II), sus estructuras poliméricas resultantes son diferentes, ya que *P-CBZTPA-Zn* posee dos grupos carbazol (*CBZ*) y dos grupos trifenilamina (*TPA*), mientras que *P-TPA-Zn* posee cuatro grupos trifenilamina (*TPA*), los cuales si bien son electrodimenzables, sus constantes de velocidad de dimerización son muy diferentes, siendo la del grupo *CBZ* entre cuatro y cinco órdenes de magnitud mayor que la de la *TPA*. Por lo tanto, esto conduce a que la estructura del polímero resultante sea diferente, posiblemente resultando un polímero lineal con cierto grado de entrecruzamiento para *P-CBZTPA-Zn*, mientras que para *P-TPA-Zn* su estructura sería del tipo “*starburst*”. Por lo tanto, esta diferencia estructural sería entonces la que estaría afectando los procesos de separación y difusión de cargas que dan lugar a la generación de fotovoltaaje.

Por lo tanto, en base a los resultados anteriores se estudiaron también bicapas *Porfirina / C60*, en la cual el aceptor electrónico se depositó mediante electropolimerización utilizando un derivado de fullereno funcionalizado con un grupo dimerizable, tal como los es el carbazol (*C60CBZ*), y otro arreglo de bicapa *Porfirina / Porfirina*. De este modo tales arreglos fueron generados electroquímicamente en su totalidad, evitando así el empleo de la evaporación a ultra-alto vacío para la deposición de películas de fullereno.

5.1.2.4.- Bicapas *Porfirina / C60CBZ*

Una representación esquemática de dichos arreglos se muestra en la **Figura 121**. Tales bicapas fueron electropolimerizadas depositando primero una capa de porfirina, ya sea *P-CBZTPA* o *P-CBZTPA-Zn*, y sobre ésta, se electrodepositó la capa de *C60CBZ*.

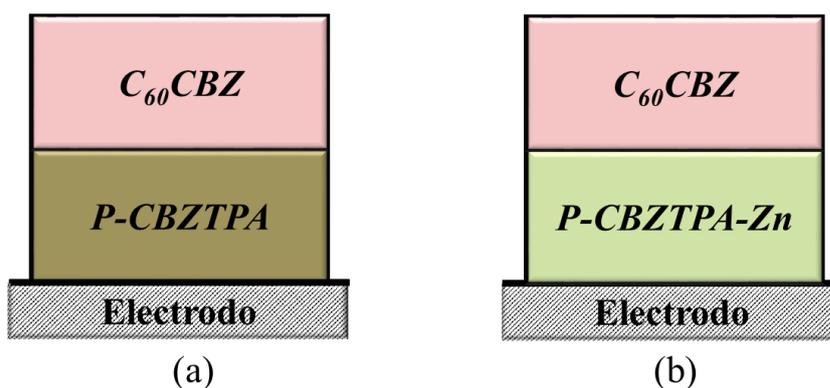


Figura 121. Representación esquemática de la configuración de las bicapas (a) *P-CBZTPA / C60CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / C60CBZ* generadas electroquímicamente.

Previamente a la generación de tales arreglos se realizó la caracterización electroquímica y espectroscópica del derivado funcionalizado de *C60*, tal como se muestra a continuación.

5.1.2.4.1.- Caracterización Electroquímica de $C_{60}CBZ$

En la **Figura 122** se muestra el voltagrama obtenido para el barrido anódico y catódico $C_{60}CBZ$, llevado a cabo bajo las condiciones mencionadas en la parte experimental. En el barrido catódico se observaron cuatro picos reversibles de reducción a -0,81, -1,25, -1,66, y -1,88 V, los cuales fueron asignados a la reducción del C_{60} .^{279,280} Cuando se realizó el barrido en la dirección anódica se observaron dos picos de oxidación irreversibles a 1,34 y 1,63 V, mientras que en el barrido inverso aparecen dos picos pequeños a 1,08 y 0,82 V, lo cual es indicativo de una reacción química acoplada a la transferencia electrónica.

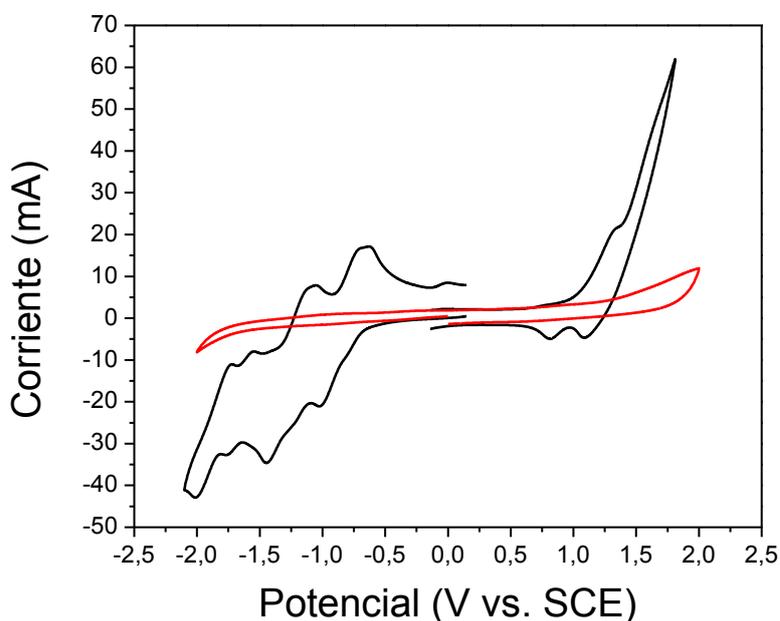


Figura 122. Primer barrido anódico y catódico de $C_{60}CBZ$ en o-DCBz conteniendo $TBAPF_6$ como electrolito soporte y empleando un electrodo de disco de Pt (línea negra), y blanco de la solución de electrolito soporte (línea roja). Velocidad de barrido: 100 mV/s.

En la **Tabla 3** se resumen los valores de potenciales de los procesos de oxidación y reducción del $C_{60}CBZ$.

Tabla 3. Potenciales de oxidación y reducción para la molécula de $C_{60}CBZ$.

<i>Potenciales (V vs. SCE)</i>				
<i>Catódico</i>	-0,81 <i>Reversible</i>	-1,25 <i>Reversible</i>	-1,66 <i>Reversible</i>	-1,88 <i>Reversible</i>
<i>Anódico</i>	1,34 <i>Irreversible</i>	1,63 <i>Irreversible</i>	-	-

Cuando se realizó el ciclado continuo de $C_{60}CBZ$ en el rango de potenciales comprendido entre -1,20 y 1,75 V, se observó un incremento en la corriente de oxidación luego de cada barrido, lo que es indicativo de la generación de una película adsorbida sobre la superficie del electrodo. En la **Figura 123-a** se muestran los voltagramas obtenidos durante el primer y octavo ciclo. Si bien la película se forma de igual modo ciclando sólo en el rango comprendido entre 0,0 y 1,75 V, en este caso se llevó a cabo comprendiendo un rango que abarca tanto potenciales anódicos como catódicos para demostrar que los procesos electroquímicos de reducción del C_{60} están presentes durante y luego de la electropolimerización.

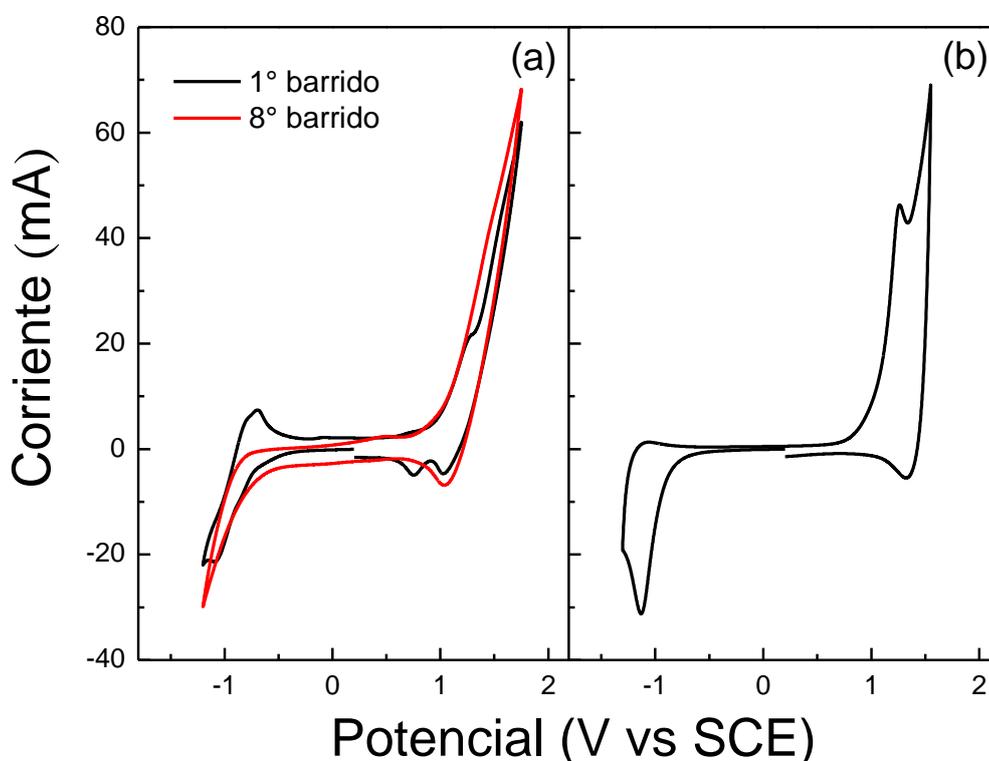


Figura 123. (a) Voltagramas correspondientes al primer y octavo ciclo de la solución de $C_{60}CBZ$ en o-DCBz conteniendo $TBAPF_6$ como electrolito soporte y empleando un electrodo de disco de Pt como electrodo de trabajo. (b) Respuesta electroquímica de la película de $C_{60}CBZ$ en una solución de electrolito soporte libre de monómero.

Luego del octavo ciclo, el electrodo de trabajo fue removido de la solución de $C_{60}CBZ$, enjuagado con o-DCBz, y sumergido en una solución de $TBAPF_6$ en o-DCBz (sin $C_{60}CBZ$) para observar la respuesta electroquímica de la película. En la **Figura 123-b** se muestra el correspondiente voltagrama, en el cual se observaron dos procesos de oxidación a 1,26 y 1,47 V, y uno de reducción a -1,13 V, lo cual confirma la adsorción irreversible de un producto electroactivo

sobre la superficie del electrodo. Los resultados electroquímicos obtenidos pueden ser explicados teniendo en cuenta la estructura del derivado del fullereno, la cual consta de un grupo carbazol (**CBZ**) enlazado en la posición 3 del C_{60} . Por lo tanto, los procesos de oxidación observados a 1,34 y 1,63 V podrían ser asignados a la oxidación del **CBZ** y del C_{60} ,^{281,282} mientras que los dos pequeños picos observados durante el barrido inverso podrían atribuirse a la reducción de dímeros de carbazol (**DCBZ**). Estos dímeros son generados por la reacción de dos cationes radicales de carbazol a través de las posiciones 3,3',^{281,283} como se muestra en la **Figura 124** los cuales son formados durante el barrido anódico.

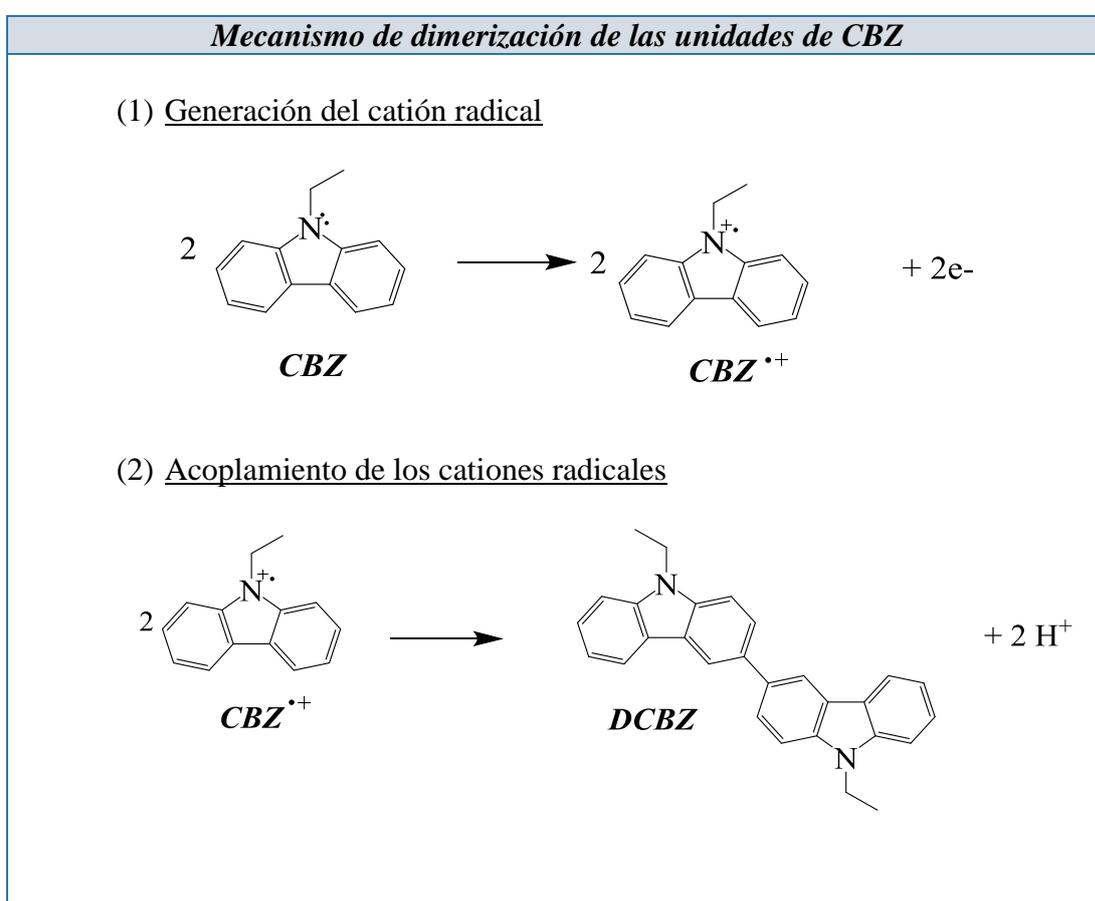


Figura 124. Mecanismo de polimerización electroquímica de las unidades de **CBZ**.

Por otra parte, los procesos de oxidación observados en el voltograma correspondiente a la respuesta electroquímica de la película pueden atribuirse a la oxidación de las unidades de **DCBZ**, cuyo mecanismo de muestra en la **Figura 125**, mientras que el proceso de reducción se asigna a las unidades de C_{60} . Por lo tanto, en base a estos resultados se concluyó que las unidades de C_{60} se encuentran unidas mediante dímeros de **CBZ**.

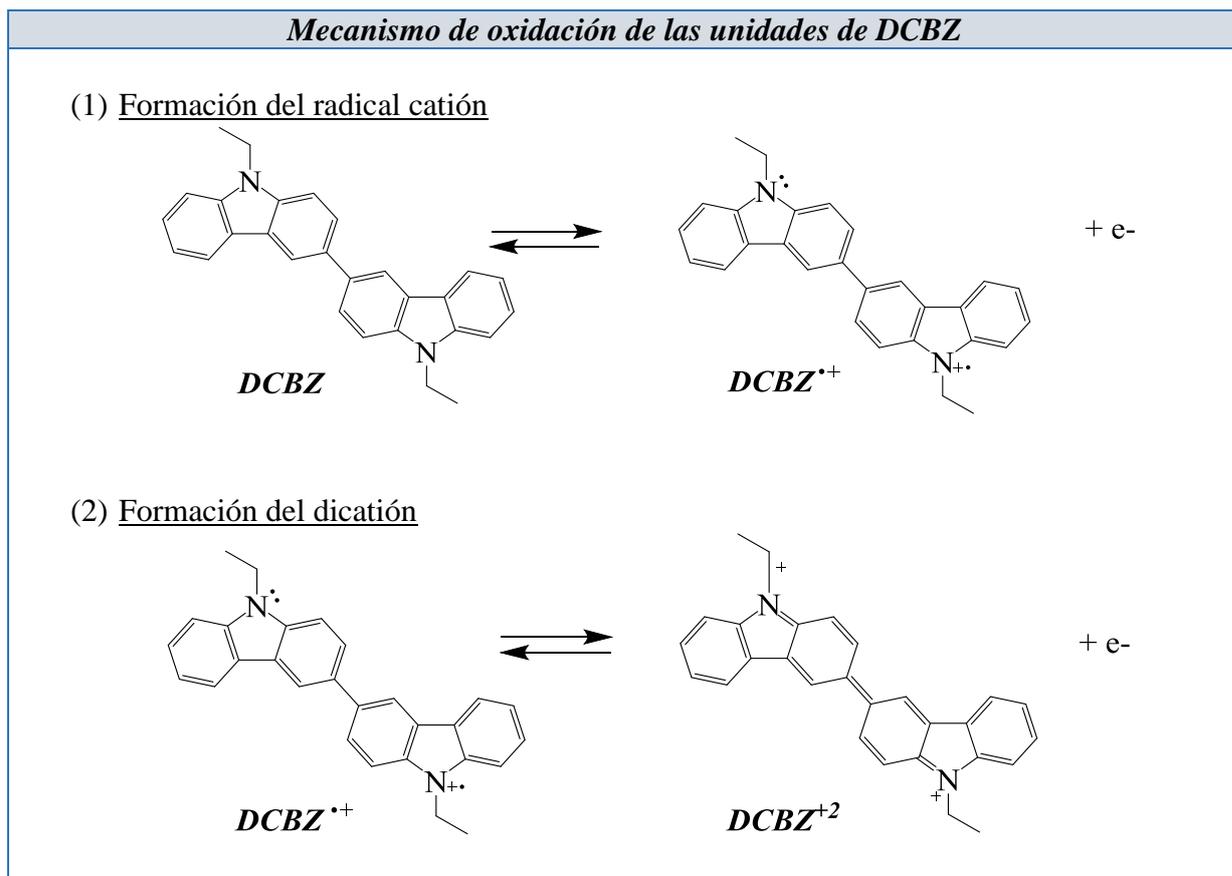


Figura 125. Mecanismo de oxidación electroquímica de las unidades de *DCBZ*.

5.1.2.4.2.- Generación Electroquímica de las bicapas Porfirina / *C₆₀CBZ*

Las bicapas fueron electrogeneradas depositando primero una capa de porfirina, ya sea *P-CBZTPA* o *P-CBZTPA-Zn*, y sobre ésta, se electrodepositó la capa de *C₆₀CBZ*. Dichos arreglos se encuentran representados en la **Figura 121-a y b**.

Los voltagramas obtenidos durante la generación de la primer capa se muestran en la **Figura 126- a y b**, donde se observó que, tanto para *P-CBZTPA* o *P-CBZTPA-Zn*, la corriente de oxidación/reducción se incrementó desde el primer (línea negra) al quinto ciclo (línea roja). Estos resultados son similares a los reportados en la literatura para la generación electroquímica de las películas poliméricas de *P-CBZTPA* y *P-CBZTPA-Zn*.²⁶⁴ Luego, se enjuagó el electrodo con DCE y se sumergió en una solución de electrolito soporte para evaluar la respuesta electroquímica de la película obtenida. Los voltagramas obtenidos se muestran en la **Figura 127**, donde tanto para la película de *P-CBZTPA* (**Figura 127-a**) como para la de *P-CBZTPA-Zn* (**Figura 127-b**), se observaron los picos de oxidación a potenciales similares a los reportados,²⁶⁴ además la corriente de tales picos fueron proporcionales a la velocidad de barrido. Por lo tanto, se confirmó de este

modo la formación de una película electroactiva para cada una de las porfirinas, adsorbida irreversiblemente a la superficie del electrodo.

Posteriormente se sumergió el electrodo conteniendo la capa de porfirina, ya sea de *P-CBZTPA* o *P-CBZTPA-Zn*, en una solución del monómero de *C₆₀CBZ* en o-DCBz conteniendo TBAPF₆ como electrolito soporte, y se procedió a la generación de la segunda capa ciclando electroquímicamente en el rango de potenciales comprendido entre -1,25 y 1,75 V. En la **Figura 128** se muestra el voltagrama del octavo ciclo, superpuesto a los voltagramas obtenidos para el primer (línea negra) y quinto ciclo (línea roja) durante la generación de la primera capa de *P-CBZTPA* o *P-CBZTPA-Zn*.

Para confirmar la formación de la película de *C₆₀CBZ* sobre el electropolímero de cada una de las porfirinas, nuevamente se obtuvo la respuesta electroquímica sumergiendo el electrodo en una solución de electrolito soporte de DCE. Los voltagramas obtenidos se muestran en la **Figura 129**, superpuestos a los obtenidos para la primera capa, ya sea de *P-CBZTPA* o *P-CBZTPA-Zn*.

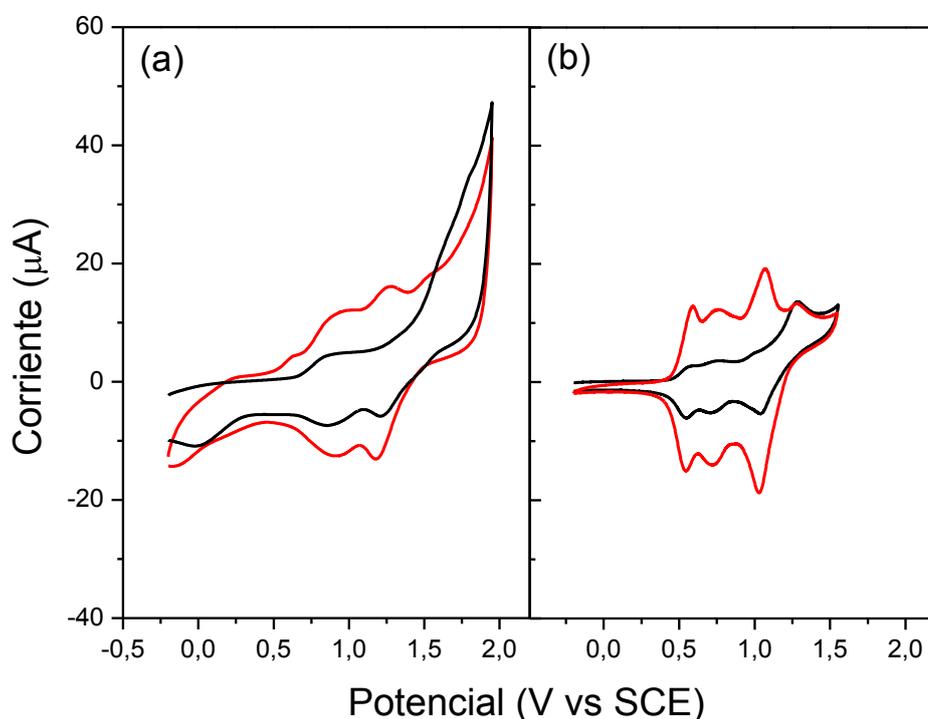


Figura 126. (a) Primer (negro) y quinto (rojo) voltagrama cíclico de *P-CBZTPA* (en DCE), obtenidos durante la formación de la primera capa. (b) Primer (negro) y quinto (rojo) voltagrama cíclico de *P-CBZTPA-Zn* (en DCE), obtenidos durante la formación de la primera capa. Todas las medidas fueron realizadas utilizando un electrodo de disco de Pt como electrodo de trabajo.

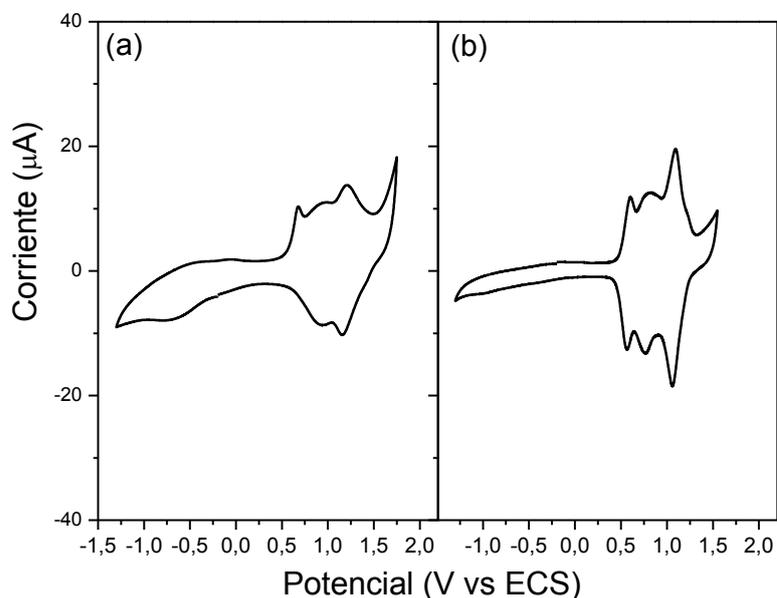


Figura 127. Respuesta electroquímica de los electropolímeros de (a) *P-CBZTPA*, y (b) *P-CBZTPA-Zn*, realizadas en una solución de electrolito soporte en DCE. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

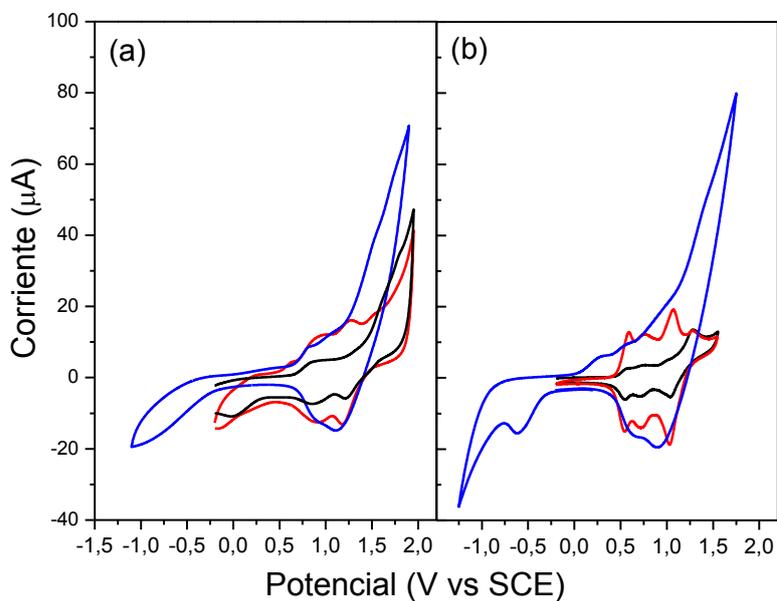


Figura 128. (a) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA* (en DCE), y octavo (azul) voltograma cíclico de *C₆₀CBZ* (en *o*-DCBz), y (b) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA-Zn* (en DCE), y octavo (azul) voltograma cíclico de *C₆₀CBZ* (en *o*-DCBz), obtenidos durante la formación de la bicapa. Todas las medidas fueron realizadas utilizando un electrodo de disco de Pt como electrodo de trabajo.

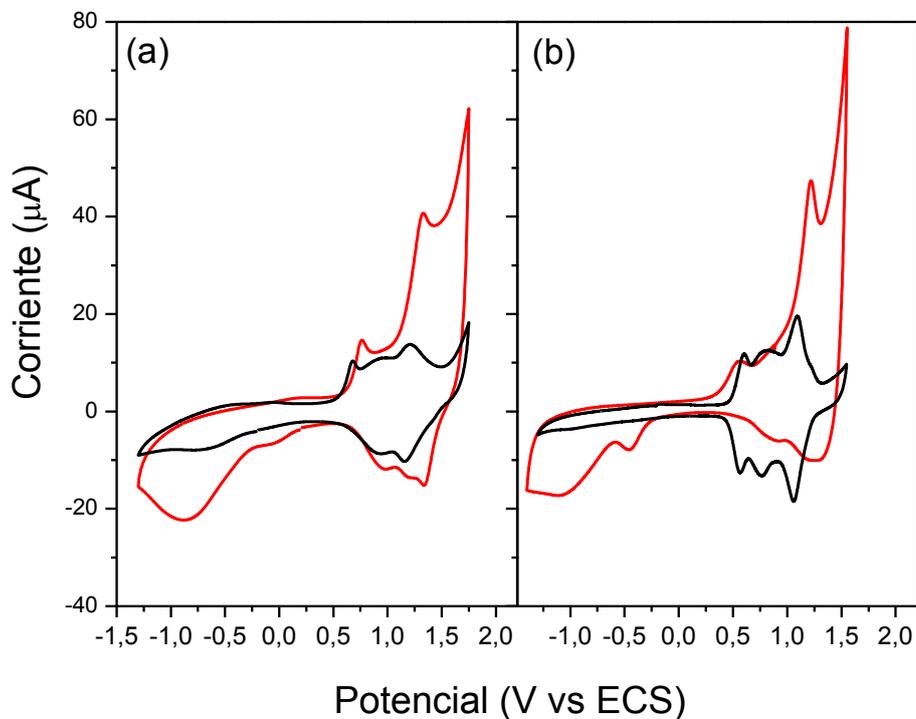


Figura 129. Respuesta electroquímica de las bicapas electrogeneradas (a) *P-CBZTPA* / *C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn* / *C₆₀CBZ*, realizada en DCE conteniendo sólo electrolito soporte. En línea negra se representa la respuesta electroquímica luego de la generación de la primera capa, y en línea roja la correspondiente luego de la electrogeneración de la segunda capa. Velocidad de barrido: 100 mV/s.

En estos voltagramas pueden observarse tanto los procesos de oxidación de la película de porfirina, como también aquellos relacionados a los dímeros de *C₆₀CBZ*. Además, se observó que las corrientes de oxidación y reducción se incrementaron luego de la generación de la segunda capa, con respecto a la observada para la primera capa de porfirina, indicando este resultado la presencia de mayor cantidad de especies electroactivas luego de la electropolimerización de la segunda capa. De hecho, se observó en el voltagrama un pico de reducción el cual no estaba presente en la respuesta de las películas de porfirinas, el cual se atribuye a la reducción de la unidad de *C₆₀*.

En base a los resultados obtenidos, se propuso un mecanismo de formación de las bicapas, en donde la deposición de la capa de *C₆₀CBZ* sobre las películas de porfirinas podría proceder por dos vías; donde la primera podría atribuirse al mecanismo de dimerización de dos cationes radicales de *C₆₀CBZ* (dando lugar a dímeros de *C₆₀CBZ*); mientras que la segunda, probablemente más compleja, involucraría la dimerización entre cationes radicales de *CBZ* libres presentes en las

películas de porfirinas con aquellos correspondientes a los grupos **CBZ** unidos al C_{60} en solución. El mecanismo de dimerización de los cationes radicales de **CBZ** ya fue mostrado previamente en la **Figura 124**.

5.1.2.4.3.- Propiedades de Absorción UV-Visible

En la **Figura 130** se muestran los espectros de absorción UV-Visible de $C_{60}CBZ$ en solución (**Figura 130 - a**) y de la película electrodepositada de $C_{60}CBZ$ en un electrodo ITO (**Figura 130 - b**). El espectro en solución presenta la banda características del C_{60} en la región UV, y una cola en la región comprendida entre 400 y 600 nm.^{279,280} Por otro lado, el espectro de la película de $C_{60}CBZ$ exhibe dos bandas bien definidas localizadas a 340 y 430 nm, y una más débil pero extensa comprendida entre 580 y 1000 nm. La presencia de una banda bien definida a 340 nm, junto con la aparición de la banda a 430 nm y la banda extensa, puede atribuirse a la absorción de los dímeros del **CBZ**, es decir, los dicarbazoles.²⁸⁴

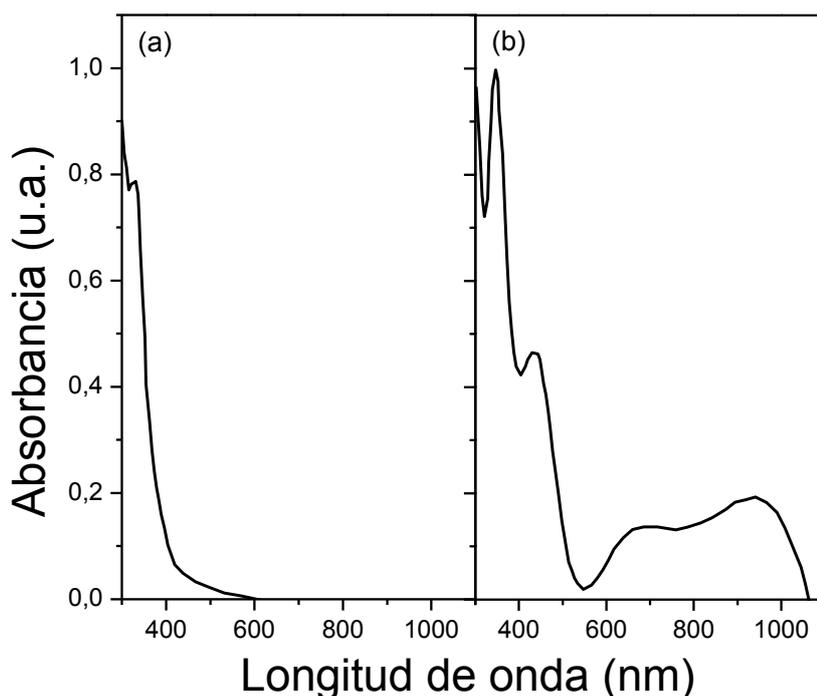


Figura 130. Espectro de absorción UV-Visible de (a) $C_{60}CBZ$ en solución en tolueno, y de (b) película electrodepositada de $C_{60}CBZ$ sobre un electrodo ITO.

Por otro lado, los espectros de absorción de las bicapas **P-CBZTPA / $C_{60}CBZ$** y **P-CBZTPA-Zn / $C_{60}CBZ$** se muestran en la **Figura 131 - a** y **Figura 131 - b** respectivamente.

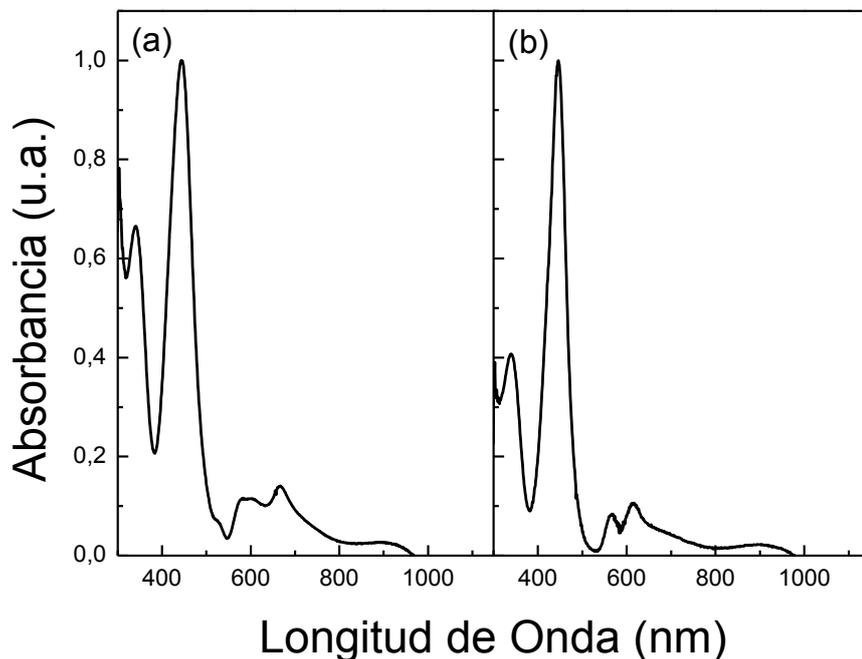


Figura 131. Espectros de absorción de las bicapas electrogeneradas (a) *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*.

Como puede verse, en ambos espectros se observan las bandas características de las porfirinas, es decir, la banda Soret a 420-440 nm y las bandas Q en la región del espectro comprendida entre 500 y 650 nm,²⁶⁶ y una banda a 350 nm aproximadamente atribuida a los dímeros de *DCBZ* y *TPB*. Sin embargo, en este caso se observó que la banda a 340-350 nm se encuentra más definida y la forma de las bandas Q se halla alterada. Estas observaciones indican por lo tanto la presencia de la película polimérica de *C₆₀CBZ* sobre las películas poliméricas de porfirina, dado que en las zonas del espectro donde se observaron estas diferencias corresponden a las zonas en las cuales absorben el polímero de *C₆₀* y el *CBZ*^{279,280,284} tal como puede observarse en su correspondiente espectro (**Figura 130**).

5.1.2.4.4.- Estudios de Fotovoltaje Superficial

Con el fin de analizar y estudiar el efecto de la configuración de la heterounión polimérica en la generación de estados de separación de cargas fotoinducidos, se llevaron a cabo medidas de SPV, tanto en estado estacionario como resueltas en el tiempo, para las bicapas electrogeneradas sobre ITO. En la **Figura 132** se muestran los espectros de SPV de ambas configuraciones, en las cuales la película de la porfirina fue modificada mediante la electrodeposición de una segunda capa consistente en el fullereno modificado, *C₆₀CBZ*.

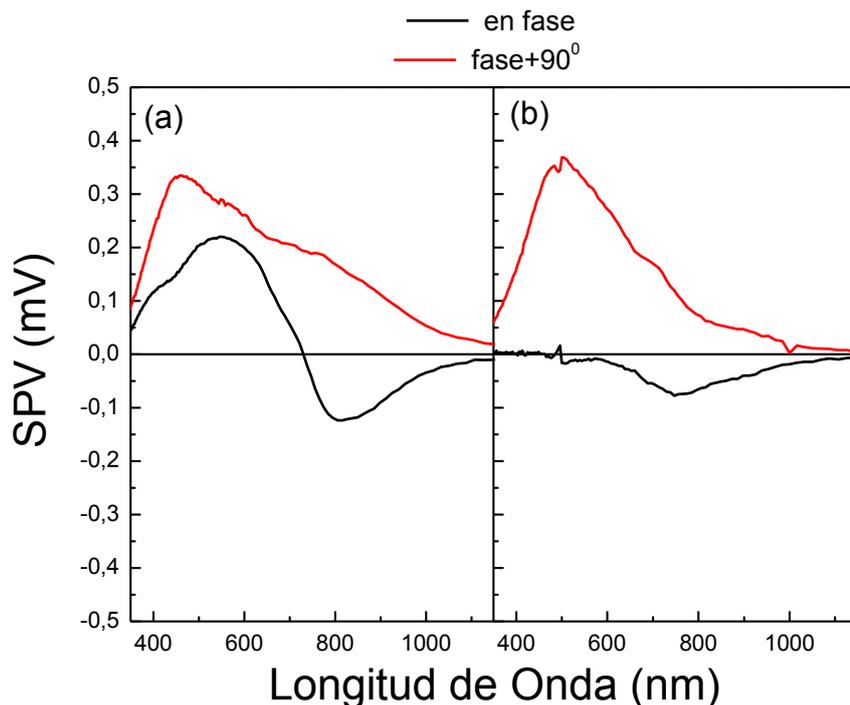


Figura 132. Espectros de SPV de las bicapas electrogeneradas (a) *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*.

Como puede verse en la **Figura 132-a**, para la configuración *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*, en el rango comprendido entre 375 nm y 700 nm donde la porfirina presentan absorción de luz UV-Visible, los electrones son separados preferencialmente hacia la superficie interna debido a que la señal de SPV en fase resultó ser positiva, tal como se observó para la simple capa de dicha porfirina.²⁶⁴ Sin embargo, la señal en fase de SPV luego cambia de signo, de modo que la dirección en la cual ocurre la separación de cargas depende de la energía del fotón incidente. Una representación ilustrativa para este caso se muestra en la **Figura 133**. Por lo tanto, la presencia de un material aceptor de electrones no contribuye eficientemente a la separación de cargas fotoinducida atribuida a la interfase *ITO/P-CBZTPA*.

Por otro lado, para el arreglo *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*, la señal en fase de SPV resultó ser negativa en todo el rango de longitudes de onda bajo estudio (**Figura 132-b**), indicando que los electrones fotogenerados son separados hacia la superficie externa, como fue observado para la simple capa *ITO/P-CBZTPA-Zn*. Sin embargo, cuando una capa de *C₆₀CBZ* está presente sobre la de porfirina, los portadores de carga negativos fotogenerados y localizados en la superficie externa de *P-CBZTPA-Zn* pueden ser aceptados por *C₆₀CBZ*, quedando la carga negativa sobre dicho material aceptor electrónico, tal como se muestra de modo esquemático en la **Figura 134**.

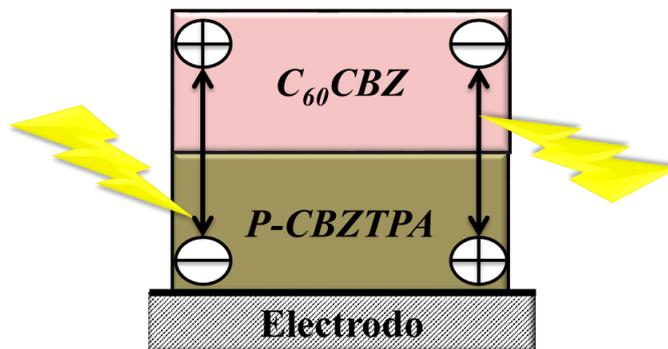


Figura 133. Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para la bicapa *P-CBZTPA / C₆₀CBZ*.

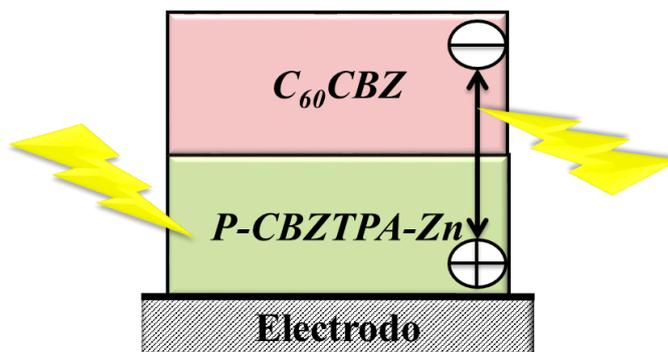


Figura 134. Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para la bicapa *P-CBZTPA-Zn / C₆₀CBZ*.

Sin embargo, la amplitud de la señal de SPV para ambas configuraciones no exhibió un marcado incremento con respecto a las capas simples de porfirinas, tal como se esperaba debido a las excelentes propiedades como aceptor electrónico del fullereno y sus derivados. Esto puede atribuirse a que la generación electroquímica de *C₆₀CBZ* no da lugar a la formación de una película uniforme y gruesa sobre la de porfirina con una morfología adecuada.

El signo de la señal de SPV para ambas configuraciones además se confirmó mediante la medición de fotovoltaje superficial transitorio a una longitud de onda de excitación de 600 nm. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 135**, donde a partir de éstos fue posible confirmar la dirección de separación de cargas para cada uno de los arreglos.

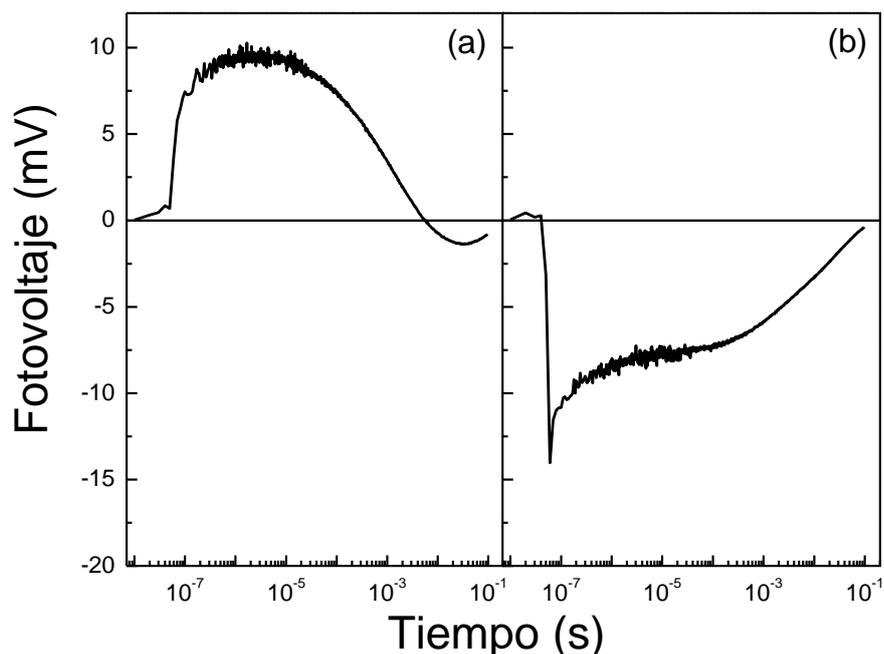


Figura 135. Señal de SPV transitoria de las bicapas (a) *P-CBZTPA* / *C₆₀CBZ*, y (b) *P-CBZTPA-Zn* / *C₆₀CBZ*, depositadas sobre electrodos ITO. ($\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$, $t_{\text{pulso}} = 5 \text{ ns}$)

5.1.2.5 Bicapas Porfirina / Porfirina

Por otra parte, debido a la alta eficacia de los polímeros de *P-CBZTPA* y *P-CBATPA-Zn* en la generación de estados de separación de cargas fotoinducidos, y la capacidad de estos portadores de cargas para migrar, lo cual los convierte en potenciales candidatos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, se propuso la formación de heterouniones constituidas por ambos polímeros, generadas mediante electropolimerización sucesiva de ambos monómeros de porfirina (*P-CBZTPA* y *P-CBZTPA-Zn*). Una representación esquemática de las dos configuraciones generadas y estudiadas se muestra en la **Figura 136**, donde el primer arreglo consiste en una capa de *P-CBZTPA* generada sobre un electrodo, y luego sobre ésta una capa de *P-CBZTPA-Zn* (Configuración *P-CBZTPA* / *P-CBZTPA-Zn*). El segundo arreglo es inverso al primero, y consta de una capa de *P-CBZTPA-Zn* crecida sobre un electrodo, y luego sobre ésta primer capa se creció la capa de *P-CBZTPA* (Configuración *P-CBZTPA-Zn* / *P-CBZTPA*).

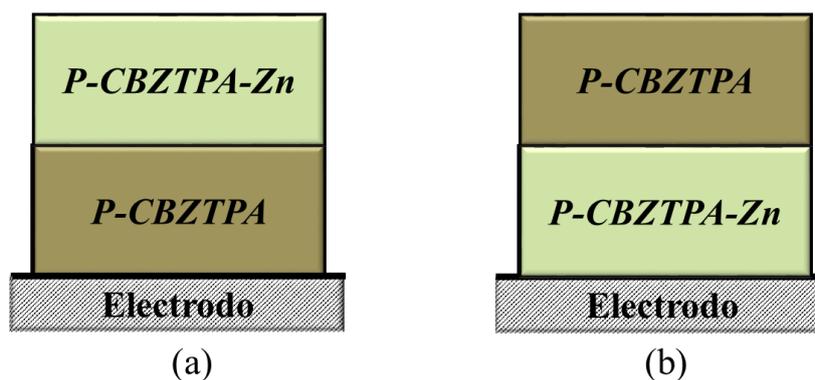


Figura 136. Representación esquemática de la configuración de las bicapas (a) *P-CBZTPA* / *P-CBZTPA-Zn*, y (b) *P-CBZTPA-Zn* / *P-CBZTPA*.

5.1.2.5.1.- Generación y Caracterización Electroquímica

En las **Figura 137-a y b**, se muestra el primer (negro) y quinto (rojo) barrido anódico de *P-CBZTPA* y *P-CBZTPA-Zn* respectivamente, sobre un electrodo de platino.

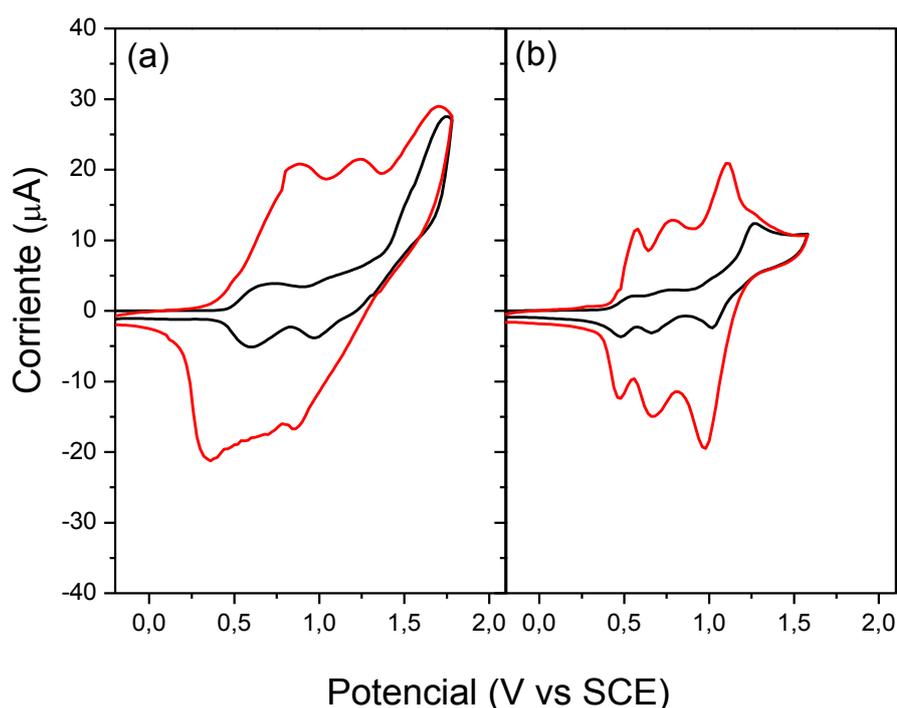


Figura 137. (a) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA*, obtenidos durante la formación de la primera capa polimérica. (b) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA-Zn*, obtenidos durante la formación de la capa polimérica. Todas las medidas fueron llevadas a cabo empleando un electrodo de Pt y una solución del monómero en DCE conteniendo TBAHF₆.

En ambos casos, es posible observar el aumento en las corrientes de óxido-reducción luego de transcurridos cinco ciclos, lo cual indica la generación de una película electroactiva sobre la superficie del electrodo. Para verificar la formación de dicha película, en ambos casos se evaluó la

respuesta electroquímica del electrodo luego del quinto ciclo, para lo cual fue retirado de la solución de monómero, enjuagado con DCE y por último transferido a una solución de electrolito soporte libre de monómero. En la **Figura 138** se muestran los voltagramas correspondientes a la respuesta electroquímica para cada una de las películas.

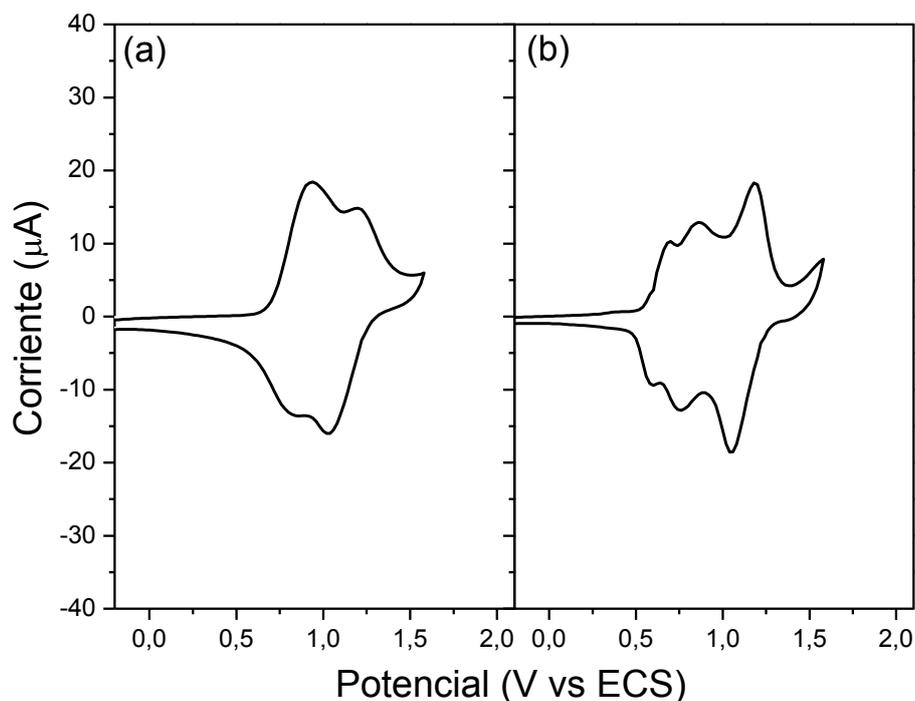


Figura 138. Respuesta electroquímica de los films electropolimerizados de (a) *P-CBZTPA* y (b) *P-CBZTPA-Zn*, realizada en DCE conteniendo sólo electrolito soporte a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Luego, la segunda capa de electropolímero también fue generada mediante voltametría cíclica, ciclando una película de *P-CBZTPA* en una solución del monómero de *P-CBZTPA-Zn*, y una película de *P-CBZTPA-Zn* en una solución del monómero de *P-CBZTPA*. Durante la generación de esta segunda capa, desde el primer al quinto ciclo, se observó nuevamente un aumento en las corrientes de óxido-reducción, confirmando la deposición de más material sobre el electrodo. En la siguiente figura se muestra el voltagrama correspondiente al quinto ciclo obtenido durante la generación de la segunda capa en conjunción con los voltagramas obtenidos anteriormente para la primera capa a fines comparativos, de modo tal de visualizar la deposición de mayor cantidad de material sobre el electrodo cuando éste fue ciclado para generar la segunda película (**Figura 139**).

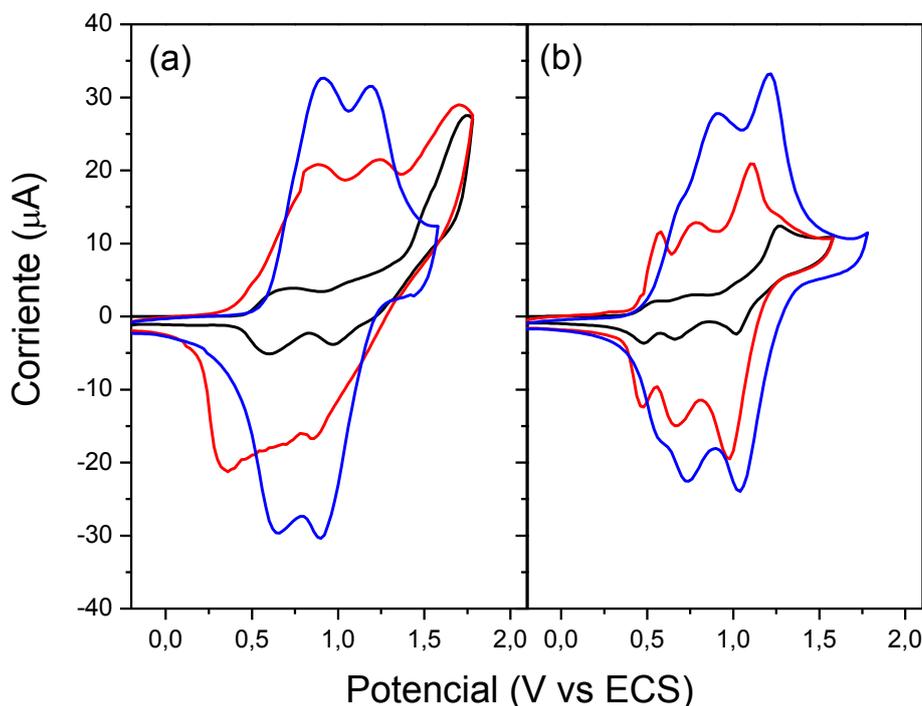


Figura 139. (a) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBZTPA*, y quinto (azul) voltograma cíclico de *P-CBZTPA-Zn*, obtenidos durante la generación de la bicapa *P-CBZTPA/P-CBZTPA-Zn*. (b) Primer (negro) y quinto (rojo) voltograma cíclico de *P-CBTPA-Zn*, y quinto (azul) voltograma cíclico de *P-CBZTPA*, obtenidos durante la generación de la bicapa *P-CBZTPA-Zn/P-CBZTPA*.

Luego, se obtuvo la respuesta electroquímica de ambas bicapas (*P-CBZTPA/P-CBZTPA-Zn* y *P-CBZTPA-Zn/P-CBZTPA*) en solución de electrolito soporte en DCE, donde fue posible observar que ambas bicapas presentan cuplas redox a potenciales similares a los observados luego de la polimerización de la primera capa (**Figura 140**).

Además, en ambos casos (**Figura 140-a** y **b**) puede apreciarse que las corrientes de pico para el nuevo sistema redox se han incrementado luego de que el electrodo modificado con una primer capa de porfirina fuese ciclado nuevamente en una segunda solución de porfirina, lo cual confirma el crecimiento de ésta segunda película de porfirina. De acuerdo a lo mencionado previamente acerca de la formación de los polímeros en cuestión, basados en estudios electroquímicos y espectroscópicos, puede sugerirse que la formación de la bicapa ocurre de un modo similar a como ocurrió en las capas simples, donde grupos *TPA* y *CBA* libres, que no han reaccionado durante la generación de la primer capa, podrían reaccionar con los grupos *TPA* y *CBZ* provenientes de la porfirina en solución empleada durante la generación de la segunda capa.

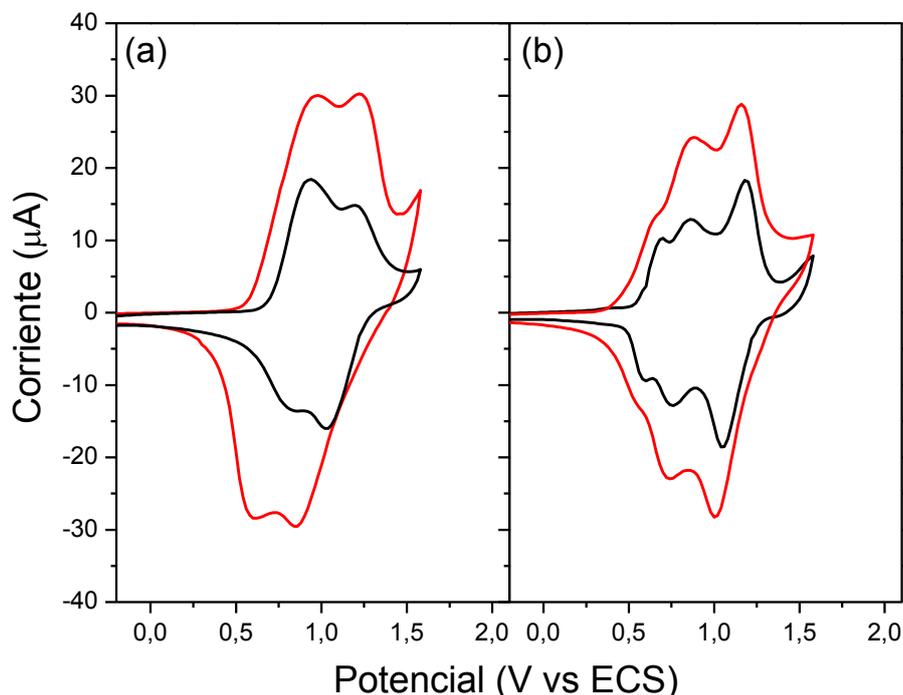


Figura 140. Respuesta electroquímica de las bicapas (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA* en DCE conteniendo sólo electrolito soporte. Los voltagramas cíclicos en líneas negras son los correspondientes a la respuesta luego de la generación de la primera capa, y aquellos en líneas rojas corresponden a los voltagramas de respuesta luego del crecimiento de la segunda capa.

5.1.2.5.2.- Propiedades de Absorción UV-Visible

Se llevaron a cabo medidas de absorción UV-Visible para confirmar el crecimiento de ambos electropolímeros, pero en este caso la generación de la bicapa se llevó a cabo sobre un electrodo ITO. En la **Figura 141** se representan los espectros de absorción para ambas configuraciones de bicapas, en los que puede observarse luego de la deposición de la primera capa las bandas características de las porfirinas, las cuales son la banda Soret (aprox. a 420 nm) y las bandas Q. La película de *P-CBZTPA* presentan cuatro bandas Q (aproximadamente a 525, 575, 600 y 650 nm) mientras que la correspondiente a *P-CBZTPA-Zn* exhibe dos bandas Q (aproximadamente a 550 y 600 nm).²⁶⁶ La similitud de las bandas de las películas con aquellas observadas para el monómero en solución, indican que el macrociclo no se alteró durante el proceso de polimerización y confirman la formación de las películas sobre el electrodo.

Para la bicapa *P-CBZTPA / P-CBZTPAZn* (**Figura 141-a**), cuando se electropolimerizó la segunda capa, se observó un aumento de la absorbancia, tanto en la banda soret como en las Q, y este espectro es comparable al obtenido mediante la combinación lineal de los espectros de ambos cromóforos por separado. El mismo incremento en los valores de absorbancia (bandas soret y Q)

se observa para la bicapa de configuración inversa, es decir, *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA* (Figura 141-b). De hecho, en los gráficos insertos en los cuales se encuentra ampliada la zona en donde aparecen las bandas Q, puede apreciarse para la bicapa *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* (Figura 141-a) que luego de la deposición de la segunda capa de porfirina no sólo se incrementó la absorbancia sino que también aparece una nueva banda a 600 nm aproximadamente, la cual se atribuye a una de las bandas Q de la porfirina metalizada. De igual modo, en el gráfico inserto para la bicapa de configuración inversa a la anterior (Figura 141-b), puedo observarse también la aparición de dos nuevas bandas a 525 y 650 nm, las cuales se atribuyen a las bandas Q de *P-CBZTPA* confirmando de este modo la formación de la capa de *P-CBZTPA* sobre la de *P-CBZTPA-Zn*.

Por otro lado, la banda de absorción que aparece a 350 nm aproximadamente se atribuye a los dímeros formados por las unidades de *TPA* y *CBZ* durante la electropolimerización, es de decir, la *TPB* y el *DCBZ*.

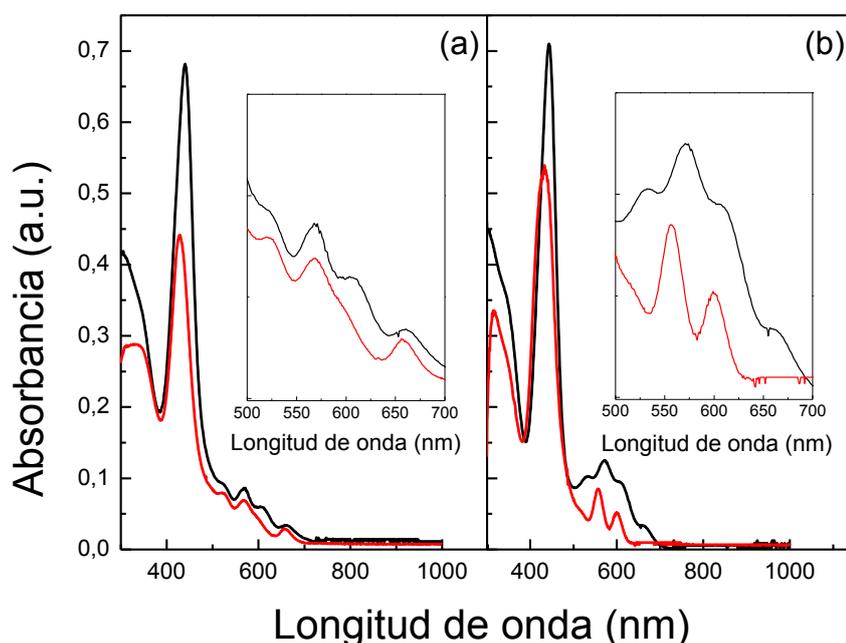


Figura 141. Espectros de Absorción UV-Visible de las bicapas electropolimerizadas (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA* sobre electrodos de ITO. Las líneas rojas corresponden a la absorción de la primera capa y las líneas negras a la absorción de la bicapa.

5.1.2.5.3.- Estudios de Fotovoltaje Superficial

Con el fin de analizar y estudiar el efecto de la configuración de la heterounión polimérica en la generación de estados de separación de cargas fotoinducidos, se llevaron a cabo medidas de

SPV, tanto en estado estacionario como resueltas en el tiempo, en las bicapas electrogeneradas sobre electrodos de ITO. En la **Figura 142** se representan los espectros de fotovoltaje en estado estacionario para ambas bicapas en estudio:

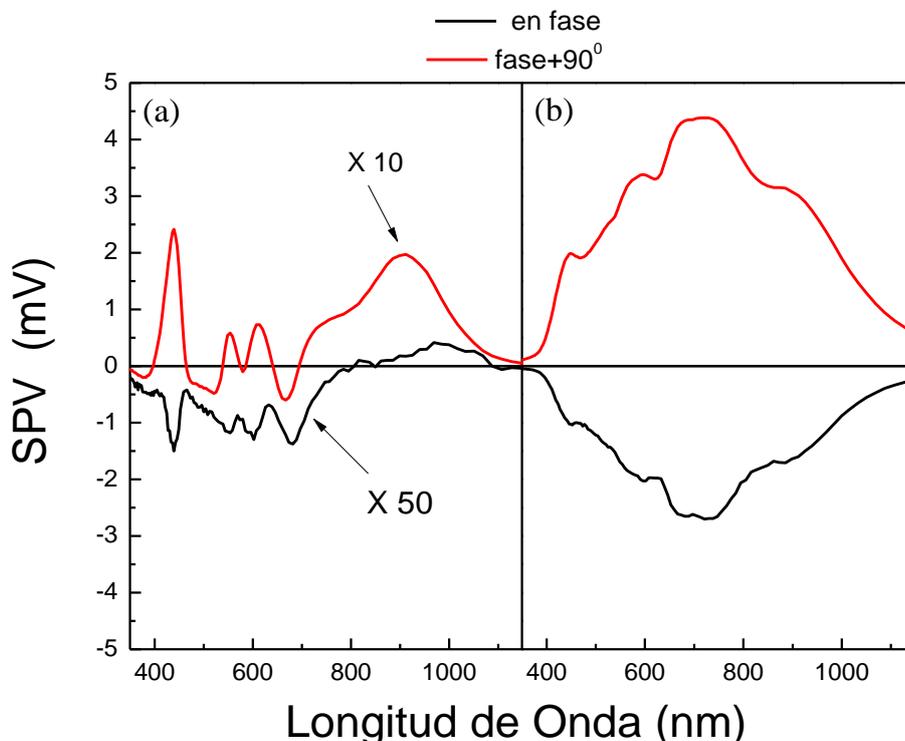


Figura 142. Espectros de Superficie de Fotovoltaje de las bicapas generadas electroquímicamente (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA-Zn* sobre electrodos transparentes ITO. Los valores experimentales en la figura (a) están aumentados 10 veces para fase + 90° y 50 veces para en fase.

Para la bicapa *ITO/ P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* (**Figura 142-a**), se observó que su espectro de fotovoltaje es similar a su espectro de absorción, conteniendo señales que corresponden a ambas bicapas. Sin embargo, en contraposición a lo que se observa en el espectro de SPV para la capa simple *ITO/ P-CBZTPA* (**Figura 102-b**) el signo de la SPV en fase es negativo, denotando que los electrones son separados preferencialmente hacia la superficie externa. Sin embargo, el valor de SPV para esta bicapa es muy bajo en comparación con el exhibido por la capa simple *ITO/ P-CBZTPA*, y cuando se analizó la dependencia espectral del ángulo de fase, éste no resultó ser constante en el rango de longitudes de onda estudiado, de modo tal que la dirección en la cual se separan las cargas depende de la energía de la luz incidente. Una representación esquemática se muestra en la **Figura 143**.

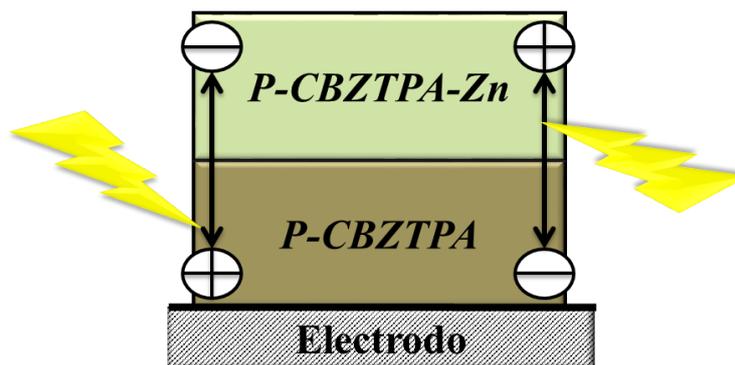


Figura 143. Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para la configuración *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn*.

Esto demuestra que la presencia de una segunda capa polimérica, *P-CBZTPA-Zn*, afecta fuertemente la generación y recombinación de los portadores de carga fotoinducidos en el sistema *ITO/ P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn*.

Por otro lado, el espectro de SPV para la bicapa *ITO/ P-CBZTPA-Zn/ P-CBZTPA* (**Figura 142-b**), es también similar al espectro de absorción de dicha doble capa, sin embargo se observa un ensanchamiento de las bandas en el rango de longitudes de onda comprendidas entre 500 y 700 nm. Este espectro de SPV exhibe señales en las regiones donde ambos polímeros presentan absorción de luz, indicando que ambas capas contribuyen a la generación de fotovoltaje. También se observa una señal de SPV en fase negativa, al igual que la obtenida para la capa simple *ITO/ P-CBZTPA-Zn*, sugiriendo que los electrones son separados hacia la superficie externa, como se muestra en la siguiente ilustración (**Figura 144**).

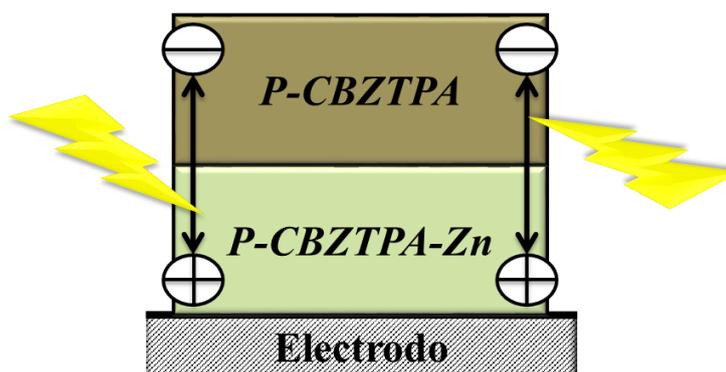


Figura 144. Representación esquemática de la dirección de separación de cargas fotoinducidas para la configuración *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA*.

Sin embargo, la amplitud de SPV para la bicapa es aproximadamente diez veces mayor que la observada para la capa simple (**Figura 102-a**), bajo condiciones experimentales similares. Este aumento en la señal de SPV observado para la configuración de bicapa *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA* con respecto a la de capa simple de *P-CBZTPA-Zn*, puede ser explicado teniendo en

cuenta que para esta última se observó que los electrones eran separados hacia la superficie externa de B, y los huecos eran transportados hacia el ITO posteriormente a la absorción de luz.

En la **Figura 145** se muestran los resultados obtenidos para ambas bicapas durante la medición del fotovoltaje superficial transitorio a una longitud de onda de excitación de 600 nm:

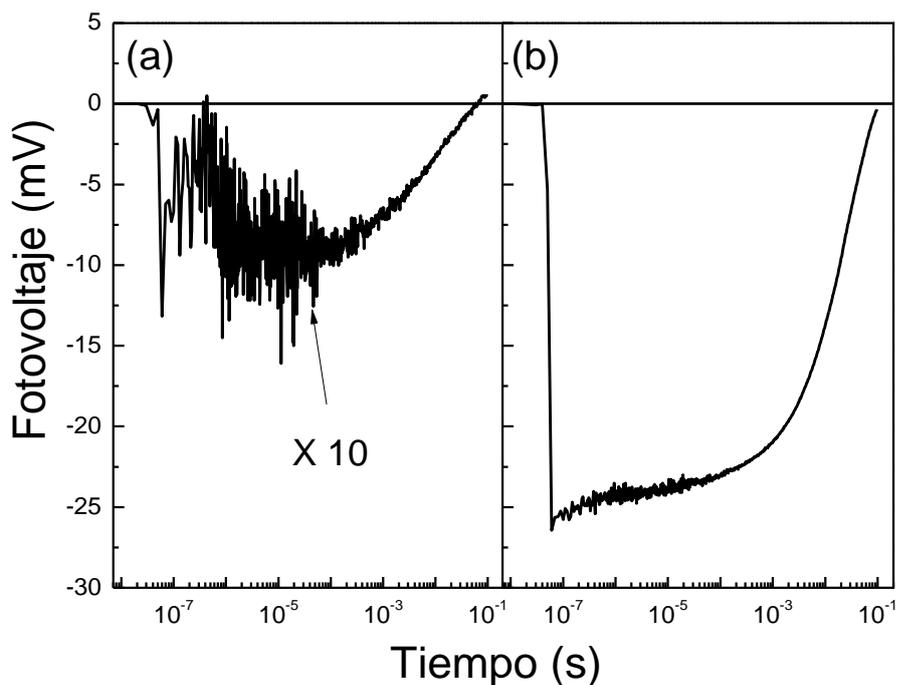


Figura 145. Señales de SPV resueltas en el tiempo de las bicapas (a) *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn*, y (b) *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA-Zn* electropolimerizadas sobre electrodos ITO. ($\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$, $t_{\text{pulso}} = 5 \text{ ns}$).

Analizando estos gráficos, puede apreciarse que para ambas configuraciones de bicapas, los electrones son separados hacia la superficie externa, pero el valor para el SPV transitorio es muy bajo para la bicapa *P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn*, en comparación con el obtenido para la simple capa de *P-CBZTPA*. Por otro lado, para el caso de la bicapa cuya configuración es *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA*, el valor para el transitorio de SPV es mucho mayor con respecto al obtenido para la capa simple de *P-CBZTPA-Zn*. Estos resultados muestran claramente que la heterounión cuya configuración es *P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA*, es la más eficiente en la generación de estados de separación de cargas fotoinducidos, donde el electropolímero de *P-CBZTPA-Zn* actúa como donador electrónico y el de *P-CBZTPA* como aceptor de dichos electrones. De este modo, cuando *P-CBZTPA* es depositado sobre *P-CBZTPA-Zn*, la porfirina base libre actúa como aceptor de los electrones provenientes de la porfirina metalizada, dejando una carga negativa sobre la superficie

externa de *P-CBZTPA*, como se representa esquemáticamente en la **Figura 144**. Como resultado del movimiento de los huecos y electrones, la separación de cargas se incrementa. De modo que este arreglo sería el más idóneo en la construcción de un dispositivo optoelectrónico. Más aún, se ha observado en diferentes sistemas donor-aceptor constituidos por la base libre de porfirinas y porfirinas conteniendo Zn(II), que luego de la excitación con luz, ocurre una transferencia de energía y/o electrones, dando lugar a un estado de separación de cargas $PZn^{+} - P^{-}$.²⁸⁵⁻²⁸⁷

5.1.2.6.- Diada P-CBZ-Zn-C₆₀

Previamente se mencionó que un factor que influye de manera considerable sobre la performance de un dispositivo de fotoconversión es la morfología de las películas fotoactivas, siendo principalmente notorio este efecto en aquellas celdas orgánicas de heterounión dispersa debido a la segregación que ocurre entre las fases donora y aceptora de electrones. Una alternativa a dicho problema lo constituye la formación de heterouniones donor-aceptor a nivel molecular, es decir, estructuras donde la especie donora y la aceptora se encuentre unidas covalentemente. Un sistema basado en este concepto lo constituyen los polímeros doble-cable, los cuales constan de estructuras poliméricas de un material donador de electrones, con grupos colgantes aceptores de electrones, tal como el fullereno C₆₀, el cual es ampliamente utilizado en dispositivos orgánicos debido a su elevada afinidad electrónica.

Por otra parte, los materiales derivados del anillo tetrapirrólico tales como las porfirinas y las ftalocianinas, son excelentes cromóforos con elevados coeficientes de absorción y una gran conducción electrónica debido a la conjugación π extendida de tales moléculas, lo cual hace que resulten de gran interés para su utilización como material fotoactivo en dispositivos optoelectrónicos. De hecho, tales compuestos han sido ampliamente empleados en como sensibilizador en celdas solares sensibilizadas espectralmente (DSSCs) y en celdas solares orgánicas (OSCs).

Por lo tanto, en base a las características de las porfirinas y el fullereno que los convierte en materiales con gran potencial para aplicaciones optoelectrónicas, y a los resultados obtenidos y descritos en apartados anteriores referentes a las bicapas, se propuso la generación de un polímero a partir de un monómero cuya molécula consta de una unidad de porfirina y C₆₀ enlazadas covalentemente. Este tipo de estructuras en donde el donador y el aceptor se encuentran en la misma molécula recibe comúnmente el nombre de “*diada*”. En la siguiente figura se muestra la estructura química de la diada **Figura 146**.

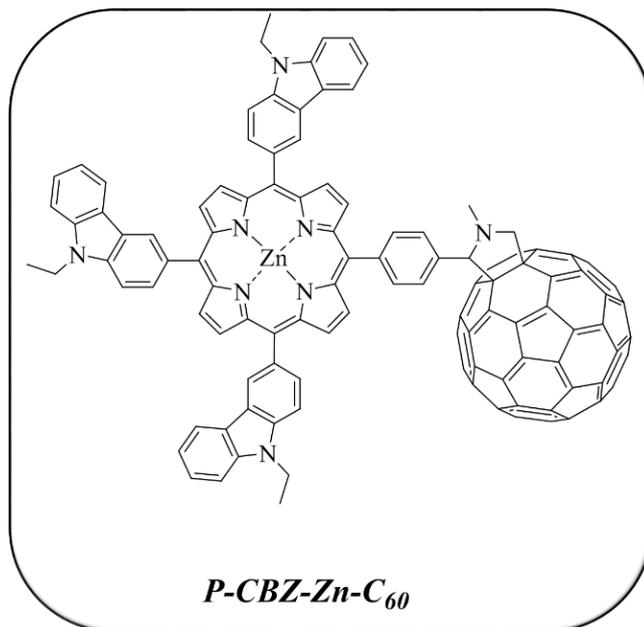


Figura 146. Estructura molecular de la diada *P-CBZ-Zn-C₆₀*.

5.1.2.6.1.- Caracterización Electroquímica de *P-CBZ-Zn* y *P-CBZ-Zn-C₆₀*

Mediante voltametría cíclica se realizó la caracterización electroquímica de *P-CBZ-Zn-C₆₀* y su porfirina homóloga sin *C₆₀*. Como puede apreciarse, en la **Figura 147-a** se muestra el primer barrido anódico y catódico para *P-CBZ-Zn*, donde se observaron tres procesos de oxidación y uno de reducción. El pico de reducción observado durante el barrido catódico junto con las dos cuplas redox a potenciales anódicos se asignan a la formación del anión radical, del catión radical y del dicatión del macrociclo de porfirina respectivamente, siendo estos tres procesos reversibles. Por otro lado, el tercer pico irreversible, observado a potenciales de oxidación mayores, se atribuye a la oxidación de las unidades de *CBZ*.²⁸⁸

Cuando el electrodo se cicló en el rango de potenciales comprendido entre -0,40V y 1,40V (vs. ECS) se observó un incremento en las corrientes de óxido-reducción con cada nuevo ciclo de voltametría, lo cual es indicativo de la formación de un producto adsorbido sobre la superficie del electrodo (**Figura 147-b**).

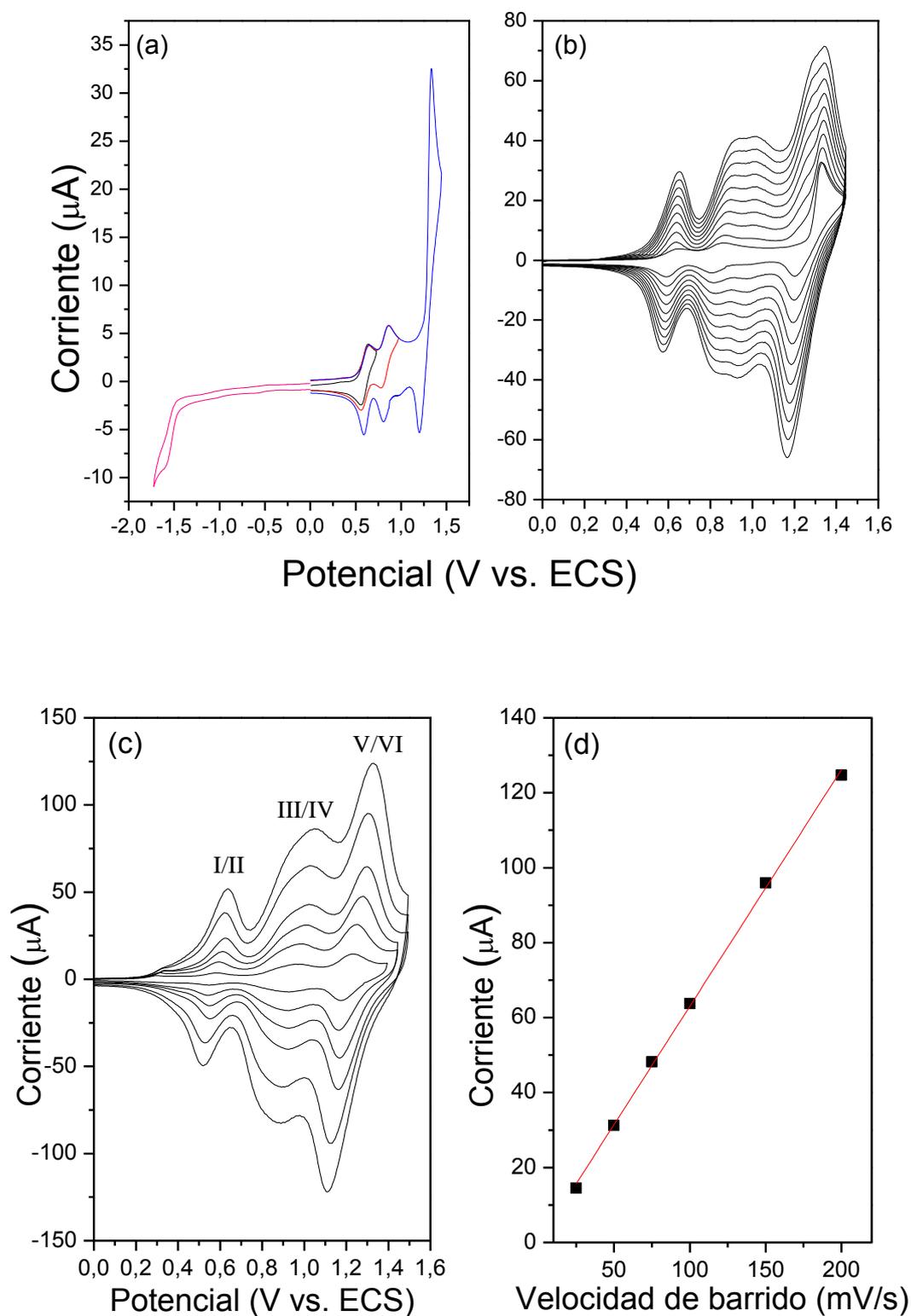


Figura 147. (a) Primer barrido anódico y catódico de *P-CBZ-Zn* a diferentes potenciales de inversión obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV/s, (b) diez barridos de voltametría cíclica a 100 mV/s, (c) respuesta electroquímica de la película a diferentes velocidades de barrido de la película de *P-CBZ-Zn* en una solución de TBAPF_6 en DCE.

Por lo tanto, para corroborar la formación de dicha película, se realizó la respuesta electroquímica del electrodo en una solución libre de monómero, conteniendo únicamente electrolito soporte. En la **Figura 147-c** se muestran los correspondientes voltogramas cíclicos para diferentes velocidades de barrido, en los cuales se observaron tres sistemas redox, señalados como I/II, III/IV, V/VI. El primer (I/II) y tercer (V/VI) sistema redox exhiben forma de campana bien definida, mientras que el segundo (III/IV) es un pico ancho. Además se observó que las corrientes de pico de oxidación siguen una relación lineal con la velocidad de barrido para los tres sistemas redox, tal como se muestra en el gráfico inserto, lo cual confirma la formación de un producto electroactivo absorbido irreversiblemente sobre la superficie del electrodo.

Por otra parte, cuando se realizó el estudio electroquímico de la molécula de ***P-CBZ-Zn-C₆₀***, como puede verse en la **Figura 148-a**, a potenciales catódicos se observaron dos procesos de reducción, uno a -0,66 V y el otro a -1,06 V, los cuales se asignan a la formación del anión radical y del di-anión de la unidad de ***C₆₀***. En el barrido anódico se observaron dos procesos reversibles, los cuales se atribuyen a la oxidación del macrociclo de porfirina.²⁸⁹ Además, a potenciales más anódicos se observó un incremento en la corriente de oxidación, el cual no se encuentra presente en el blanco del solvente, y éste puede asignarse a la oxidación de las unidades de ***CBZ*** presentes en la molécula, de acuerdo al pico observado a potenciales similares para ***P-CBZ-Zn***.^{288,281} Cuando el electrodo fue ciclado en el rango de potenciales anódicos, comprendido entre -0,40 V y 1,40 V, se observó un incremento en las corrientes de óxido-reducción con cada nuevo barrido de voltametría (**Figura 148-b**), lo que indica la formación de una película electroactiva sobre la superficie del electrodo. Por lo tanto, para corroborarlo se realizó la respuesta electroquímica de la película en una solución de electrolito soporte libre de monómero de ***P-CBZ-Zn-C₆₀***. En la **Figura 148-c** se muestran los voltogramas correspondientes a diferentes velocidades de barrido, en los cuales puede apreciarse tres cuplas redox (I/II, III/IV, y V/VI) a potenciales similares a las observadas para la película de ***P-CBZ-Zn***. Además, las corrientes de pico redox resultaron ser proporcionales a la velocidad de barrido, lo cual indica la formación de un producto electroactivo, absorbido irreversiblemente sobre la superficie del electrodo. En la **Tabla 4** se muestran los potenciales redox obtenidos mediante la caracterización electroquímica de los monómeros de ***P-CBZ-Zn*** y ***P-CBZ-Zn-C₆₀*** y sus correspondientes polímeros.

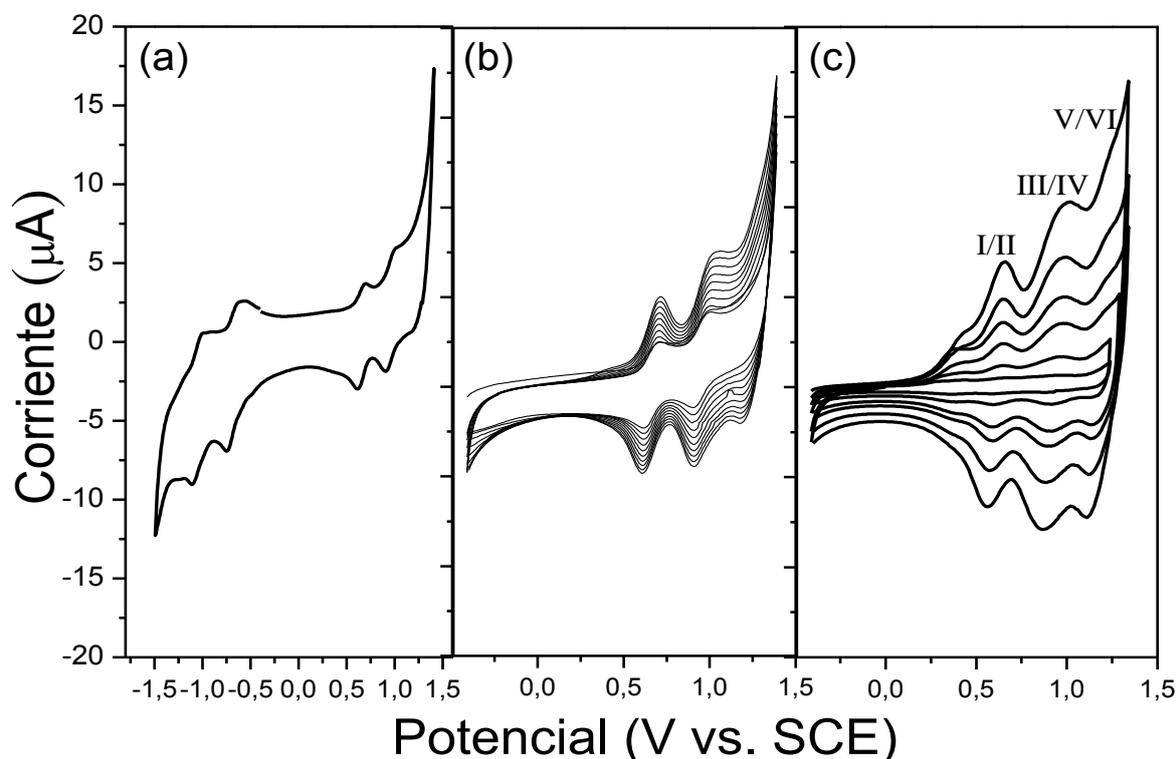


Figura 148. (a) Primer barrido anódico y catódico de *P-CBZ-Zn-C₆₀* a diferentes potenciales de inversión obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV/s, (b) diez barridos de voltametría cíclica a 100 mV/s, (c) voltagramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido de la película de *P-CBZ-Zn-C₆₀* en una solución de TBAPF₆ en DCE (c).

Tabla 4. Potenciales redox de los monómeros y sus correspondientes polímeros extraídos de los voltagramas cíclicos.

<i>Potenciales (V vs. ECS)</i>				
<i>P-CBZ-Zn</i>				
<i>Monómero</i>	0,60 <i>Reversible</i>	0,80 <i>Reversible</i>	1,30 <i>Irreversible</i>	-1,50 <i>Reversible</i>
<i>Película polimérica</i>	0,60 (I/II)	0,96 (III/IV)	1,23 (V/VI)	-
<i>P-CBZ-Zn-C₆₀</i>				
<i>Monómero</i>	0,65 <i>Reversible</i>	0,97 <i>Reversible</i>	1,35 <i>Irreversible</i>	-0,66; 1,06 <i>Reversible</i>
<i>Película polimérica</i>	0,62 (I/II)	0,94 (III/IV)	1,20 (V/VI)	-

5.1.2.6.2.- Espectroscopía de Absorción UV-Visible y Espectro-electroquímica

En la **Figura 149** se muestran los espectros de absorción de las películas de *P-CBZ-Zn* y *P-CBZ-Zn-C₆₀* electropolimerizadas sobre electrodos ITO. En ellos puede apreciarse que, tanto la película de *P-CBZ-Zn* como la de *P-CBZ-Zn-C₆₀* exhiben la banda Soret a 450 nm y las dos bandas Q, ambas típicas de las porfirinas metalizadas con Zn(II).

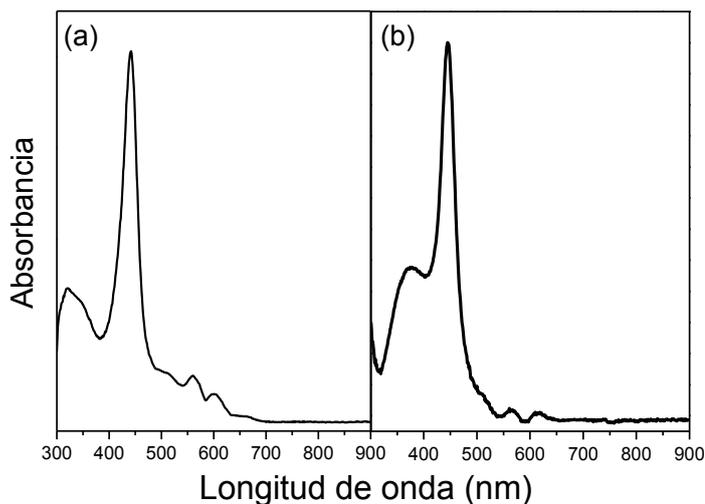


Figura 149. Espectros de absorción UV-Visible de las películas de (a) *P-CBZ-Zn*, y (b) *P-CBZ-Zn-C₆₀* electropolimerizadas sobre electrodos de ITO.

Además, los espectros de absorción para ambas películas resultaron ser similares a los correspondientes al monómero en solución (**Figura 150**), lo cual indica que el macrociclo porfirínico no ha sido alterado durante la electropolimerización.

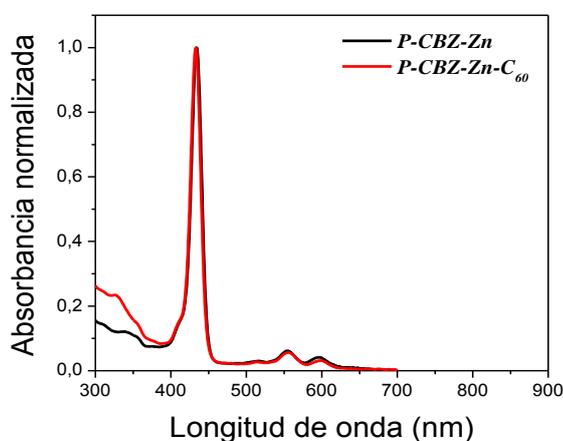


Figura 150. Espectros de absorción de los monómeros en solución.

Para obtener mayor información acerca del mecanismo de electropolimerización por el cual tiene lugar la generación de ambas películas, se recurrió a estudios espectro-electroquímicos. En la **Figura 151-a** se muestran los espectros de absorción por diferencia de la película de ***P-CBZ-Zn*** obtenidos a diferentes potenciales aplicados. En el rango de potenciales comprendido entre -0,40 V y 0,40 V no se observó un cambio apreciable en los espectros de absorción, exhibiendo tanto la banda solet como las bandas Q, lo cual indica que el macrociclo de porfirina no se oxidó en dicho rango. Sin embargo, a potenciales más anódicos, (0,60 a 0,80 V), la banda solet comenzó a decrecer en intensidad, lo cual en los espectros por diferencia se observa como la aparición de una banda de absorbancia negativa. Al mismo tiempo, otras dos bandas comenzaron a aparecer, una de ellas a 470 nm y la otra entre 600 y 850 nm aproximadamente con un máximo centrado alrededor de 700 nm. Cuando se incrementó aún más el potencial (1,00 V a 1,20 V) se observó la aparición de nueva banda positiva que se extiende hacia el infrarrojo, la cual aparece sobre las bandas observadas entre 0,60 V y 0,80 V. Sin embargo, esta banda que se extiende hasta la región del infrarrojo, a potenciales mayores decrece y comienza a observarse una nueva banda más definida con un máximo centrado en 670 nm aproximadamente, indicando la formación de un nuevo estado oxidado. En la **Figura 151-b** se muestran los cambios en la absorbancia de las bandas observadas a 440, 470, 700, y 1000 nm durante el barrido anódico desde -0,40 V a 1,5 V. En ella puede apreciarse claramente que no hay cambios en la absorbancia en el rango de potenciales comprendido entre -0,40 y 0,40 V. Sin embargo, alrededor de 0,50 V, en el comienzo del primer proceso de oxidación, la banda solet (440 nm, trazo negro) decrece y la traza correspondiente a la banda a 470 nm (trazo rojo) se incrementa. Además, se observó un pequeño incremento de la banda a 700 nm (trazo azul). A 0,80 V aproximadamente, en el comienzo del segundo proceso de oxidación, la absorción de la banda a 470 nm comienza a decrecer, mientras que la banda a 1000 nm comienza a crecer en intensidad (traza morada), alcanzando un máximo a 1,20 V. A potenciales más anódicos, la banda a 1000 nm comienza a decrecer, mientras que la banda a 700 nm se incrementa hasta alcanzar su máximo valor de absorbancia a un potencial aplicado de 1,40 V. La correspondencia entre los cambios en las trazas seleccionadas y los potenciales redox de los procesos observados en la película, confirman la existencia de tres estados redox diferentes.

En la **Figura 152** se muestra los espectros de absorción por diferencia obtenidos durante un barrido anódico de la película de ***P-CBZ-Zn-C60***. Al igual que para el caso de ***P-CBZ-Zn***, no hubo cambios en el espectro de absorción en el rango de potenciales comprendido entre -0,40 V y 0,50 V, indicando este resultado que la película aún no se ha oxidado. Sin embargo, a valores de potencial comprendidos entre 0,60 V y 0,80 V, la intensidad de la banda solet decrece casi

completamente, al mismo tiempo que aparece una nueva banda a 700 nm. Cuando el potencial se incrementó aún más (entre 0,80 V y 1,20 V) se observó la aparición de una nueva banda en la zona del infrarrojo, la cual comenzó a crecer sobre la banda detectada a 0,60 V. Por último, a 1,40 V, cuando la película se oxidó completamente, se observó una banda más definida a 650 nm aproximadamente.

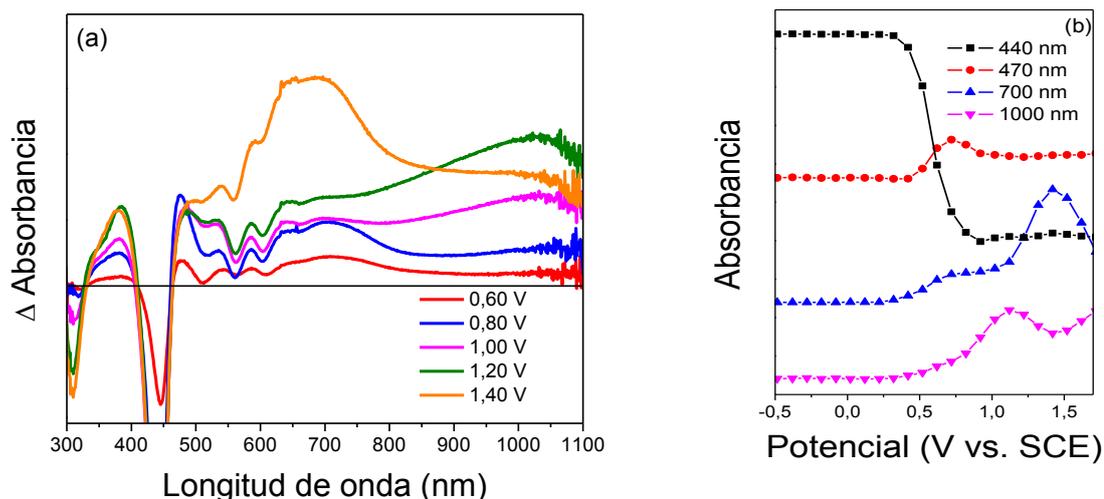


Figura 151. (a) Espectros de absorción por diferencia de la película de *P-CBZ-Zn* a diferentes potenciales aplicados. (b) Trazas de absorción de *P-CBZ-Zn* a ciertas longitudes de onda en función del avance del barrido de voltametría cíclica directo.

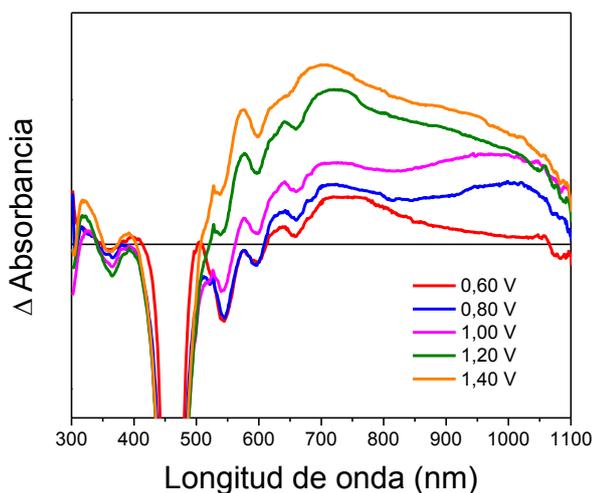


Figura 152. Espectros de absorción por diferencia para la película de *P-CBZ-Zn-C₆₀* a diferentes potenciales aplicados.

De este modo, la información electroquímica y espectroscópica en forma conjunta, confirma la presencia de tres estados redox en ambos electropolímeros bajo estudio, siendo tales

estados prácticamente idénticos. Las bandas observadas en el rango de potenciales comprendido entre 0,60 V y 0,80 V se asignan a la absorción del catión radical del macrociclo porfirínico, mientras que el espectro de absorción obtenido entre 0,90 V y 1,20 V se atribuye a la formación del catión radical de **DCBZ**. Se reportó que el catión radical de porfirinas conteniendo Zn presenta bandas de absorción a 470 y 670 nm aproximadamente. Además, en estados de separación de cargas de diadas porfirina-Zn-C₆₀, se observaron bandas a similares longitudes de onda correspondientes al radical catión de la porfirina.^{290,291} Por otro lado, bandas a 900 y 680 nm aproximadamente han sido observadas durante el primer y segundo proceso de oxidación de N-alquilcarbazoles y poly N-alquilcarbazoles, siendo por lo tanto tales bandas atribuidas a la formación del catión radical y del dicatión de las unidades de **DCBZ** respectivamente.^{281,283,292}

Por lo tanto, los resultados electroquímicos y espectro-electroquímicos indicaron la presencia de unidades de **DCBZ** en la estructura de ambos electropolímeros resultante, **P-CBZ-Zn** y **P-CBZ-Zn-C₆₀**. De modo que el mecanismo de polimerización consiste en la reacción de acoplamiento entre dos cationes radicales de **CBZ** a través de las posiciones libres 3,3',^{288,283,292} generando dicarbazoles a través de los cuales se encuentran conectadas las unidades monoméricas. Dicho mecanismo de polimerización y los procesos redox de los dímeros de **CBZ** ya han sido presentados anteriormente en la **Figura 124** y **Figura 125** respectivamente. En la **Figura 153** se muestra la estructura polimérica de la película resultante.

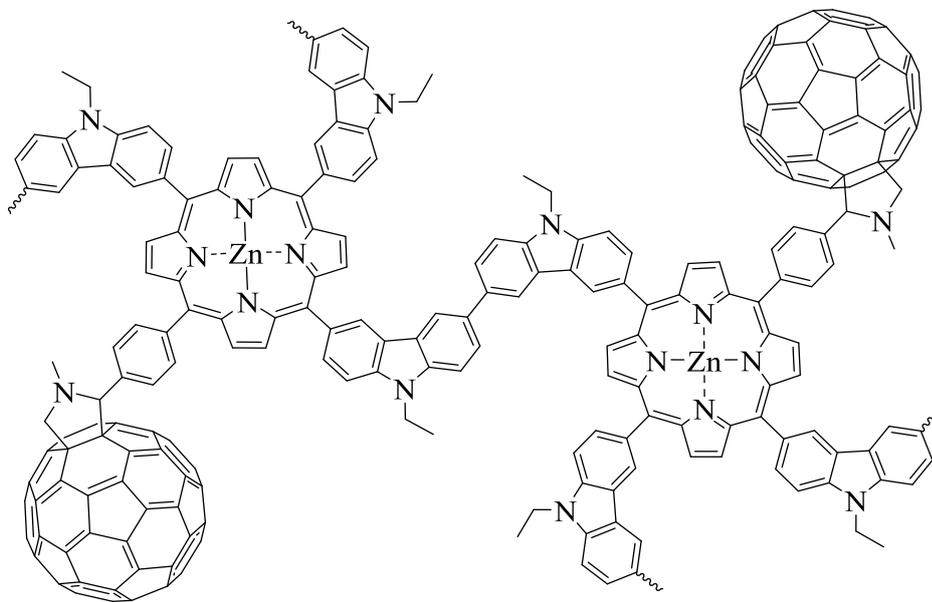


Figura 153. Estructura polimérica de **P-CBZ-Zn-C₆₀**

5.1.2.6.3.- Estudios de Fotovoltaje superficial

Con el fin de evaluar la capacidad de las películas de *P-CBZ-Zn* y *P-CBZ-Zn-C₆₀* para generar estados de separación de cargas bajo iluminación, se llevaron a cabo medidas de fotovoltaje superficial. En la **Figura 154-a y b**, se muestran los espectros de SPV para ambas películas, donde puede apreciarse que la señal en fase resultó ser negativa, indicando que ambos electropolímeros son fotoactivos y que los portadores de cargas negativos fotogenerados son separados preferencialmente hacia la superficie externa. Más aún, cuando la amplitud del fotovoltaje es normalizado con respecto al flujo fotónico (**Figura 155- a y b**), dicho espectro de SPV en ambos casos presenta claramente la banda soret y las bandas Q características de las porfirinas sustituidas con zinc, confirmando de este modo que la absorción de luz por parte del anillo tetrapirrólico presente en el electropolímero es el responsable de la generación del fotovoltaje observado. Además, debe destacarse que la amplitud del fotovoltaje generado por la película de *P-CBZ-Zn-C₆₀* es aproximadamente dos veces más grande que el correspondiente al polímero de *P-CBZ-Zn*, mientras que la absorbancia de la banda soret para ambas películas es similar (~ 0.1). Por lo tanto, la generación de estados de separación de cargas fotoinducidos resultó ser más eficiente en el caso del electropolímero conteniendo *C₆₀* en su estructura.

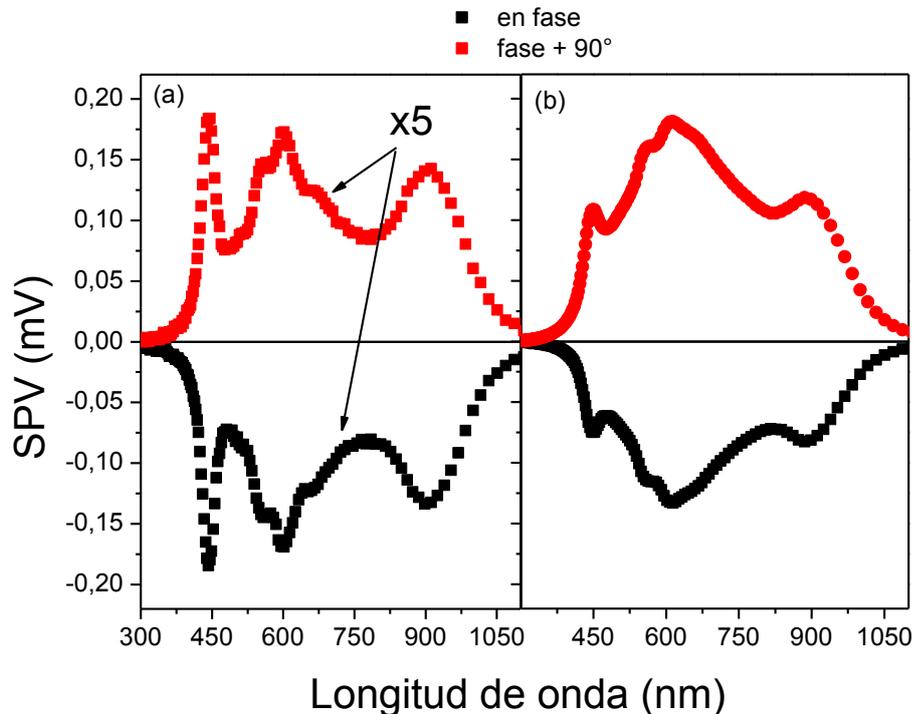


Figura 154. Espectros de SPV de las películas de (a) *P-CBZ-Zn*, y (b) *P-CBZ-Zn-C₆₀*. (Para *P-CBZ-Zn* el espectro de SPV se encuentra aumentado 5 veces).

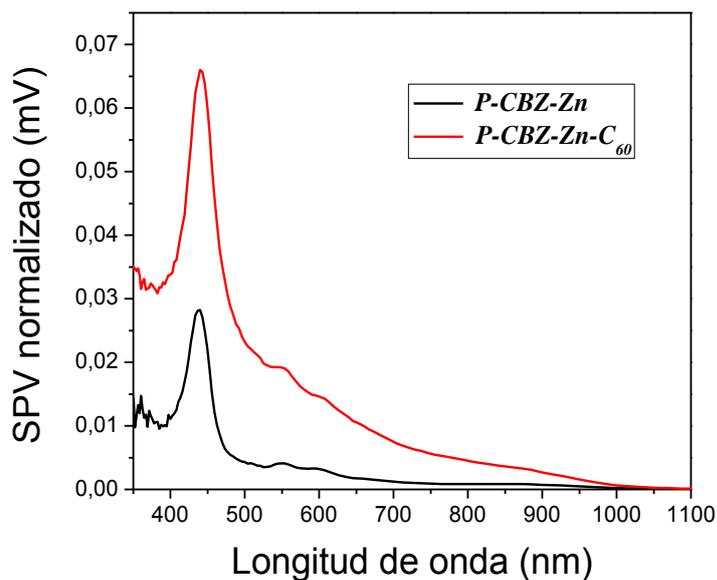


Figura 155. Espectro de SPV normalizado con el flujo fotónico de las películas de (a) *P-CBZ-Zn*, y (b) *P-CBZ-Zn-C₆₀*.

Para confirmar la dirección en la cual se separan los portadores de cargas, como así también estudiar la cinética de la generación de los estados de separación de cargas fotoinducidos y de los procesos de recombinación se realizaron estudios de SPV resueltos en el tiempo. Para ambos electropolímeros la señal de SPV transitoria fue negativa, en concordancia con lo observado en los experimentos de SPV en estado estacionario, como puede verse en la **Figura 156- a y b**. Aunque la magnitud del fotovoltaje generado es similar para las películas de *P-CBZ-Zn* y *P-CBZ-Zn-C₆₀*, la señal de SPV para *P-CBZ-Zn* se incrementa rápidamente luego del pulso láser desde 0 hasta 25 mV, luego continúa creciendo hasta 30 mV (entre 7×10^{-8} y 2×10^{-6} segundos), y por último decrece. Para *P-CBZ-Zn-C₆₀* la señal de SPV se incrementó rápidamente hasta 30 mV, y luego permaneció prácticamente constante. El tiempo de vida media del fotovoltaje inducido por el pulso láser para *P-CBZ-Zn-C₆₀* ($\sim 0,10$ segundos) es prácticamente un orden de magnitud mayor que para el correspondiente a su homólogo sin *C₆₀*, *P-CBZ-Zn*, haciendo evidente el efecto de la presencia de un aceptor electrónico fuerte como lo es el *C₆₀* en la estructura del polímero. En la **Figura 157- a y b** se representa esquemáticamente la dirección de separación de cargas.

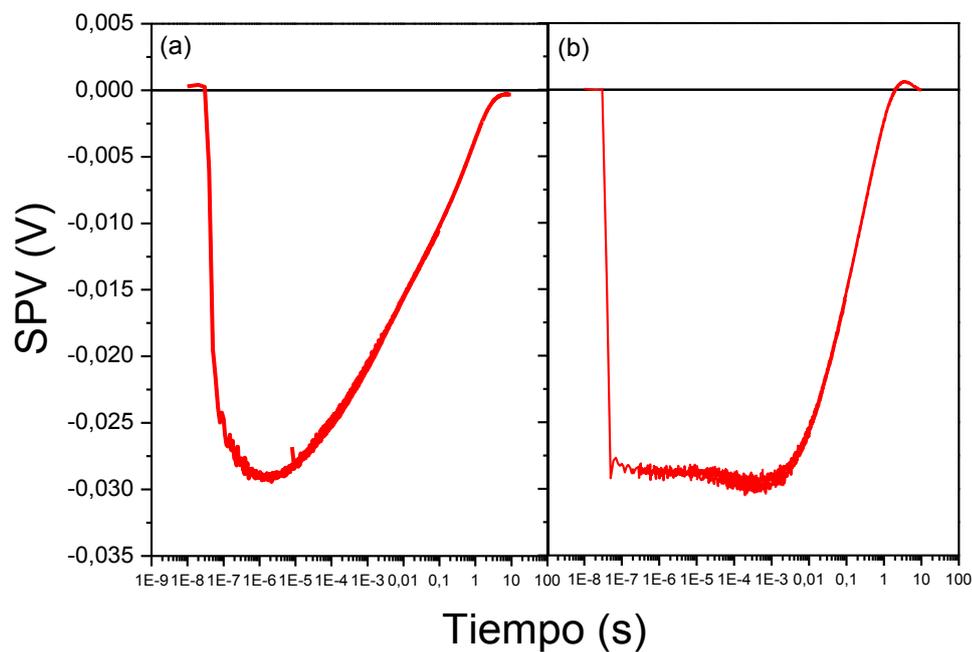


Figura 156. Señales de SPV resultadas en el tiempo de las películas de (a) *P-CBZ-Zn*, y (b) *P-CBZ-Zn-C₆₀*. ($\lambda_{exc} = 600 \text{ nm}$, $t_{pulso} = 5 \text{ ns}$).

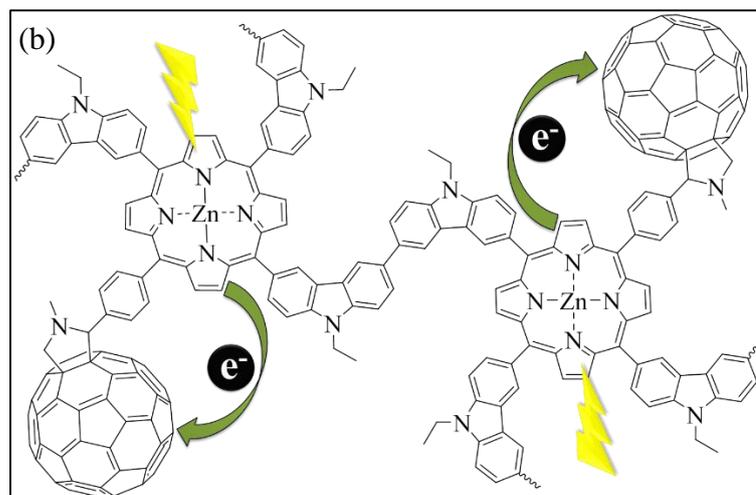
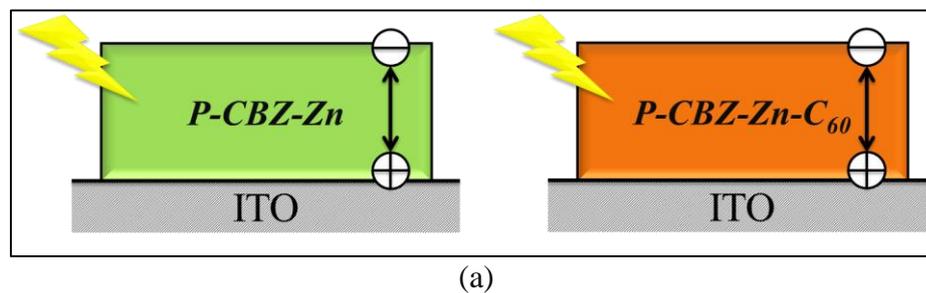


Figura 157. (a) Representación esquemática de la dirección de separación de cargas en las películas poliméricas, y (b) de la separación de cargas a nivel molecular.

5.1.3.- CONCLUSIONES

Cuando se estudió la capacidad de las películas poliméricas de las porfirinas para dar lugar a estados de separación de cargas fotoinducidos mediante medidas de fotovoltaje, tanto en estado estacionario como resuelto en el tiempo, se observó que, independientemente de la estructura polimérica de la porfirina, los huecos y electrones fotogenerados fueron separados preferencialmente en direcciones opuestas dependiendo de la presencia o no de Zn(II) como metal central en la estructura del macrociclo. Por lo tanto, para analizar el efecto de la configuración del fotoelectrodo sobre los estados de separación de cargas fotoinducidos, se modificó el electrodo mediante la deposición de una película de **PEDOT** previamente a la deposición de tales películas de porfirinas, de modo tal que los arreglos bajo estudio constaron de una bicapa de **PEDOT / Porfirina**. En este caso se observó que la presencia de dicho polímero transportador de huecos altera sustancialmente la formación y los procesos de difusión de los portadores de carga fotogenerados en la película de porfirina, lo cual demuestra el rol crucial que cumple el **PEDOT** en la heterounión con la **porfirina** en la generación de los efectos fotovoltaicos, permitiendo la inyección de los portadores de cargas positivos en dicho material transportador de huecos. Por otro lado, cuando la superficie externa de la película de porfirina fue modificada con una capa de un aceptor electrónico tal como los es el C_{60} , la señal de fotovoltaje obtenida fue aproximadamente 200 veces más grande. Además, resultó alterada la dirección de separación de cargas para los polímeros de porfirina de no metalizados, actuando como donador de electrones, al igual que el polímero de porfirina metalizado con Zn(II).

Por otra parte, mediante electropolimerización sucesiva fueron generados arreglos de bicapas consistentes en una película de **Porfirina** sobre la cual se depositó electroquímicamente un derivado de fullereno, $C_{60}CBZ$. La formación de tales arreglos fue verificada mediante medidas electroquímicas y espectroscópicas. No obstante, cuando se evaluó su capacidad para dar lugar a estados de separación de cargas fotoinducida, se observó en base a los espectros de SPV y los transitorios, que la presencia de una capa de un derivado de fullereno sobre la porfirina, no condujo a una mejora notable en la separación de cargas tal como se esperaba. Esto se atribuyó a que el crecimiento de la segunda película no da lugar a la formación de una capa uniforme y de espesor considerable. Por lo tanto, ambas bicapas no son adecuadas para la construcción de un dispositivo fotovoltaico.

En base a los resultados obtenidos para las capas simples de las porfirinas **P-CBZTPA** y **P-CBZTPA-Zn**, las cuales demostraron funcionar como aceptoras o donoras de electrones, se

propuso el estudio de bicapas formadas por películas de ambas porfirinas en diferentes arreglos (*ITO / P-CBZTPA / P-CBZTPA-Zn* e *ITO / P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA*). De estas configuraciones, la que generó una mayor amplitud de fotovoltaje superficial fue *ITO / P-CBZTPA-Zn / P-CBZTPA*, cuya magnitud fue aproximadamente diez veces mayor que la observada para la simple capa. Por lo tanto, esto demostró que dicha heterounión es la más eficiente en la generación de estados de separación de cargas fotoinducidos, donde *P-CBZTPA-Zn* actúa como donador electrónico de *P-CBZTPA*. Por lo tanto, dichas heterouniones poliméricas generadas electroquímicamente, son capaces de producir estados de separación de cargas fotoinducidos, de modo tal que resultan promisorias para su potencial aplicación en el diseño y construcción de dispositivos optoelectrónicos orgánicos. Además, debe destacarse que el orden en el cual las películas de tales porfirinas son depositadas sobre el electrodo de ITO influye considerablemente en la generación de fotovoltaje.

Por último, fue posible la generación electroquímica de estructuras poliméricas partiendo de una diada *P-CBZ-Zn-C₆₀* y de su porfirina homóloga sin *C₆₀* como monómeros. La formación electroquímica de tales películas fotoactivas y electroactivas fue verificada mediante voltametría cíclica, análisis espectroscópico y espectroelectroquímico, los cuales además de confirmar la formación de la película, indicaron que el mecanismo de electropolimerización ocurre mediante la formación de cationes radicales de *CBZ* por aplicación de potenciales anódicos, los cuales luego se acoplan, dando lugar a la formación de una estructura polimérica donde las unidades de porfirina se encuentren conectadas mediante unidades de *DCBZ*.

Cuando se analizó la capacidad de tales películas para dar lugar a estados de separación de cargas fotoinducidas, ambas películas de *P-CBZ-Zn* y *P-CBZ-Zn-C₆₀* dieron lugar a la generación de fotovoltaje superficial, donde los electrones fueron separados preferencialmente hacia la superficie externa, mientras que los huecos hacia la interfase del electrodo de ITO con el polímero. Además, el espectro de SPV obtenido se condice con el espectro de absorción de las películas poliméricas, y para el electrodo cuyo electropolímero contenía *C₆₀* la amplitud de la señal de SPV en zona de la banda solet fue aproximadamente dos veces más grande que la observada para su contraparte sin *C₆₀*. Este resultado es de gran interés debido a que fue posible la generación de un arreglo de capa simple conteniendo tanto la unidad donora como aceptora de electrones partiendo del monómero correspondiente. Esto no sólo simplifica el proceso de fabricación del dispositivo película sino que también mediante la formación de esta heterounión a nivel molecular es posible eliminar el problema de la segregación de fases que presentan los dispositivos de heterounión

dispersa. Por lo tanto, mediante la técnica de electropolimerización fue posible la generación de un polímero doble-cable el cual da lugar a estados de separación de cargas eficientemente.

5.2.- CELDAS SOLARES BASADAS EN PEROVSKITAS

5.2.1.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y DE LA ARQUITECTURA DE CELDA EN SU PERFORMANCE FOTOVOLTAICA

El empleo de perovskitas híbridas orgánicas-inorgánicas, particularmente los haluros de plomo-metilamonio, han revolucionado en muy breve tiempo el área de las tecnologías fotovoltaicas debido a las características que presentan, tales como sus interesantes propiedades optoelectrónicas en conjunto con su bajo costo de producción mediante procesos en solución y a bajas temperaturas,^{9,293} la posibilidad de ser preparadas sobre sustratos flexibles, como así también la versatilidad de su estructura cristalina ABX_3 que permite obtener una gran diversidad de materiales mediante simple modificación de la composición química, siempre que la relación entre los radios iónicos lo permitan.^{294,295} Además, es posible ajustar la energía de band-gap de estos materiales variando la composición de los halogenuros y del catión metálico, ya que sus orbitales atómicos son los que se encuentran implicados en la estructura de las bandas de conducción y de valencia del material resultante.^{143,296,297} Esta simplicidad con la cual es posible ajustar sus propiedades ópticas hace de la perovskita un material prometedor para su empleo en celdas solares en Tándem, donde la capacidad de absorción de luz de cada una de las diferentes capas constituyentes no se superpone con la de las demás, con el objetivo de coleccionar fotones en un amplio rango del espectro solar, y logrando así elevadas eficiencias de fotoconversión.²⁹⁸

Sin embargo, a pesar de los grandes avances logrados en este tipo de tecnología como así también el gran número de investigaciones y trabajos publicados en un período de tiempo relativamente corto, el mecanismo que rige el funcionamiento de tales dispositivos aún no está completamente claro. Por ejemplo, aquellos dispositivos con diferentes arquitecturas, es decir, capa fina,²⁹⁹ capa nanoestructurada de TiO_2 (celda solar sensibilizada),^{24,112} y capa nanoestructurada de Al_2O_3 o ZrO_2 ²⁵ (celda solar meso-superestructurada) pueden alcanzar eficiencias elevadas, sin embargo el principio de funcionamiento y los mecanismos físicos implicados durante el proceso de fotoconversión aún no han sido completamente develados.²⁰⁴ Mediante un análisis llevado a cabo utilizando espectroscopia de impedancia se observó que los portadores de carga pueden acumularse en el seno del cristal de la perovskita, independientemente de la configuración de celda, ya sea, capa fina o NS- TiO_2 , lo cual pone de manifiesto un comportamiento en común.²⁵⁹ Sin embargo, la longitud de difusión de los portadores de carga en la perovskita $MAPbI_3$ es mayor cuando ésta se encuentra depositada sobre NS- TiO_2 .²⁵⁹ A su vez, se reportó que la utilización de $PbCl_2$ como fuente de plomo durante la síntesis de la perovskita, también afecta las propiedades

del material.^{25,297} De hecho, la longitud de difusión de los portadores de carga de la perovskita $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ aumenta en un orden de magnitud con respecto a la de MAPbI_3 .⁹⁴ Otra característica que fue reportada es que en la perovskita MAPbI_3 , los huecos son extraídos más eficientemente que los electrones, de modo que no es necesario el empleo de un material transportador de huecos.

Por lo tanto, si bien se realizaron estudios para la determinación de constantes físicas tales como tiempo de vida y longitud de difusión de los portadores de carga, aún continúa siendo escaso conocimiento sobre los fundamentos físicos y los procesos que ocurren durante la fotoconversión. Además, no se realizaron estudios referidos a los procesos de recombinación de cargas para diferentes composiciones de perovskitas y arquitecturas de celda. Por ello en el presente trabajo de tesis doctoral se llevó a cabo un estudio sistemático de las propiedades ópticas y fotovoltaicas, como así también de la influencia de los procesos de recombinación de cargas sobre los parámetros fotovoltaicos, especialmente sobre el voltaje de circuito abierto, V_{oc} . Asimismo se realizó un estudio de la estabilidad en el tiempo de dichos dispositivos en función del contenido y la proporción de halógenos. En todos los casos el material fotoactivo, la perovskita, fue depositada sobre los sustratos mediante un proceso en solución en un solo paso.²⁵

5.2.2.- RESULTADOS

5.2.2.1.- Caracterización Óptica de los Dispositivos

En la **Figura 158-a** se muestran los espectros de absorción UV-Visible obtenidos para una serie de dispositivos de perovskitas de fórmula general $\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_{3-y}\text{Cl}_y$ (donde $0 \leq x \leq 1$). Las películas fotoactivas se depositaron sobre una capa de NS- TiO_2 empleando soluciones precursoras conteniendo diferentes proporciones de bromo e iodo, y PbCl_2 como fuente de plomo. En tales espectros puede apreciarse un corrimiento sistemático del corte de la banda de absorción hacia menores longitudes de onda a medida que se incrementa el contenido de bromo en la solución precursora, y por lo tanto en la energía de band-gap del material fotoactivo. Este resultado está de acuerdo con el hecho de que sólo el halogenuro en conjunto con el catión metálico definen los estados electrónicos del compuesto y por lo tanto su estructura de bandas,³⁰⁰ y por lo tanto, la energía de band-gap (E_{gap}) puede ser fácilmente modificada variando la proporción de Br/I en la solución precursora.^{97,301,302}

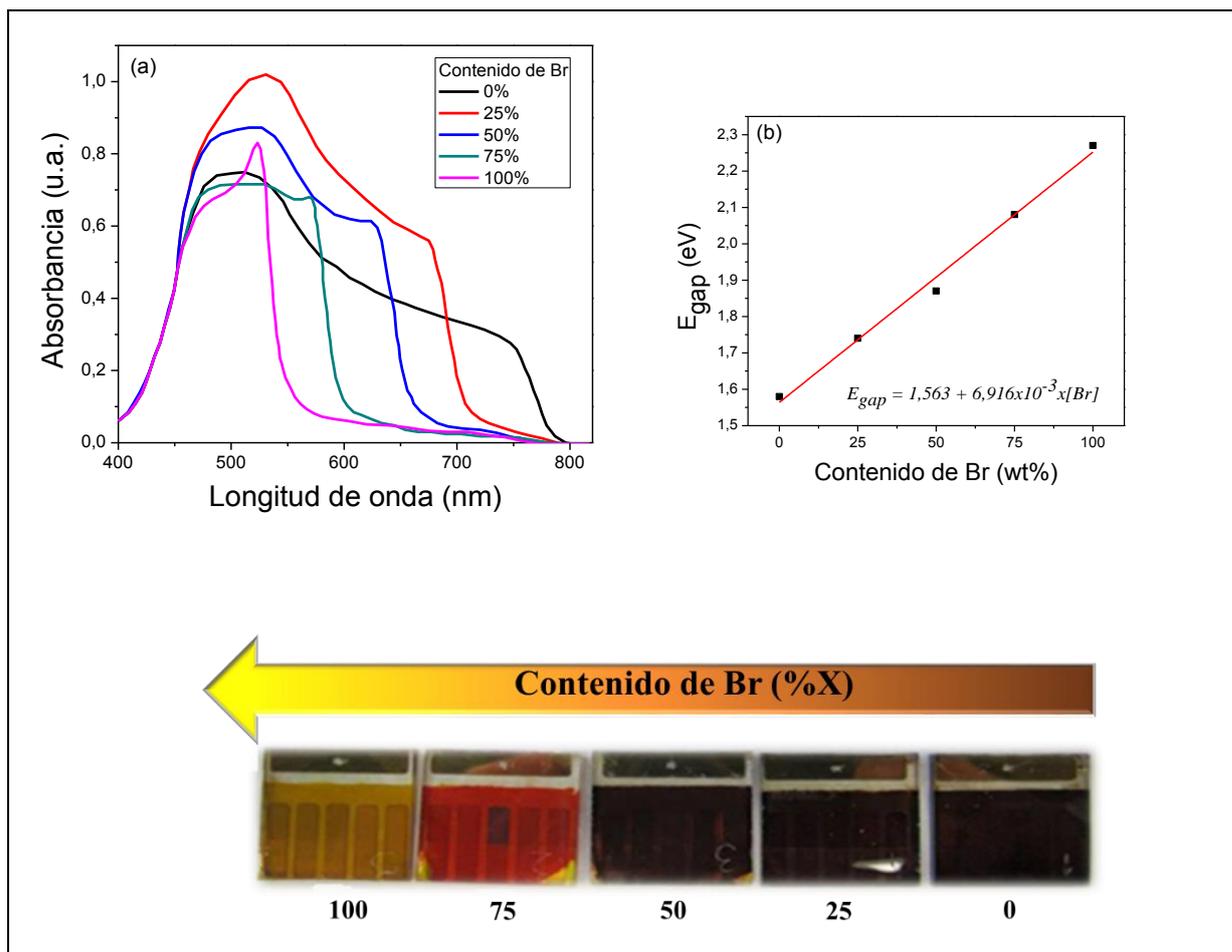


Figura 158. (a) Espectros de absorción UV-Visible de los dispositivos cuya PS contiene diferentes proporciones Br/I depositada sobre NS-TiO₂, (b) Representación gráfica y ajuste lineal de la energía de band-gap obtenida a partir de las medidas de absorción en función del contenido de Br, (c) Fotografía de los dispositivos.

Además, los valores de la energía de band-gap (E_{gap}) obtenidos mediante la extrapolación del corte de la banda de absorción con el eje horizontal exhiben una dependencia lineal con el contenido de bromo, tal como se muestra en la **Figura 158-b**, donde el ajuste lineal de los valores obtenidos arrojó la siguiente relación entre la E_{gap} y el contenido de Bromo:

$$E_{gap} = 1,563 + 6,916 \times 10^{-3} \times [Br] \quad (81)$$

Siendo [Br] la concentración de Bromo en %X. Los valores obtenidos para E_{gap} en los extremos, es decir, para la perovskita cuya solución precursora contenía sólo Br y Cl (MAPbBr_{3-y}Cl_y) y para aquella que contenía sólo I y Cl (MAPbI_{3-y}Cl_y), fueron de 2,27 eV y 1,57 eV respectivamente, los cuales concuerdan con valores previamente reportados.^{97,109} La cola de absorción observada a longitudes de onda mayores se atribuyó a la dispersión de la luz por parte de la capa de NS-TiO₂.

Por otra parte, con el propósito de comparar las propiedades ópticas de las películas de perovskita empleando soluciones precursoras diferentes, se evaluaron los espectros de absorción

de una serie de dispositivos en los cuales si bien el material fotoactivo contenía también diferentes proporciones de bromo e iodo, fueron depositadas empleando soluciones precursoras diferentes basadas en recetas reportadas previamente en la literatura por Seok y col.⁹⁷ y Snaith y col.¹³⁴. Estas recetas, tal como se detalló en la parte experimental, difieren no sólo en el solvente sino también en la fuente de plomo empleada y en la relación estequiométrica entre los reactivos. Tales espectros de absorción se muestran en la **Figura 159**, en los cuales, si bien la tendencia en cuanto a la dependencia del corte de la banda de absorción en función del contenido de bromo resultó ser similar al caso analizado anteriormente (**Figura 158-a**), se observó que cuando la película de perovskita era depositada a partir de una solución precursora conteniendo PbCl_2 como fuente de plomo, ya sea sobre NS-TiO_2 o $\text{NS-Al}_2\text{O}_3$, presentaban mayor absorbancia que su homóloga sin cloro.

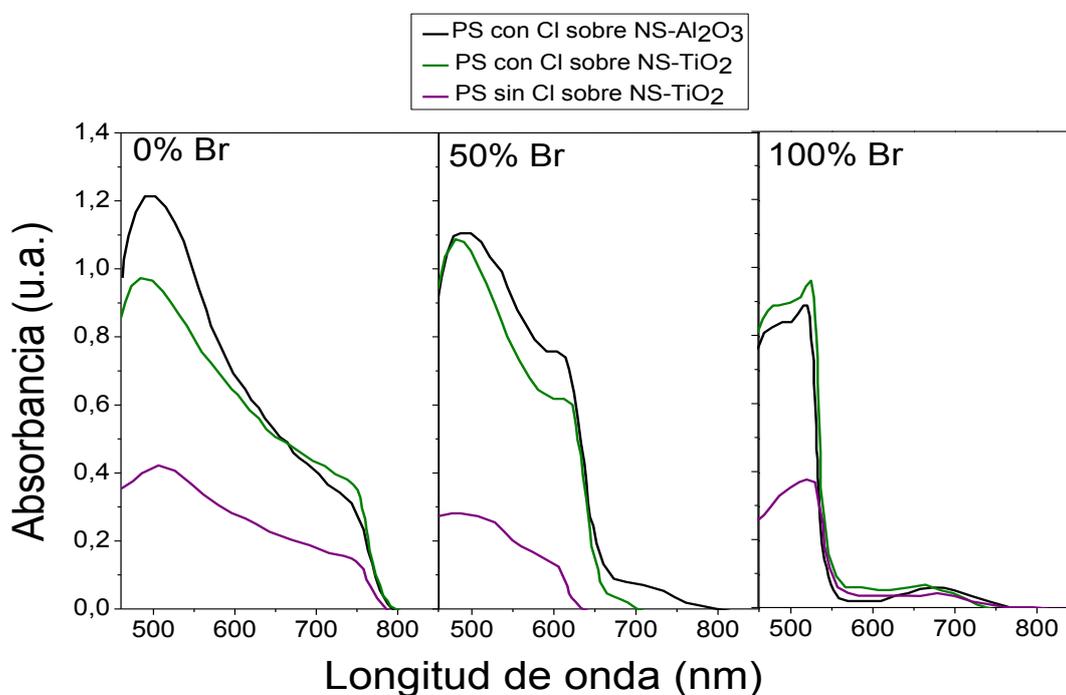


Figura 159. Espectros de Absorción UV-Visible para los dispositivos conteniendo perovskitas $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_{3-y}\text{Cl}_y$, ($0 \leq x \leq 1$) y $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{3-x})$, ($0 \leq x \leq 1$) depositadas sobre NS-TiO_2 , y para la PS $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_{3-y}\text{Cl}_y$, ($0 \leq x \leq 1$) depositada sobre $\text{NS-Al}_2\text{O}_3$.

La diferencia en la absorbancia puede atribuirse a la diferente morfología de las películas de perovskita obtenidas, la cual determina en gran medida las propiedades optoelectrónicas de dicho material. La morfología resultante depende del proceso de cristalización por el cual tiene lugar la formación de la perovskita, y depende de múltiples factores tales como las condiciones de procesamiento, los precursores y los solventes empleados, entre otros.

5.2.2.2.- Caracterización Fotovoltaica de los Dispositivos

Curvas Densidad de Corriente – Potencial

Los dispositivos bajo estudio fueron caracterizados mediante la medición de sus curvas J-V bajo iluminación de 1 sun. En la **Figura 160** se muestran las curvas obtenidas promediadas, donde se observó que aquellos dispositivos cuya perovskita fue depositada a partir de la solución que contenía PbCl_2 como fuente de plomo, independientemente de la proporción Br/I, presentaban mayor densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y potencial a circuito abierto (V_{oc}), y por lo tanto mayor eficiencia de fotoconversión (PCE) que sus contrapartes sin cloro, mientras que el fill factor (FF) fue similar en todos los casos. Por otra parte, en todos los casos bajo estudio se observó una caída de la J_{sc} con el incremento de la cantidad de Br en la solución precursora, y por lo tanto de la eficiencia, atribuyéndose este hecho al corrimiento del corte de la banda de absorción hacia menores longitudes de onda, y por lo tanto a la menor cantidad de fotones absorbidos.

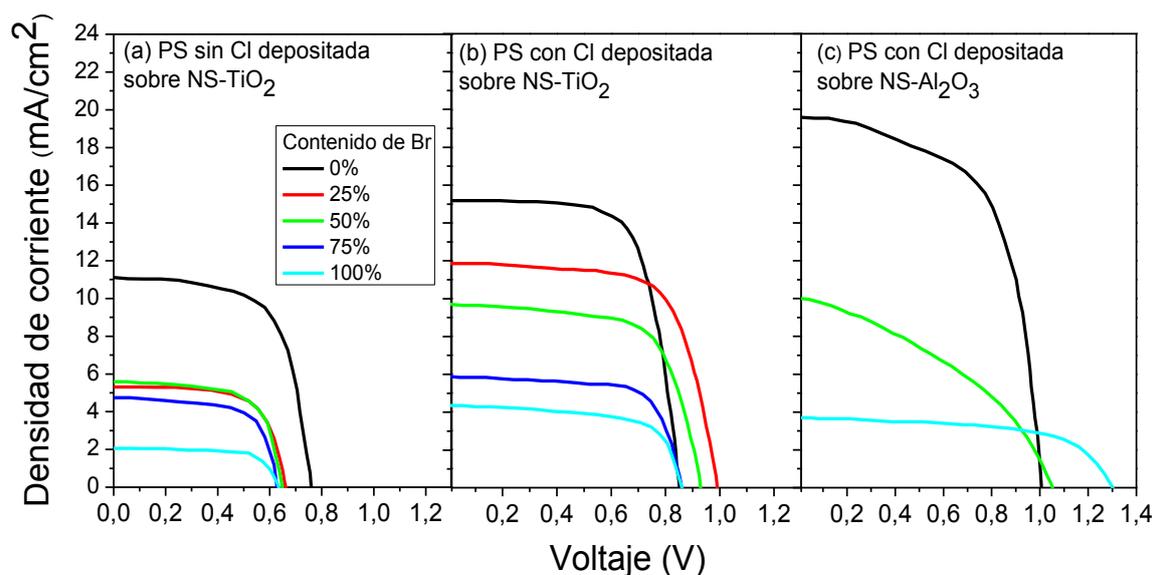


Figura 160. Curvas J-V promediadas obtenidas para los dispositivos cuyas perovskitas (a) $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{3-x})$, ($0 \leq x \leq 1$) y (b) $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3\text{Cl}_y$, ($0 \leq x \leq 1$) fueron depositadas sobre NS-TiO_2 , (c) y para la PS $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3\text{Cl}_y$, ($0 \leq x \leq 1$) depositada sobre $\text{NS-Al}_2\text{O}_3$; sometidas a condiciones de irradiancia solar AM 1.5 e intensidad de la luz de 100 mW/cm^2 .

Parámetros Fotovoltaicos (Tabla)

En la **Tabla 5** se muestran los parámetros fotovoltaicos tanto de la celda de mayor eficiencia como así también los valores promedios de dichos parámetros para una serie de n celdas ($2 < n < 10$) preparadas bajo las mismas condiciones, conteniendo diferentes proporciones Br/I y diferentes arquitecturas de celda. Dichos valores fueron extraídos de las curvas J-V, donde puede apreciarse una buena reproducibilidad de valores obtenidos.

Tabla 5. Parámetros fotovoltaicos extraídos de las curvas J-V para los dispositivos preparados con diferentes combinaciones de cloro, bromo e yodo, y diferentes arquitecturas de celda.

	[Br] %	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE %	
MAPbBr_xI_(3-x) sobre NS-TiO₂	0	11,7	0,833	0,668	6,5	
	n=8	11,22±0,64	0,824±0,02	0,652±0,01	6,1±0,4	
	25	5,87	0,716	0,680	2,86	
	n=4	5,55±0,30	0,719±0,020	0,670±0,012	2,7±0,2	
	50	5,96	0,711	0,686	2,9	
	n=10	5,74±0,18	0,704±0,025	0,683±0,063	2,8±0,1	
	75	5,70	0,718	0,685	2,80	
	n=5	5,09±0,35	0,688±0,023	0,695±0,070	2,44±0,2	
	100	2,90	0,701	0,685	1,39	
	n=10	2,30±0,07	0,702±0,022	0,697±0,011	1,12±0,2	
	MAPb(Br_xI_(1-x))_{3-y}Cl_y sobre NS-TiO₂	0	15,78	0,973	0,710	10,9
		n=10	15,20±0,42	0,926±0,052	0,701±0,012	9,9±0,9
25		12,97	1,089	0,684	9,1	
n=2		12,00±0,37	1,072±0,024	0,680±0,047	8,8±0,5	
50		10,01	1,046	0,696	8,7	
n=9		9,89±0,22	1,043±0,012	0,684±0,037	7,8±0,8	
75		6,64	0,966	0,709	4,5	
n=4		5,96±0,71	0,934±0,034	0,723±0,041	4,0±0,6	
100		4,65	0,947	0,653	2,9	
n=9		4,49±0,15	0,934±0,087	0,662±0,019	2,8±0,1	
MAPb(Br_xI_(1-x))_{3-y}Cl_y sobre NS-Al₂O₃		0	19,63	1,015	0,626	12,5
		n=5	19,45±0,29	1,011±0,004	0,614±0,01	12,1±0,4
	50	10,23	1,082	0,403	4,47	
	n=5	10,20±0,20	1,065±0,025	0,391±0,056	4,2±0,5	
	100	3,92	1,389	0,586	3,2	
	n=5	3,92±0,14	1,333±0,069	0,602±0,029	3,1±0,3	

5.2.2.3.- Eficiencia Cuántica Externa o Eficiencia en Fotocorriente

La Eficiencia Cuántica Externa o IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*, por sus siglas en inglés), como se mencionó previamente en la sección correspondiente a los fundamentos teóricos, es una medida del rendimiento en fotocorriente por fotón incidente a una dada longitud de onda. Para los dispositivos bajo estudio, como se muestra en la **Figura 161**, se observó que en todos los casos el comienzo de la fotoconversión se desplazó hacia menores longitudes de onda con el incremento de la proporción de bromo en la solución precursora de PS, independientemente de la arquitectura del dispositivo y de la solución precursora empleada para la deposición de la perovskita. Sin embargo, como puede apreciarse en tales espectros de fotocorriente, el rendimiento resultó ser menor para aquellos dispositivos en los cuales la perovskita fue depositada empleando la solución precursora sin cloro con respecto a su contraparte con cloro, independientemente de la proporción Br/I.

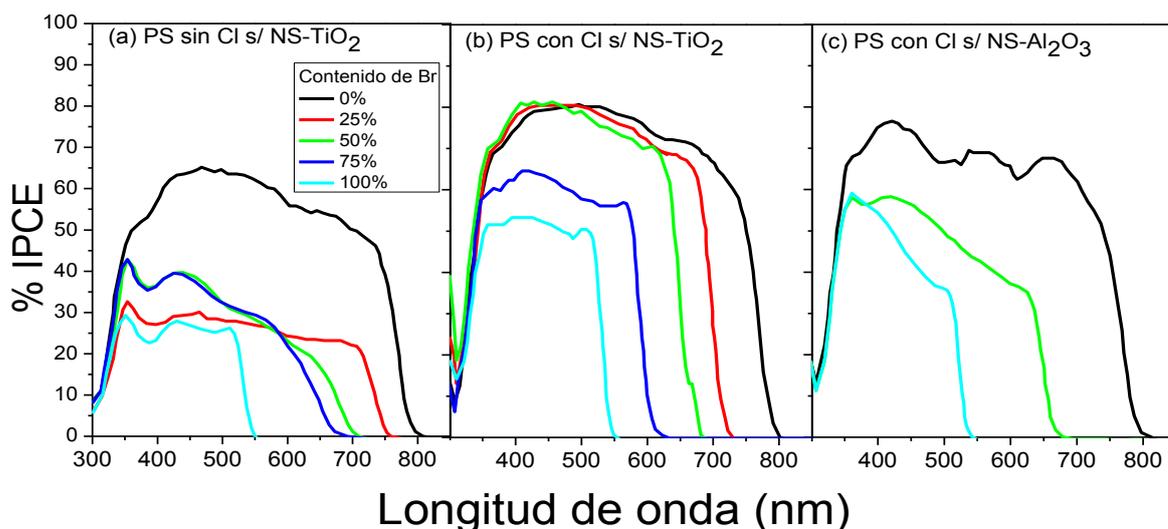


Figura 161. Espectros de Eficiencia Cuántica Externa (o IPCE) para los dispositivos cuyas perovskitas $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{3-x})$, ($0 \leq x \leq 1$) (a) y $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_{3-y}\text{Cl}_y$, ($0 \leq x \leq 1$) (b) fueron depositadas sobre NS-TiO_2 , y para la PS $\text{MAPb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_{3-y}\text{Cl}_y$, ($0 \leq x \leq 1$) depositada sobre $\text{NS-Al}_2\text{O}_3$.

Estos resultados se condicen con los espectros de absorción mostrados en la **Figura 159**, donde la longitud de onda a la cual el dispositivo comienza a exhibir fotocorriente se corresponde con la del corte de la banda de absorción. Además, la menor fotocorriente generada para los dispositivos en los cuales la perovskita fue depositada a partir de la solución precursora sin cloro puede atribuirse a la menor absorbancia que presentan tales películas con respecto a aquellas perovskitas cuya solución precursora contenía cloro.

5.2.2.4.- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

El origen del voltaje a circuito abierto (V_{oc}) en las celdas solares de perovskitas (PSSCs) aún no es claro y se encuentra bajo estudio. Sin embargo, en base a sistemas que ya han sido extensamente estudiados, tal como las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSCs), es sabido que la velocidad de recombinación (v_{rec}) ejerce una fuerte influencia sobre el valor del V_{oc} .²⁴⁹ En el caso de las PSSCs, esta dependencia aún no ha sido analizada en profundidad, por lo cual se llevó a cabo un análisis sistemático de la influencia de la velocidad de recombinación sobre el fotovoltaje en los dispositivos bajo estudio mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Esta técnica permite determinar, entre otros parámetros, la resistencia de recombinación de cargas, R_{rec} , la cual es inversamente proporcional a la velocidad de recombinación.

Como se expuso anteriormente en la sección correspondiente a los fundamentos teóricos, la espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica dependiente de la frecuencia del voltaje aplicado al sistema que permite separar los procesos electroquímicos que tienen lugar en un sistema a diferentes velocidades. En general, para una celda solar el patrón de impedancia en un diagrama de Nyquist exhibe dos rasgos característicos dependiendo del rango de frecuencias.^{249,303} A altas frecuencias, se observan los procesos electroquímicos en los contactos o en la interfaces entre el material fotoactivo y los contactos selectivos, mientras que a bajas frecuencias se observan las características relacionadas a los procesos de recombinación de cargas.^{259,304} Los resultados obtenidos de la medición de los espectros de impedancia fueron ajustados empleando un circuito equivalente reportado previamente en la literatura,¹²⁴ y sus elementos se representan en la **Figura 162**, donde R_s es una resistencia en serie que representa el contacto entre el sustrato FTO y los contactos metálicos, la cual se encuentra conectada en serie a dos circuitos RC, los cuales representan la impedancia debida a los contactos selectivos y/o la interface de dichos contactos con la capa de perovskita (Z_{sc}), y la impedancia en el seno de la película de perovskita (Z_{ps}).

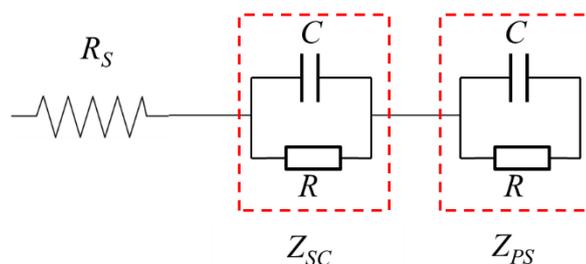


Figura 162. Elementos de circuito empleados.

Cada impedancia a su vez está constituida por una resistencia y un capacitor conectados en paralelo, representando los procesos de transferencias (recombinación) y acumulación de cargas respectivamente. Más específicamente, en la **Figura 163** se muestra una representación esquemática más detallada de los elementos de circuitos empleados para representar los mecanismos que tienen lugar en el dispositivo y realizar el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos para cada caso.

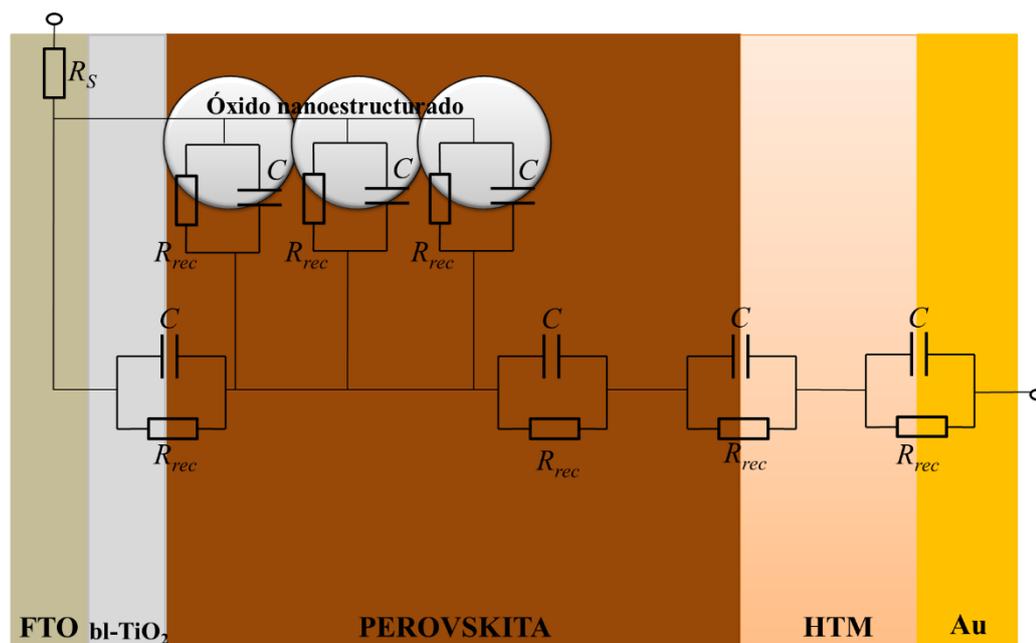


Figura 163. Representación esquemática general del circuito empleado para ajustar los datos obtenidos de las medidas de espectroscopia de impedancia.

A partir de las mediciones de impedancia a diferentes voltajes aplicados bajo 1 sun de iluminación, se obtuvieron las resistencias de recombinación realizando un ajuste de los datos obtenidos en base a diferentes circuitos equivalentes que contienen los elementos presentados anteriormente. En general, para todos los casos estudiados se observó como tendencia general, dos pendientes diferentes en cuanto al comportamiento de la R_{rec} con el voltaje aplicado, siendo dicha pendiente suave a bajos voltajes, pero abrupta a voltajes más elevados. Esta diferencia puede atribuirse a un cambio en el mecanismo de recombinación. Una hipótesis podría ser que a bajos potenciales aplicados se observa la recombinación de carga en la interface de la perovskita con la capa de TiO_2 y la del Spiro-OMeTAD, mientras que a potenciales aplicados elevados se estarían observando los procesos de recombinación en el seno del material fotoactivo, es decir, la perovskita. Sin embargo son necesarios estudios adicionales para aseverar esta hipótesis y determinar los procesos físicos exactos involucrados en el mecanismo de recombinación de cargas.

➤ Efecto del Br

Para la serie de dispositivos donde la perovskita fue depositada sobre NS-TiO₂ a partir de la solución precursora conteniendo diferentes proporciones Br/I y PbCl₂ como fuente de plomo, (**Figura 164**), se observó que el aumento en la proporción de bromo conlleva a un significativo aumento de la R_{rec} , por lo tanto a una disminución en la v_{rec} , beneficiando la performance del dispositivo. Esto se encuentra en clara correlación con los valores de V_{oc} obtenidos para este conjunto de dispositivos, (**Tabla 5**), donde para aquellos cuya cantidad de bromo era del 25% y 50%, el valor de V_{oc} fue mayor que para el que no lo contiene. Luego, para aquellos que contenían 75% y 100% de bromo, se observó que el V_{oc} disminuye, alcanzando un valor similar que el obtenido para 0% bromo, lo cual se atribuye a la disminución en J_{sc} , dado que ésta juega también un papel importante en el valor de V_{oc} , a pesar de que la R_{rec} sea mayor.

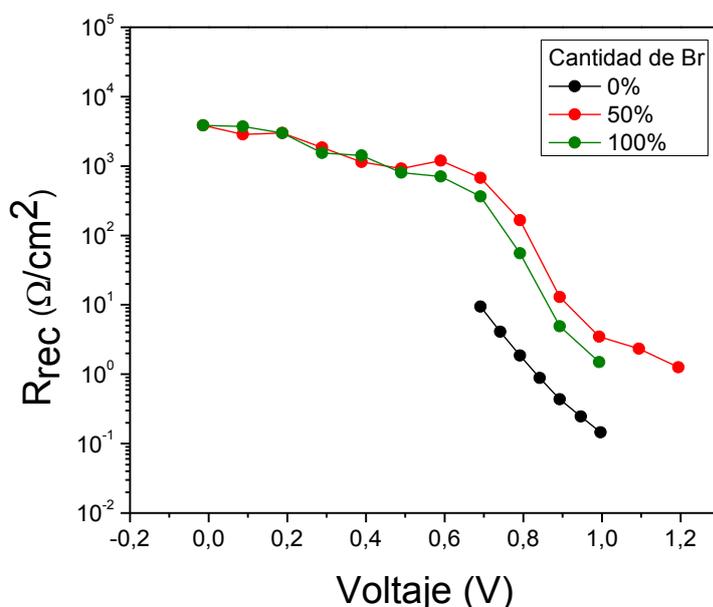


Figura 164. Resistencia de recombinación en función del voltaje aplicado para la serie de dispositivos de NS-TiO₂ cuya perovskita es MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, (0 ≤ x ≤ 1).

Cuando estas mismas perovskitas fueron depositadas sobre NS-Al₂O₃, se observó el mismo comportamiento en la R_{rec} con el incremento en la cantidad de bromo que para el primer caso (**Figura 165**), y se refleja en el comportamiento del V_{oc} , de hecho el dispositivo conteniendo 100% Br exhibió la R_{rec} más elevada, y alcanzó en valor más elevado de V_{oc} (=1.389 V). Por lo tanto, el agregado de bromo ejerce un efecto beneficioso sobre la velocidad de recombinación.

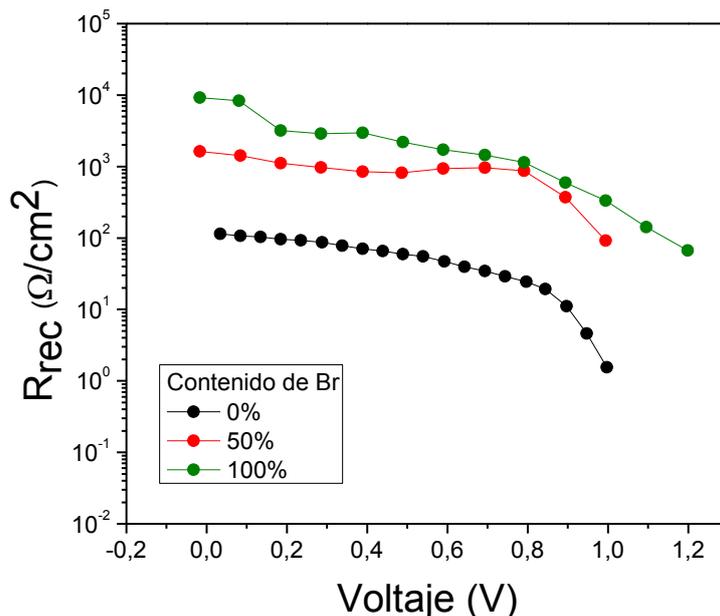


Figura 165. Resistencia de recombinación en función del voltaje aplicado para la serie de dispositivos de NS- Al₂O₃ cuya perovskita es MAPb(Br_xI_{1-x})_{3-y}Cl_y, (0 ≤ x ≤ 1).

➤ Efecto del óxido nanoestructurado empleado

Cuando se comparó la arquitectura de celda, para las perovskitas MAPbI_{3-y}Cl_y y MAPbBr_{3-y}Cl_y depositadas sobre NS-TiO₂ y NS-Al₂O₃, se observó que para los dispositivos en los que se empleó NS-Al₂O₃, la R_{rec} resultó ser mayor que para aquellos preparados utilizando NS-TiO₂. (Figura 166) Nuevamente este resultado obtenido se reflejó en el valor de V_{oc} de tales dispositivos, dado que para una misma perovskita, ya sea MAPbI_{3-y}Cl_y o MAPbBr_{3-y}Cl_y depositada en NS-Al₂O₃, se obtuvo un mayor V_{oc} en comparación con su contraparte de NS-TiO₂, como puede apreciarse en la **Tabla 5**.

Esta diferencia observada puede ser atribuida al hecho de que la inyección de electrones desde la perovskita hacia el TiO₂ es factible energéticamente, mientras que en Al₂O₃ no ocurre dicha inyección, dado que éste último es un aislante (con una valor de energía de band-gap comprendido entre 7 y 9 eV), cumpliendo por lo tanto sólo la función de “soporte” sobre el cual es depositado el material fotoactivo. Además, el transporte electrónico es mucho más rápido en la estructura cristalina de la Perovskita que a través del NS-TiO₂, tal como ha sido reportado por Snaith y col.⁷ En la **Figura 167** se representa esquemáticamente los procesos que ocurren luego de la absorción de luz y formación del par hueco-electrón para cada caso, el cual en el primer caso (**Figura 167-a**) se disocia, inyectándose el electrón en el NS-TiO₂ y viajando a través de éste hasta alcanzar el FTO y pasar al circuito externo, mientras que para el caso del dispositivo en el que se

emplea NS-Al₂O₃ (Figura 167-b), la banda de conducción de éste está por encima de la correspondiente para la perovskita, de modo que energéticamente la inyección en este caso no es posible, y por lo tanto, cuando el par hueco-electrón es dissociado, los portadores de carga viajan a través de la red cristalina de la perovskita hasta alcanzar los contactos selectivos y pasar al circuito externo.

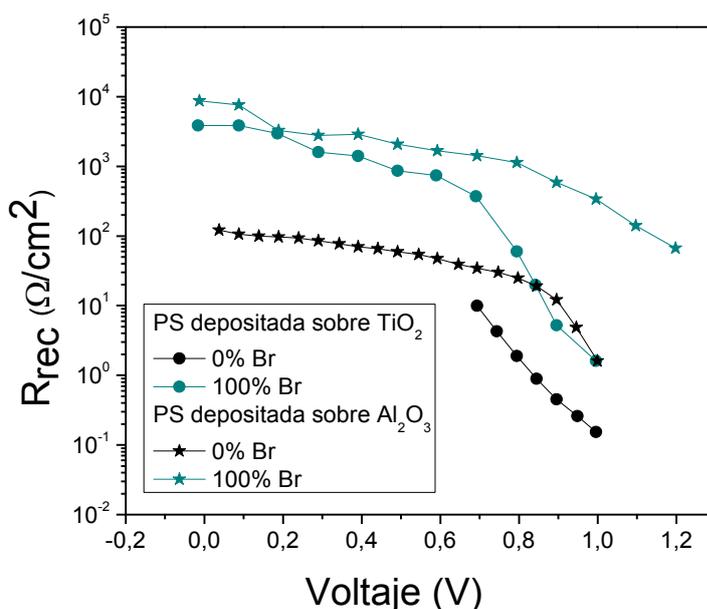


Figura 166. Resistencias de recombinación a diferentes voltajes aplicados para perovskitas con cloro depositadas sobre NS-TiO₂ y NS-Al₂O₃.

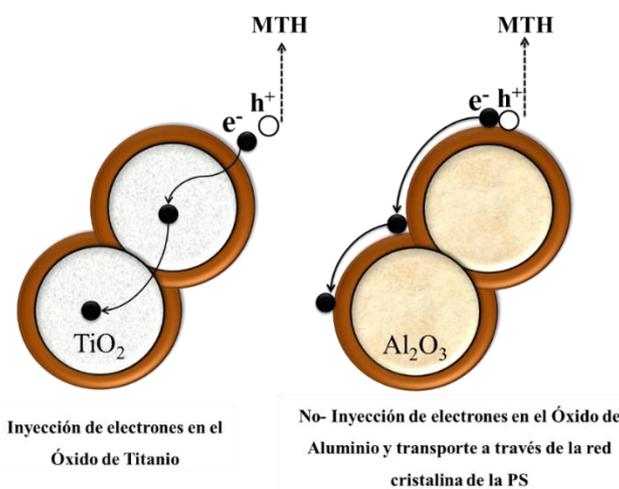


Figura 167. Representación ilustrativa de lo que sucede con los portadores de carga negativos en (a) óxido de titanio nanoestructurado (NS-TiO₂), y (b) en el óxido de aluminio nanoestructurado (NS-Al₂O₃).

El TiO_2 tiene una elevada densidad de estados de trampas electrónicas, de modo que cuando los electrones son inyectados desde la perovskita, éstos pueden ocupar dichos estados electrónicos dando lugar a la acumulación de cargas en la interface óxido-perovskita las cuales pueden recombinar con los huecos presentes en la perovskita, ocasionando la disminución del número de portadores de cargas en los cuasi-niveles de Fermi de la perovskita, y por lo tanto del V_{oc} , con respecto al dispositivo de NS- Al_2O_3 . En la **Figura 168** se muestra una representación esquemática de los procesos que tienen lugar durante la fotoconversión en un dispositivo empleando TiO_2 como material aceptor de electrones.

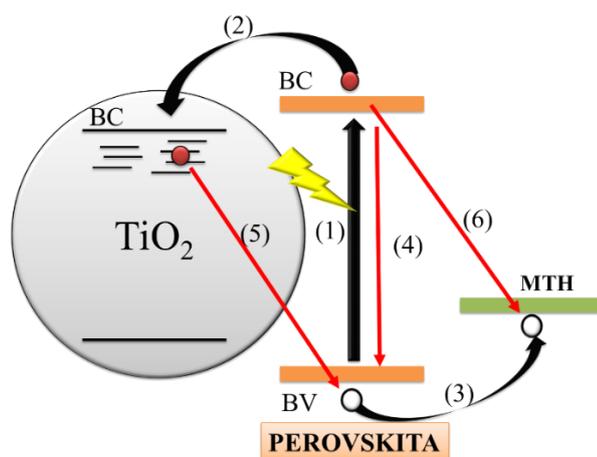


Figura 168. Representación esquemática mediante un diagrama de niveles energéticos relativos de los procesos de transporte y recombinación de cargas posteriormente a la absorción de luz en una celda solar de Perovskita empleando TiO_2 como aceptor de electrones. (1) Absorción de luz y separación de cargas. (2) y (3) Transferencia de los portadores de cargas hacia el TiO_2 y el MTH respectivamente. (4), (5) y (6) Recombinación de cargas en el seno de la perovskita, y en las interfaces con el TiO_2 y con el MTH respectivamente.

De modo que la presencia de la interfase NS- TiO_2 /PS electrónicamente activa podría incrementar la velocidad de recombinación con respecto a la interfase NS- Al_2O_3 /PS electrónicamente inerte, ejerciendo una influencia directa sobre el valor del V_{oc} . Sin embargo, estos óxidos nanoestructurados también podrían en principio inducir diferentes crecimientos de los cristales de perovskita, influyendo la morfología resultante en la performance del dispositivo. No obstante, un análisis más exhaustivo es necesario para identificar el origen de este efecto, con el fin de determinar si los estados superficiales del TiO_2 podrían inducir un nuevo mecanismo de recombinación, y determinar además la manera en que la naturaleza del óxido nanoestructurado, ya sea TiO_2 o Al_2O_3 , puede afectar el crecimiento de los cristales de perovskita.

➤ *Efecto del Cl*

Luego, se estudió el efecto del cloro sobre la R_{rec} , para perovskitas depositadas sobre NS- TiO_2 . En la **Figura 169** se muestran los resultados obtenidos para los valores de la R_{rec} obtenidos

a partir del análisis de los espectros de impedancia correspondientes. Si bien los resultados no son claros para aquellos dispositivos que contienen yodo, sí lo son para el caso de aquellos que sólo contienen bromo, donde se observó que los dispositivos cuya perovskita fue depositada a partir de la solución conteniendo PbCl_2 como fuente de plomo, exhiben una mayor R_{rec} y por lo tanto un incremento del V_{oc} de dicho dispositivo con respecto a su contraparte sin cloro (**Tabla 5**).

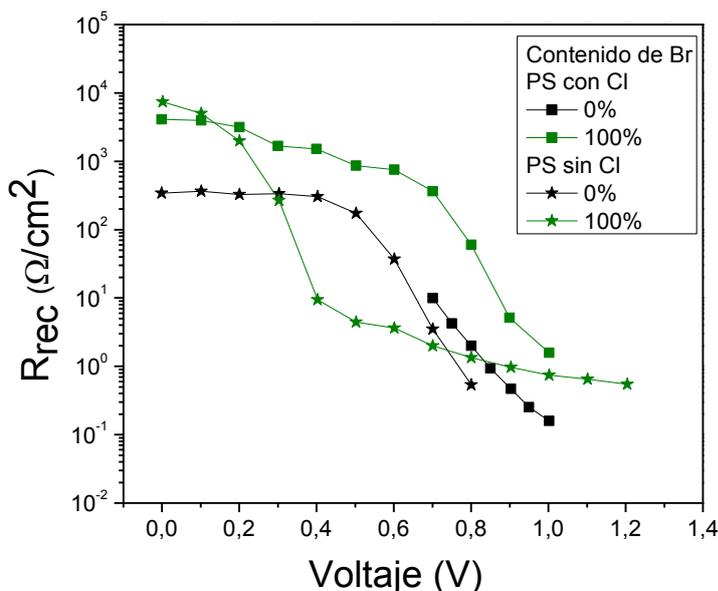


Figura 169. Resistencia de recombinación en función del voltaje aplicado para la serie de dispositivos de perovskitas con y sin cloro depositadas sobre NS- TiO_2 .

Si bien el efecto del cloro aún no ha sido completamente develado, posiblemente influya en el proceso de cristalización, y por lo tanto en la morfología de la película. Además, cuando se realizaron estudios sobre dichos cristales, estos revelaron que el cloro se encuentra en cantidades nulas o prácticamente despreciables.³⁰⁵ Zhao y col. realizaron un análisis detallado de dicho proceso, el cual demostró que previamente a la formación de la perovskita MAPbI_3 se forma una fase conteniendo tanto Cl como I $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, la cual posteriormente es transformada en la perovskita pura debido a la evaporación de MACl . Una posible hipótesis es que la presencia de los iones cloruro y el exceso de metilamonio en comparación a los cationes de plomo en la solución disminuye la velocidad de cristalización, dando lugar a la formación de dominios cristalinos continuos y más grandes, con alto grado de recubrimiento.³⁰⁶

5.2.2.5.- Estudio de la Influencia de los Halógenos en la Estabilidad del Dispositivo

En este estudio se monitoreó la estabilidad de los dispositivos en función de la composición de halogenuros para dispositivos preparados sobre NS- TiO_2 , sobre el cual se depositaron los

halogenuros de plomo-metilamonio conteniendo diferentes proporciones Br /I, con y sin cloro ($\text{MAPb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_{3-y}\text{Cl}_y$ y $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$), como se muestra en la **Figura 170**.

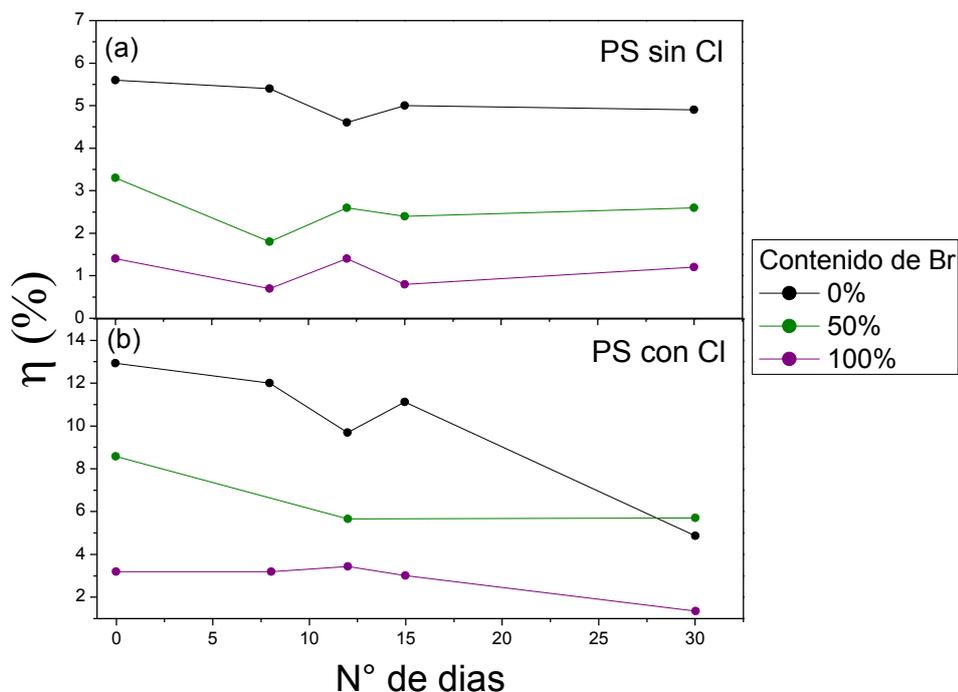


Figura 170. Variación de la Eficiencia de Fotoconversión en el tiempo de dispositivos con perovskitas conteniendo diferentes proporciones Br/I, con y sin Cloro, depositada sobre NS-TiO₂.

La estudio de la evolución temporal de la eficiencia de los dispositivos se realizó durante un lapso de tiempo de 30 días, los cuales durante dicho período fueron almacenados en aire, y sólo sometidos a iluminación durante la medición. En la **Figura 170** se muestran los resultados obtenidos, donde se observó que la degradación del dispositivo es más rápida cuando la PS contiene cloro en comparación con su contraparte sin cloro, mientras que la presencia de bromo mejora su estabilidad, siendo este hecho más notorio en las celdas cuya PS contiene cloro. El efecto estabilizador del bromo puede ser atribuido al hecho de que la inserción de éste en la estructura cristalina de la PS conduce a la formación de una estructura más compacta y estable, como ya fue previamente reportado por Seok y col.⁹⁷

5.2.3.- CONCLUSIONES

En base a los diferentes estudios llevados a cabo se observó que mediante modificaciones en la proporción de los halógenos Br/I en la solución precursora de la perovskita, no sólo es posible variar la energía de band-gap del material foto-electroactivo, sino también su estabilidad,

independientemente de la solución precursora empleada. No obstante, cuando se utilizó PbCl_2 como fuente de plomo, las películas de perovskita exhibieron un incremento en la absorción de luz, y por lo tanto la eficiencia del dispositivo, con respecto a aquellas que fueron sintetizadas utilizando PbI_2 . Por otra parte, en base a los estudios de impedancia realizados sobre dichos dispositivos, se observó que la R_{rec} es mayor a medida que se incrementa la proporción Br/I, siendo este efecto más pronunciado cuando se emplea NS- Al_2O_3 y la solución precursora contiene PbCl_2 . Una clara correlación fue observada entre la R_{rec} y el V_{oc} en todos los casos, donde un incremento en la primera se traduce en un mayor V_{oc} , de manera que una mejora en la performance de la celda es causada por la inhibición de los mecanismos de recombinación. Sin embargo, los mecanismos físicos exactos que rigen dichos cambios en los procesos de recombinación entre los diferentes dispositivos bajo análisis, no son conocidos y son necesarios estudios más completos y exhaustivos.

De hecho, en este trabajo de tesis se informa la construcción y caracterización por primera vez de un dispositivo que contenía en forma simultánea los tres haluros, cloro, bromo e yodo mediante un proceso simple en solución en un solo paso.

5.2.4.- PSSCs. UTILIZACIÓN DE UN ELECTROPOLÍMERO DE C_{60} COMO TRANSPORTADOR DE ELECTRONES.

Con respecto a la arquitectura de los dispositivos fotovoltaicos basados en perovskitas, si bien es posible encontrar una gran variedad reportada en la literatura, básicamente se pueden distinguir dos arquitecturas generales,^{25,248,307} donde en una de ellas el material fotoactivo es depositado sobre un material nanoestructurado tal como NS-TiO₂, NS-Al₂O₃, NS-ZnO; y en la otra, denominada comúnmente configuración plana, la perovskita se encuentra intercalada entre dos materiales selectivos de portadores de cargas.^{140,308} Más específicamente, de los contactos selectivos a electrones utilizados en este tipo de tecnologías, el TiO₂ es el aceptor electrónico ampliamente utilizado, debido al alineamiento favorable entre los niveles energéticos de dicho material con el de la perovskita.¹⁴⁷ Sin embargo, su utilización exhibe varias desventajas entre las cuales se pueden mencionar su baja movilidad electrónica y su elevada densidad de trampas electrónicas, como así también su efecto fotocatalítico,³⁰⁹ lo cual ejerce un efecto negativo sobre la estabilidad y la eficiencia de tales dispositivos fotovoltaicos.¹⁶⁹ Además, se requieren elevadas temperaturas para su procesamiento para mejorar las propiedades de transporte de cargas, lo cual imposibilita su utilización en dispositivos flexibles.¹³⁵ Es por ello que se buscan alternativas a dicho material que puedan ser procesados a bajas temperaturas, como así también que no afecten la estabilidad y el funcionamiento del dispositivo. En este sentido, una gran variedad de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos han sido reportados.¹⁴⁷ Más específicamente, haciendo hincapié en los materiales orgánicos, los fullerenos y sus derivados, son los compuestos ampliamente utilizados en reemplazo al dióxido de titanio en PSSCs.^{147,151,153,178,310} Estos materiales se encuentran entre los candidatos ideales debido a su baja temperatura de procesamiento como así también el adecuado alineamiento de los niveles energéticos con la perovskita, y sus excelentes propiedades como aceptor y transportador electrónico.^{139,310} Si bien el empleo de C_{60} y sus derivados fue utilizado como material aceptor de electrones en dispositivos de arquitectura plana, ya sea tanto en configuración regular como invertida, para la primera se observó que debido a la solubilidad de dicho material en los solventes utilizados durante la deposición de la capa de perovskita y del aceptor de huecos, ocurre una pérdida de material ocasionando una disminución en la eficiencia del dispositivo.³¹¹ Por ello, otras estrategias de generación de materiales más robustos y resistentes conteniendo fullereno fueron reportadas.^{153,312}

En este sentido, en esta última parte del trabajo de tesis fue posible ensamblar los conocimientos adquiridos en cuanto a la electropolimerización y a las celdas solares basadas en

perovskitas mediante la generación electroquímica de una película polimérica conteniendo unidades de C_{60} la cual se utilizó como material transportador de electrones en un dispositivo de perovskita de arquitectura plana con configuración regular.

5.2.5.- RESULTADOS

5.2.5.1.- Caracterización Electroquímica de EDOT- C_{60} y Electrogeneración de PEDOT- C_{60}

Como se muestra en la **Figura 171**, en el primer barrido de voltametría cíclica de **EDOT- C_{60}** en una solución de DCE conteniendo $TBAPF_6$ como electrolito soporte, se observó a potenciales anódicos un proceso de oxidación irreversible, el cual se atribuye a la formación del catión radical del etilendioxitiofeno.^{208,207} Por el contrario, a potenciales catódicos se observaron dos procesos de reducción reversibles, los cuales se asignan a la formación del anión radical y al dianión de la unidad de C_{60} .^{313,314} Estos resultados concuerdan con aquellos previamente reportados en la literatura para estructuras similares.³¹⁵

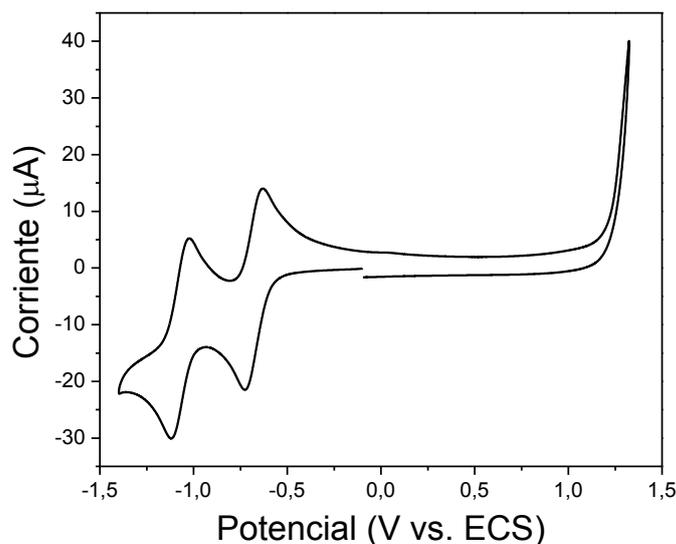


Figura 171. Primer barrido de voltametría cíclica a potenciales anódicos y catódicos de **PEDOT- C_{60}** en solución de DCE conteniendo $TBAPF_6$ como electrolito soporte, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en el rango de potenciales comprendido entre -1.80 y 1.35 V vs. ECS.

Cuando el electrodo fue ciclado en el rango de potenciales comprendido entre -0.5 y 1.35 V (vs. ECS), se observó un incremento en las corrientes de óxido-reducción, (**Figura 172**) lo cual indica la formación de una película electroactiva adsorbida sobre la superficie del electrodo. De hecho este es el comportamiento típico de moléculas conteniendo unidades de **EDOT**, donde el acoplamiento de los cationes radicales formados a potenciales anódicos, con la pérdida de protones,

conduce a la formación de una estructura polimérica sobre la superficie del electrodo. Para verificar la formación de ésta, se removió el electrodo de la solución de trabajo, se enjuagó con DCE y se transfirió a una celda electroquímica conteniendo solución de electrolito soporte en DCE y se evaluó su respuesta electroquímica. En la **Figura 173** se muestran los voltagramas cíclicos obtenidos para la película a diferentes velocidades de barrido. En ella puede observarse un pico anódico a 1.2 V, mientras que a potenciales catódicos se observa un pico agudo a -0.46 V y otros dos a -0.71 y -1.18 V, los cuales tienen forma de campana bien definida. Los picos catódicos a -0.71 y -1.18 V son asignados a la primera y segunda reducción de la unidad de C_{60} , mientras que el pico anódico se atribuye a la oxidación del **PEDOT**. Por lo tanto, esto permite confirmar que las unidades de C_{60} están presentes en la película luego del proceso de electropolimerización, y retienen sus propiedades electroquímicas. Además, los valores de las corrientes de pico fueron proporcionales a la velocidad de barrido, lo cual confirma la formación de un producto electroquímicamente activo adsorbido sobre la superficie del electrodo.

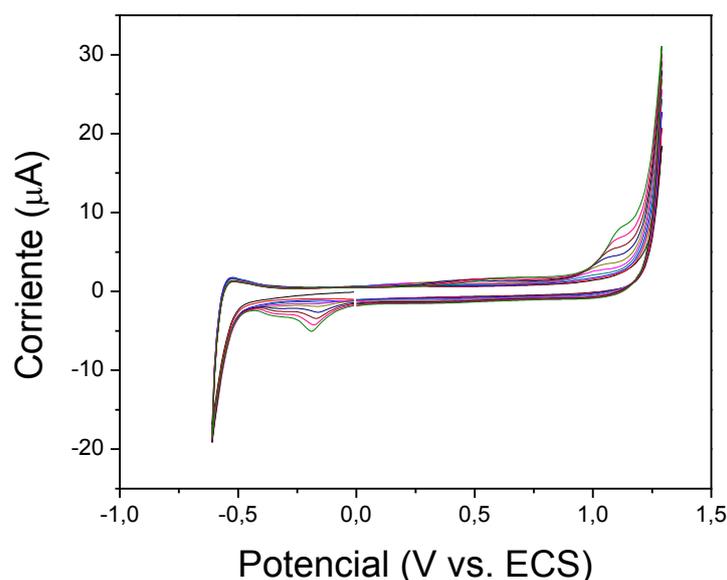


Figura 172. Diez ciclos de voltametría cíclica de **PEDOT-C₆₀** en solución de DCE conteniendo TBAPF₆ como electrolito soporte, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en el rango de potenciales comprendido entre -0.50 y 1.35 V vs. ECS.

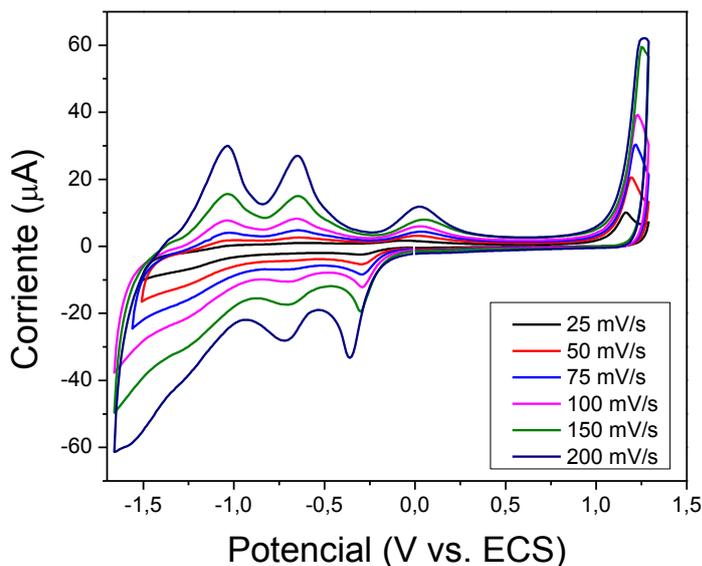


Figura 173. Respuesta electroquímica de la película de *PEDOT-C₆₀* en solución de TBAPF₆ en DCE a diferentes velocidades de barrido (25, 50, 75, 100, 150, 200 mV/s).

En la **Tabla 6** se detallan los valores de los potenciales a los cuales ocurren los procesos redox tanto del monómero como de la película polimérica extraídos de los voltogramas mostrados.

Tabla 6. Propiedades electroquímicas del monómero y el polímero de *PEDOT-C₆₀*.

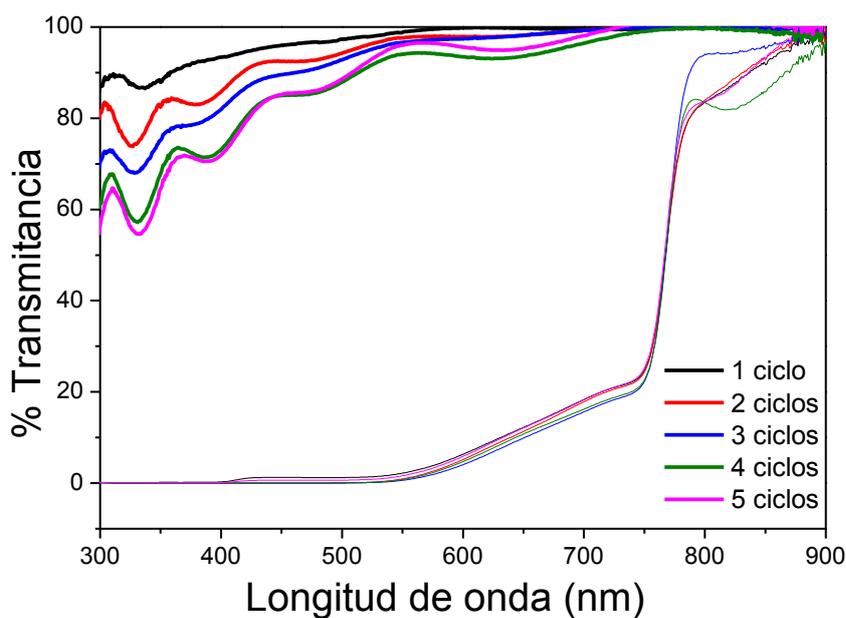
<i>Potenciales (V vs. ECS)</i>				
<i>Monómero</i>	-0,68 <i>Reversible</i>	-1,07 <i>Reversible</i>	1,30 <i>Irreversible</i>	
<i>Película polimérica</i>	-0,68	-1,12	1,25	0,30

Por otra parte, empleando los potenciales redox de oxidación y reducción de la película, es posible estimar la energía de los niveles HOMO y LUMO, los cuales resultaron ser de -5,98 y -4,09 eV respectivamente.

5.2.5.2.- Espectroscopía de Absorción UV-Visible de las películas

En la **Figura 174** se muestran los espectros de transmitancia para las películas de *PEDOT-C₆₀* depositadas sobre un vidrio FTO mediante voltametría cíclica, y de la perovskita depositada sobre cada una de las películas. Los espectros obtenidos para las películas poliméricas solas (trazo grueso), éstos presentan bandas de absorción a 330, 390, 470, y 630 nm, las cuales se asignan a transiciones electrónicas debido a la presencia de agregados de *C₆₀* en la película, tal como fue

reportado previamente para películas de C_{60} depositadas mediante evaporación a ultra-alto vacío.³¹⁶ Además, la transmitancia de dichas bandas disminuye con el aumento en el número de ciclos de voltametría cíclica, lo cual indica que el espesor de la película se incrementa con cada nuevo ciclo. Esto puede apreciarse en la fotografía de la **Figura 174-b** donde a simple vista se observa que a medida que se incrementó el número de ciclos, la coloración que exhibían las películas fue más intenso.



(a)



(b)

Figura 174. (a) Espectros de transmitancia de las películas de $PEDOT-C_{60}$ electropolimerizadas sobre electrodos FTO (trazo grueso), y (b) de las películas de perovskita depositadas sobre $PEDOT-C_{60}$ (trazo fino). (b) Fotografía de las películas de $PEDOT-C_{60}$ obtenidas mediante la aplicación de diferentes ciclos de voltametría cíclica.

Por lo tanto, teniendo en cuenta la información electroquímica y espectroscópica se propuso una estructura polimérica en donde las unidades de C_{60} se encuentran unidas a una cadena principal de $PEDOT$, como se muestra en la **Figura 175**.

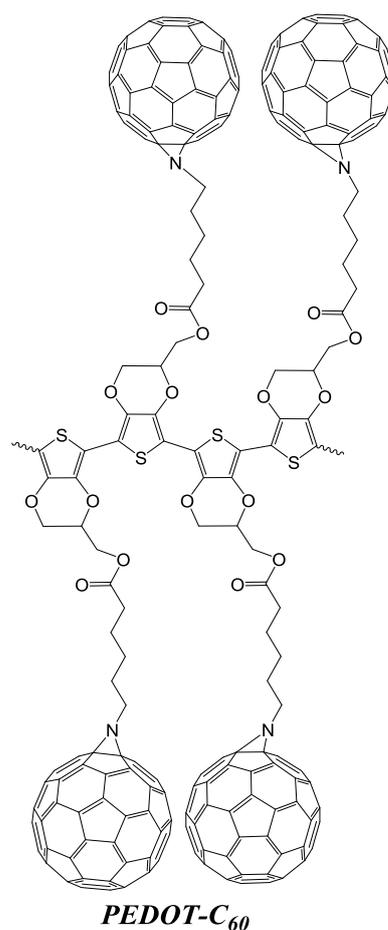


Figura 175. Estructura propuesta para el polímero de *PEDOT-C₆₀*.

Cuando se depositó la perovskita sobre las películas poliméricas de *PEDOT-C₆₀* y se midió su espectro de transmitancia, se observó una banda de absorción extensa que se sitúa entre 300 y 800 nm aproximadamente, con una longitud de onda de corte de banda de 792 nm (1,56 eV), la cual es típica de la perovskita CH₃NH₃PbI₃.

El correcto alineamiento entre la banda de conducción de la perovskita con el nivel LUMO del electropolímero posibilita la transferencia electrónica desde el material fotoactivo hacia el *PEDOT-C₆₀*. En la **Figura 176** se muestra un diagrama de niveles energéticos con sus correspondientes valores.

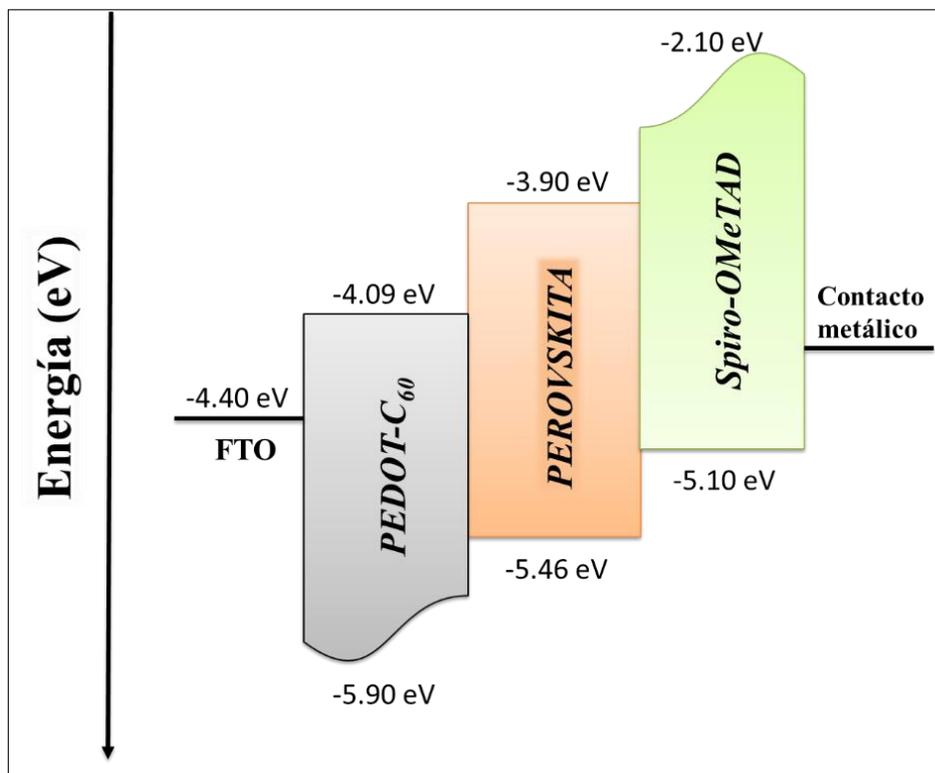


Figura 176. Diagrama de energía para el dispositivo *FTO/PEDOT-C₆₀/Perovskita/Spiro-OMeTAD*.

5.2.5.3.- Caracterización Microscópica

En la **Figura 177-a** se muestra una imagen transversal de un dispositivo completo obtenida mediante microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés). En ella puede observarse que la capa de *PEDOT-C₆₀* es muy delgada, con un espesor aproximado de 10-20 nm. Con respecto a las demás capas, se observó que el espesor de la perovskita es de aproximadamente 300 nm mientras que la del transportador de huecos, Spiro-OMeTAD, es de 300 nm y la correspondiente al contacto de oro de 60 nm.

Para obtener información topográfica de las películas poliméricas electrosintetizadas se realizó un análisis mediante microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), donde puede verse (**Figura 177-b**) que la superficie está libre de huecos y es homogénea. Cuando se compara dicha imagen con la correspondiente a la de un vidrio FTO (**Figura 177-c**) se observó que el crecimiento de la película sigue la topografía de la capa de FTO.

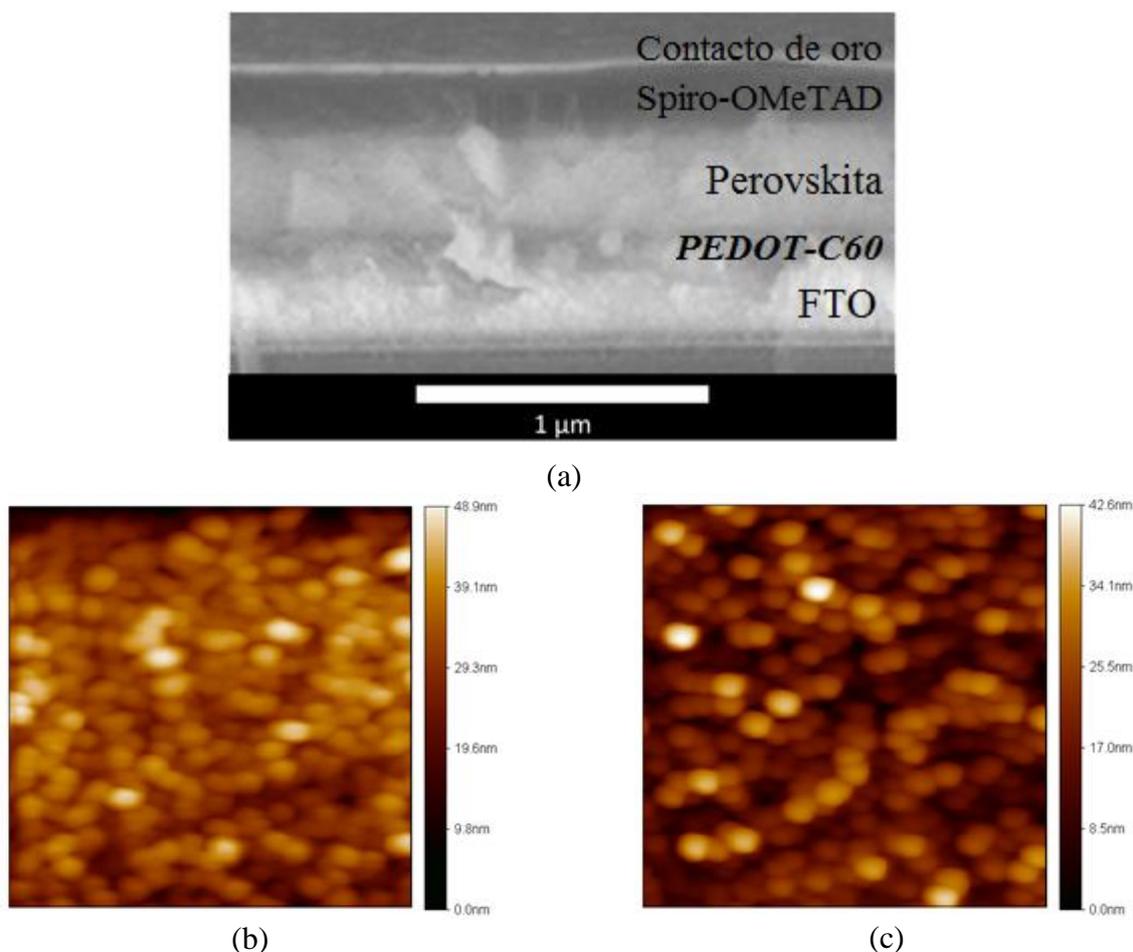


Figura 177. (a) Imagen SEM de la sección transversal de un dispositivo *FTO / PEDOT-C₆₀ / Perovskita / Spiro-OMeTAD / Au*. (b) Imagen AFM de la película de *PEDOT-C₆₀* depositada sobre FTO, y (c) imagen AFM de la superficie de FTO.

Con respecto a la rugosidad de la película, se observó que ésta es muy baja (RMS = 3-5 nm) y similar a la que presentan las películas de *PEDOT:PSS*, la cual es también determinada por la rugosidad del FTO.

5.2.5.4.- Efecto de la luz en el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico: “Light Soaking”

Se denomina “light soaking” al fenómeno por el cual un dispositivo de fotoconversión incrementa su performance fotovoltaica mientras se encuentra en condiciones operativas, es decir, bajo iluminación. En la **Figura 178** se muestran las curvas J-V medidas a diferentes tiempos de iluminación para una celda solar en la cual la capa de *PEDOT-C₆₀* fue obtenida mediante un ciclo de voltametría cíclica. Puede observarse que a medida que transcurre el tiempo de iluminación, el funcionamiento del dispositivo mejora, con un incremento notable del Fill Factor y del voltaje a circuito abierto principalmente, lo cual se traduce en un aumento de la eficiencia de fotoconversión.

En la **Tabla 7** se muestran los valores de los parámetros fotovoltaicos extraídos de las curvas J-V al comienzo del experimento y al momento en que se alcanzó la saturación.

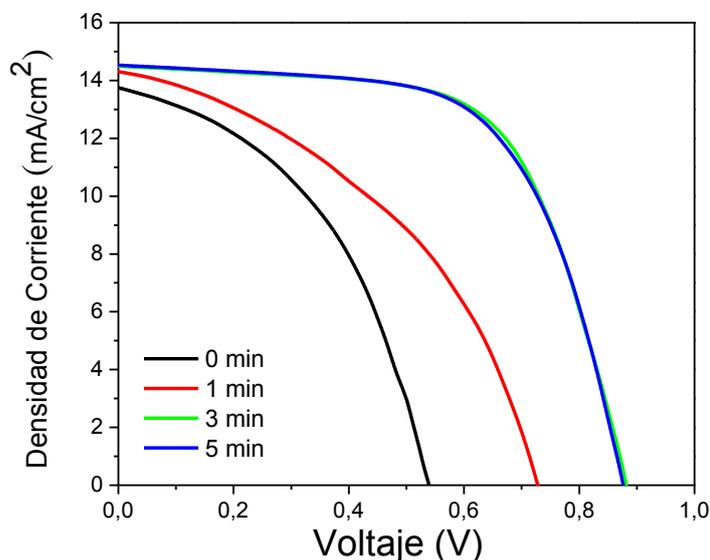


Figura 178. Curvas J-V bajo iluminación constante de 1 sun durante 0, 1, 3 y 5 minutos del dispositivo *FTO/PEDOT-C₆₀/Perovskita/Spyro-OMeTAD/Au* donde la capa de *PEDOT-C₆₀* fue crecida con un ciclo de voltametría cíclica.

Tabla 7. Valores de los parámetros fotovoltaicos a 0 y 5 minutos de iluminación del dispositivo.

<i>Tiempo de iluminación</i>	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	η (%)
<i>0 minutos</i>	13,73	554	43,5	3,3
<i>5 minutos</i>	14,54	875	62,7	8,0

Estos resultados demuestran que la exposición a la luz mejora la performance del dispositivo, alcanzando la saturación luego de 5 minutos de iluminación. Si bien este efecto ya se observó en otros dispositivos y se atribuyó a diferentes causas, éstas no podrían explicar los resultados obtenidos en este caso debido a que es la primera vez que se utiliza como transportador electrónico un material polimérico generado electroquímicamente. Por ejemplo, Shao y col. reportaron el empleo de un derivado de fullereno con una elevada constante dieléctrica la cual suprime tanto la recombinación en la interface *C₆₀/Perovskita* como el efecto de “light soaking”.³¹⁷ Por otra parte, Zhao y col. propusieron que las cargas fotogeneradas neutralizan a las cargas localizadas en la interface del electrodo, incrementando el V_{oc} y el FF .¹⁴⁶ En ambos estudios reportados, la configuración del dispositivo es “*p-i-n*”, donde la capa de *C₆₀* fue depositada mediante spin coating sobre la película de perovskita. También se observó este fenómeno en

dispositivos conteniendo TiO_2 como material transportador de electrones, donde las trampas superficiales de dicho material son la principal causa de “light soaking”,³¹⁷ sin embargo en el sistema estudiado en este caso no se utilizó TiO_2 , (ya sea compacto o nanoestructurado). Una explicación al fenómeno observado podría atribuirse a la penetración de iones I^- en la capa orgánica, incrementándose de este modo su conductividad, con la consecuente reducción de su resistencia al transporte de cargas. Esta explicación se encuentra en concordancia con el hecho de que los iones I^- de la perovskita migran hacia los contactos bajo el efecto de la luz y de potenciales aplicados.

171,318,319

5.2.5.5.- Parámetros Fotovoltaicos y evolución temporal de los dispositivos

En la **Figura 179** se muestra la influencia del espesor (diferentes números de ciclos de polimerización) en los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos y en la estabilidad de éstos. Con excepción del dispositivo cuya película de *PEDOT-C₆₀* fue crecida mediante 5 ciclos de voltametría cíclica, el cual presenta un incremento en la eficiencia de fotoconversión luego de 3 días, y una pequeña disminución luego de 13 días (pero aún mayor que el primer día), los dispositivos restantes exhiben un incremento continuo en su eficiencia con el transcurso de los días.

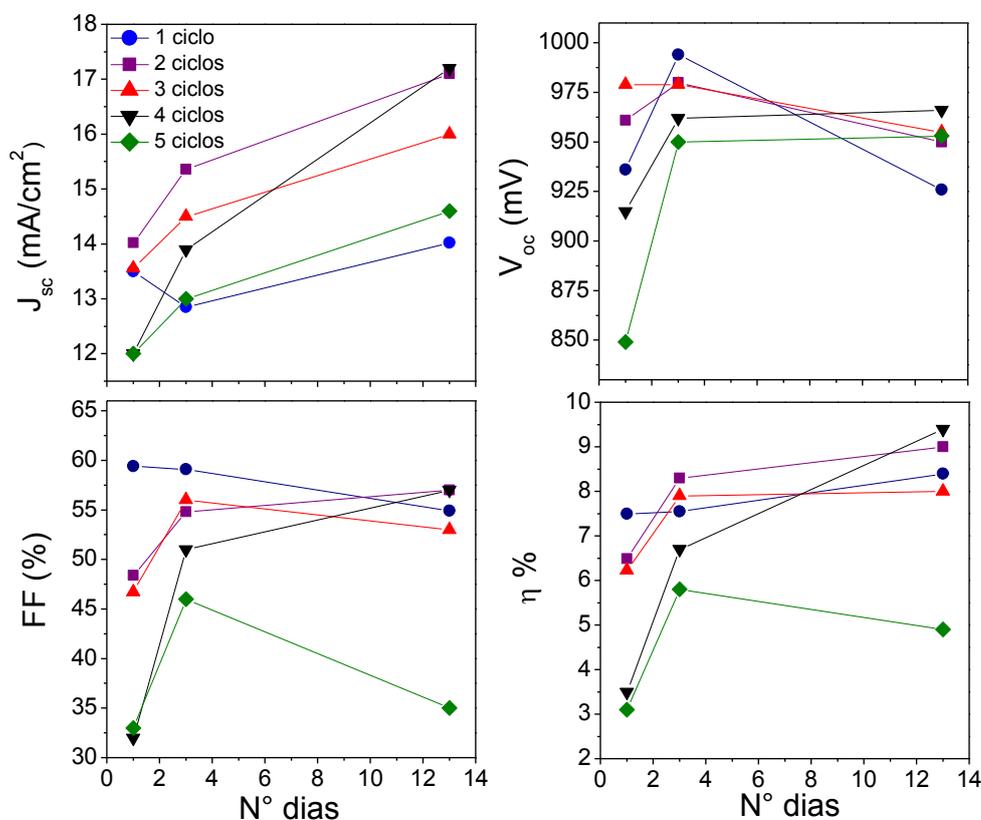


Figura 179. Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos promediados de cinco dispositivos, cuya capa de *PEDOT-C₆₀* fue obtenida mediante uno, dos, tres, cuatro y 5 ciclos de voltametría cíclica.

Este incremento en el %PCE para los dispositivos con dos, tres y cuatro ciclos de polimerización de *PEDOT-C₆₀* se debe principalmente a un incremento en los valores de *FF* y *J_{sc}*, mientras que el *V_{oc}* sólo varía ligeramente con el paso del tiempo. Para el caso del dispositivo cuya capa de *PEDOT-C₆₀* fue crecida mediante 5 ciclos de voltametría cíclica, la disminución en el %PCE se debió principalmente a una disminución en el *FF*. En general, aunque no existe una tendencia marcada que permita explicar el incremento en el %PCE, estos resultados demuestran que *PEDOT-C₆₀* funciona eficientemente como material transportador electrónico y los dispositivos demostraron ser estables aún luego de 13 días.

Con la finalidad de demostrar la eficacia de la película de *PEDOT-C₆₀* como material transportador de electrones se fabricaron también dispositivos sin dicho material. Las curvas J-V se muestran en la **Figura 180**, en donde puede verse que independientemente del espesor de la capa de *PEDOT-C₆₀*, todos los dispositivos con dicho material transportador de electrones exhiben mejor performance que su contraparte sin *PEDOT-C₆₀*

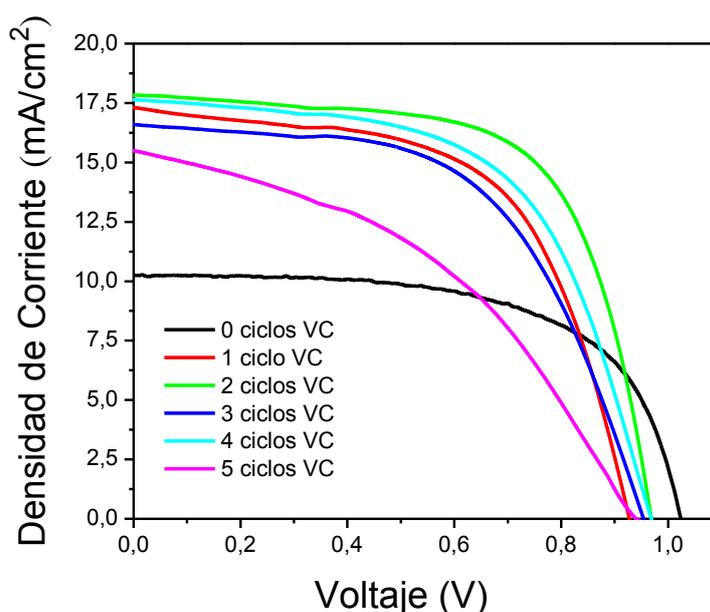


Figura 180. Curvas J-V para los mejores dispositivos con *PEDOT-C₆₀* obtenido mediante diferentes ciclos de voltametría cíclica, y sin dicha capa (trazo negro) medidas bajo 1 sun de iluminación luego de 13 días de su fabricación.

En la **Tabla 8** se muestran los valores correspondientes a la eficiencia de fotoconversión de los mejores dispositivos. En ella puede apreciarse que los dispositivos conteniendo *PEDOT-C₆₀* exhiben mayor %PCE que su contraparte sin dicho material. Sin embargo, tales dispositivos conteniendo *PEDOT-C₆₀* no han sido completamente optimizados.

Tabla 8. Eficiencia de fotoconversión de los dispositivos con diferentes espesores de la capa de *PEDOT-C₆₀*

<i>N° ciclos VC</i>	0	1	2	3	4	5
<i>% η</i>	6,5	9,5	11,0	9,0	10,0	6,1

5.2.6.- CONCLUSIONES

Durante esta última parte del trabajo de tesis fue posible la generación electroquímica de una serie de películas poliméricas de *PEDOT-C₆₀* de diferentes espesores sobre electrodos FTO, las que posteriormente fueron utilizadas como material transportador de electrones en celdas solares de Perovskitas en reemplazo del TiO₂. El electropolímero conteniendo las unidades de fullereno fue obtenido de manera simple mediante la metodología electroquímica en un único paso, evitando el empleo de elevadas temperaturas. Además, tales películas no resultaron ser afectadas durante la deposición de las capas posteriores, ya que se no se disuelven en los solventes utilizados. Por otra parte, los dispositivos fabricados con dicho electropolímero exhibieron “*light soaking*” estabilizándose luego de 5 minutos de iluminación constante. Este fenómeno ha sido observado también para otros dispositivos basados en perovskitas y aún sus causas no se encuentran completamente establecidas. No obstante, en este caso, ya que los materiales transportadores de huecos y los métodos de deposición implicados son diferentes, no es posible aseverar que las causas sean las mismas. Estos dispositivos además exhibieron mejor performance que su contraparte sin el electropolímero en cuestión, lo cual indica que dicho material funciona eficientemente como aceptor y transportador de electrones.

Capítulo VI. CONCLUSIONES GENERALES

Durante el desarrollo del trabajo de tesis doctoral se cumplió con los objetivos planteados, ya que fue posible la generación de los diferentes sistemas propuestos constituidos por polímeros orgánicos generados electroquímicamente. Además, tales sistemas dieron lugar a estados de separación de cargas al ser iluminados, lo cual refleja su potencial aplicación en dispositivos orgánicos de fotoconversión.

Más específicamente, los diferentes polímeros de porfirina electrosintetizados demostraron ser capaces de generar fotovoltaje, no obstante, la dirección en la cual se separaban los portadores de cargas dependía de la presencia de Zn(II) como metal central en el macrociclo. Cuando se estudió la influencia de un aceptor de huecos, tal como el *PEDOT*, se observó que, para todas las películas poliméricas de porfirina, la dirección en la cual se separaban los portadores de cargas luego de la fotoexcitación era la misma, independientemente de la presencia del Zn(II). Por lo tanto, el *PEDOT* actuó como aceptor de huecos y la porfirina como aceptor de electrones. Por otra parte, cuando se estudió el efecto de un aceptor de electrones fuerte, tal como lo es el *C₆₀*, la dirección de separación de cargas resultó ser opuesta al caso anterior, es decir, las películas de porfirinas luego de la fotoexcitación actuaron como transportadores de huecos. Por lo tanto, estos resultados nos demuestran la potencial aplicación de tales materiales basados en porfirinas en dispositivos de fotoconversión, dado que tales películas generan fotovoltaje y además pueden actuar tanto como donador o como aceptor de electrones. Asimismo, cuando se estudió un arreglo de bicapa constituido por el polímero correspondiente a la porfirina metalizada y su homóloga base libre depositadas sobre un electrodo ITO electroquímicamente, en ambos casos se observó que tales arreglos daban lugar a la generación de fotovoltaje. Sin embargo el orden en el cual se depositaban las capas de porfirinas resultó ser crucial para una eficiente generación de estados de separación de cargas. Luego, cuando se analizó un polímero tipo “cable-doble” electrosintetizado a partir de la utilización de una diada *Porfirina-C₆₀* como precursor monomérico, se observó que la magnitud de fotovoltaje generado resultó ser mucho mayor que el correspondiente a su polímero de porfirina homólogo sin *C₆₀*. Además, dado que dicho electropolímero constituye lo que se denomina comúnmente una heterounión donador-aceptor a “nivel molecular” evitándose así los inconvenientes asociados a la segregación de fases, lo convierte en un potencial candidato para su utilización en dispositivos de conversión de energía lumínica. Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos para los materiales poliméricos sintetizados electroquímicamente y analizados durante el desarrollo

del trabajo de tesis, éstos demostraron ser promisorios para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Asimismo demuestran que la electropolimerización, además de ser una técnica relativamente simple y de bajo costo, resulta ser adecuada para la generación de diferentes arreglos poliméricos.

Por otro lado, fue posible el estudio sistemático de la influencia de la composición del material fotoactivo y de la arquitectura de celda en la performance de una serie de dispositivos fotovoltaicos basados en perovskita, mediante espectroscopía de impedancia. Dicho estudio permitió dilucidar aquellos factores que influyen en los procesos de recombinación que tienen lugar durante el proceso de fotoconversión y se ven reflejados en la eficiencia de la celda. Particularmente, se observó que la composición en halógenos y la arquitectura de celda empleada influyen de manera considerable en los procesos de recombinación.

Por último, fue posible sintetizar electroquímicamente una película polimérica conteniendo unidades de C_{60} , la cual se utilizó posteriormente como contacto selectivo a electrones en dispositivos basados en perovskita. Tales celdas exhibieron mayor performance que su contraparte sin dicho material, lo cual evidencia la eficiencia del polímero como aceptor y transportador de electrones en dicha tecnología basada en perovskitas. Por lo tanto, fue posible hacer uso de la técnica propuesta inicialmente para generar películas orgánicas poliméricas para celdas solares orgánicas, en celdas solares híbridas orgánicas-inorgánicas, lo cual amplía el campo de aplicación de la técnica.

Capítulo VII. REFERENCIAS

- (1) Sampaio, P. G. V.; González, M. O. A. Photovoltaic Solar Energy: Conceptual Framework. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *74*, 590–601.
- (2) Yun, S.; Qin, Y.; Uhl, A. R.; Vlachopoulos, N.; Yin, M.; Li, D. D.; Han, X.; Hagfeldt, A. New-Generation Integrated Devices Based on Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2018**.
- (3) Hussain, A.; Arif, S. M.; Aslam, M. Emerging Renewable and Sustainable Energy Technologies: State of the Art. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71*, 12–28.
- (4) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25* (5), 676–677.
- (5) Green, M. A. The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2009**, *17* (3), 183–189.
- (6) National Center for Photovoltaics | Photovoltaic Research | NREL <https://www.nrel.gov/pv/national-center-for-photovoltaics.html> (accessed Nov 8, 2017).
- (7) Yoshikawa, K.; Kawasaki, H.; Yoshida, W.; Irie, T.; Konishi, K.; Nakano, K.; Uto, T.; Adachi, D.; Kanematsu, M.; Uzu, H. Silicon Heterojunction Solar Cell with Interdigitated Back Contacts for a Photoconversion Efficiency over 26%. *Nat. Energy* **2017**, *2* (5), 17032.
- (8) Skabara, P.; Malik, M. A. *Nanostructured Materials for Type III Photovoltaics*. Royal Society of Chemistry, 2018.
- (9) Grätzel, M. The Rise of Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (3), 487–491.
- (10) Mohammad Bagher, A.; Mahmoud Abadi Vahid, M.; Mohsen, M. Types of Solar Cells and Application. *Am. J. Opt. Photonics* **2015**, *3* (5), 94–113.
- (11) Kaur, N.; Singh, M.; Pathak, D.; Wagner, T.; Nunzi, J. M. Organic Materials for Photovoltaic Applications: Review and Mechanism. *Synth. Met.* **2014**, *190*, 20–26.
- (12) Ye, M.; Liu, X.; Iocozzia, J.; Liu, X.; Lin, Z. *Nanostructured Materials for High Efficiency Perovskite Solar Cells*; Springer, Cham, 2016; pp 1–39.
- (13) Pandey, A. K.; Tyagi, V. V.; Selvaraj, J. A.; Rahim, N. A.; Tyagi, S. K. Recent Advances in Solar Photovoltaic Systems for Emerging Trends and Advanced Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *53*, 859–884.

- (14) Kumar, P. *Organic Solar Cells: Device Physics, Processing, Degradation, and Prevention*; CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.
- (15) Kumavat, P. P.; Sonar, P.; Dalal, D. S. An Overview on Basics of Organic and Dye Sensitized Solar Cells, Their Mechanism and Recent Improvements. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *78*, 1262–1287.
- (16) Ye, M.; Gao, X.; Hong, X.; Liu, Q.; He, C.; Liu, X.; Lin, C. Recent Advances in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells: Insights into Photoanodes, Sensitizers, Electrolytes and Counter Electrodes. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1* (6), 1217–1231.
- (17) Ansari, M. I. H.; Qurashi, A.; Nazeeruddin, M. K. Frontiers, Opportunities, and Challenges in Perovskite Solar Cells: A Critical Review. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2018**, *35*, 1–24.
- (18) Ostroverkhova, O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (22), 13279–13412.
- (19) Bisquert, J. Physical Electrochemistry of Nanostructured Devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**.
- (20) Parida, B.; Iniyar, S.; Goic, R. A Review of Solar Photovoltaic Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (3), 1625–1636.
- (21) Umeyama, T.; Imahori, H.; Gélinas, S.; Schlenker, C. W.; Li, C.-Z.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y.; Ginger, D. S.; Friend, R. H.; Rossky, P. J.; et al. Design and Control of Organic Semiconductors and Their Nanostructures for Polymer–fullerene-Based Photovoltaic Devices. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (30), 11545–11560.
- (23) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6050–6051.
- (24) Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591.
- (25) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338* (6107), 643–647.
- (26) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, *517*

- (7535), 476–480.
- (27) Jung, H. S.; Park, N.-G. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. *Small* **2015**, *11* (1), 10–25.
- (28) Cheng, P.; Zhan, X.; Kim, H.-M.; Youn, J.-H.; Nam, D.-H.; Lee, Y.-G.; Lee, J.-G.; Yusoff, A. R. B. M.; Jang, J.; Graham, S. Stability of Organic Solar Cells: Challenges and Strategies. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (9), 2544–2582.
- (29) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51* (12), 913–915.
- (30) Sasabe, H.; Kido, J.; Shizu, K.; Huang, S.; Hirata, S.; Miyazaki, H.; Adachi, C.; Danz, N.; Lennartz, C.; Kido, J. Development of High Performance OLEDs for General Lighting. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (9), 1699.
- (31) Yun, M.; Sharma, A.; Fuentes-Hernandez, C.; Hwang, D. K.; Dindar, A.; Singh, S.; Choi, S.; Kippelen, B. Stable Organic Field-Effect Transistors for Continuous and Nondestructive Sensing of Chemical and Biologically Relevant Molecules in Aqueous Environment. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (3), 1616–1622.
- (32) *Electrochromic Materials and Devices*; Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R., Monk, P. M. S., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2013.
- (33) Zhao, H.; Xu, C.; Wang, B.; Zhao, J.; Cui, C.; Zhang, X. A Naphthalene - Based Multi - Electrochromic Material and Its Neutral Green Electrochromic Device. *Int . J . Electrochem . Sci* **2012**, *7*, 10685–10697.
- (34) Shankar, S.; Lahav, M.; van der Boom, M. E. Coordination-Based Molecular Assemblies as Electrochromic Materials: Ultra-High Switching Stability and Coloration Efficiencies. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (12), 4050–4053.
- (35) Yu, H.; Shao, S.; Yan, L.; Meng, H.; He, Y.; Yao, C.; Xu, P.; Zhang, X.; Hu, W.; Huang, W. Side-Chain Engineering of Green Color Electrochromic Polymer Materials: Toward Adaptive Camouflage Application. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (12), 2269–2273.
- (36) Runnerstrom, E. L.; Llordés, A.; Lounis, S. D.; Milliron, D. J. Nanostructured Electrochromic Smart Windows: Traditional Materials and NIR-Selective Plasmonic Nanocrystals. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (73), 10555–10572.
- (37) Barile, C. J.; Slotcavage, D. J.; McGehee, M. D. Polymer–Nanoparticle Electrochromic Materials That Selectively Modulate Visible and Near-Infrared Light. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1439–1445.
- (38) Zhao, W.; Li, S.; Yao, H.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Yang, B.; Hou, J. Molecular Optimization

- Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (21), 7148–7151.
- (39) Xiao, S.; Zhang, Q.; You, W. Molecular Engineering of Conjugated Polymers for Solar Cells: An Updated Report. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (20), 1601391.
- (40) Nakano, K.; Tajima, K. Organic Planar Heterojunctions: From Models for Interfaces in Bulk Heterojunctions to High-Performance Solar Cells. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (25), 1603269.
- (41) Kallmann, H.; Pope, M. Photovoltaic Effect in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30* (2), 585–586.
- (42) Ghosh, A. K.; Feng, T. Merocyanine Organic Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49* (12), 5982–5989.
- (43) Tang, C. W. Two-layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48* (2), 183–185.
- (44) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*. **1995**, *270* (5243), 1789–1792.
- (45) Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. Polymer Solar Cells. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (3), 153–161.
- (46) Khalil, A.; Ahmed, Z.; Touati, F.; Masmoudi, M. Review on Organic Solar Cells. In *2016 13th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD)*; IEEE, 2016; pp 342–353.
- (47) Huang, J.; Carpenter, J. H.; Li, C.-Z.; Yu, J.-S.; Ade, H.; Jen, A. K.-Y. Highly Efficient Organic Solar Cells with Improved Vertical Donor-Acceptor Compositional Gradient Via an Inverted Off-Center Spinning Method. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (5), 967–974.
- (48) Chen, C.-C.; Chang, W.-H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y. An Efficient Triple-Junction Polymer Solar Cell Having a Power Conversion Efficiency Exceeding 11%. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (32), 5670–5677.
- (49) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. Aggregation and Morphology Control Enables Multiple Cases of High-Efficiency Polymer Solar Cells. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- (50) Yusoff, A. R. bin M.; Kim, D.; Kim, H. P.; Shneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J. A High Efficiency Solution Processed Polymer Inverted Triple-Junction Solar Cell Exhibiting a Power Conversion Efficiency of 11.83%. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (1), 303–316.

- (51) Uhrich, C. L.; Pfeiffer, M.; Weiß, A. Roll-to-Roll Production of Organic Solar Cells. In *Organic, Hybrid, and Perovskite Photovoltaics XVIII*; Lee, K., Kafafi, Z. H., Lane, P. A., Eds.; SPIE, 2017; Vol. 10363, p 11.
- (52) Rossander, L. H.; Dam, H. F.; Carlé, J. E.; Helgesen, M.; Rajkovic, I.; Corazza, M.; Krebs, F. C.; Andreasen, J. W. In-Line, Roll-to-Roll Morphology Analysis of Organic Solar Cell Active Layers. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (11), 2411–2419.
- (53) Brabec, C. J.; Scherf, U.; D'ìakonov, V.; Angmo, D. *Organic Photovoltaics : Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*; Wiley-VCH, 2011.
- (54) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Organic Solar Cells: An Overview. *J. Mater. Res.* **2004**, *19* (7), 1924–1945.
- (55) Liang, W. Y. Excitons. *Phys. Educ.* **1970**, *5* (4), 3.
- (56) Kim, H.; Gilmore, C. M.; Piqué, A.; Horwitz, J. S.; Mattoussi, H.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.; Chrissey, D. B. Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium–tin–oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6451.
- (57) Rakhshani, A. E.; Makdisi, Y.; Ramazaniyan, H. A. Electronic and Optical Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Films. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 1049.
- (58) Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (12), 1929–1940.
- (59) Fariq Muhammad, F. Design Approaches to Improve Organic Solar Cells. *J. Technol. Innov. Renew. Energy* **2014**, *3*, 63–71.
- (60) Huang, Y.; Kramer, E. J.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (14), 7006–7043.
- (61) Krebs, F. Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (4), 394–412.
- (62) Peng, X.; Yuan, J.; Shen, S.; Gao, M.; Chesman, A. S. R.; Yin, H.; Cheng, J.; Zhang, Q.; Angmo, D. Perovskite and Organic Solar Cells Fabricated by Inkjet Printing: Progress and Prospects. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (41), 1703704.
- (63) Wudl, F. The Chemical Properties of Buckminsterfullerene (C60) and the Birth and Infancy of Fullerooids. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25* (3), 157–161.
- (64) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with 6.7% Efficiency. *Nat. Mater.* **2011**, *11* (1), 44–48.
- (65) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J. M.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. Polymer-

- Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, 22 (34), 3839–3856.
- (66) Yang, B.; Guo, F.; Yuan, Y.; Xiao, Z.; Lu, Y.; Dong, Q.; Huang, J. Solution-Processed Fullerene-Based Organic Schottky Junction Devices for Large-Open-Circuit-Voltage Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (4), 572–577.
- (67) Derue, L.; Dautel, O.; Tournebize, A.; Drees, M.; Pan, H.; Berthumeyrie, S.; Pavageau, B.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Hirsch, L. Thermal Stabilisation of Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Morphology for Efficient Photovoltaic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (33), 5831–5838.
- (68) Azimi, H.; Ameri, T.; Zhang, H.; Hou, Y.; Quiroz, C. O. R.; Min, J.; Hu, M.; Zhang, Z.-G.; Przybilla, T.; Matt, G. J. A Universal Interface Layer Based on an Amine-Functionalized Fullerene Derivative with Dual Functionality for Efficient Solution Processed Organic and Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (8), 1401692.
- (69) Gervaldo, M.; Funes, M.; Durantini, J.; Fernandez, L.; Fungo, F.; Otero, L. Electrochemical Polymerization of Palladium (II) and Free Base 5,10,15,20-tetrakis(4-N,N-Diphenylaminophenyl)porphyrins: Its Applications as Electrochromic and Photoelectric Materials. *Electrochim. Acta* **2010**, 55 (6), 1948–1957.
- (70) Lu, B.; Yan, J.; Xu, J.; Zhou, S.; Hu, X. Novel Electroactive Proton-Doped Conducting Poly(aromatic Ethers) with Good Fluorescence Properties via Electropolymerization. *Macromolecules* **2010**, 43 (10), 4599–4608.
- (71) Xu, L.; Zhao, J.; Cui, C.; Liu, R.; Liu, J.; Wang, H. Electrosynthesis and Characterization of an Electrochromic Material from poly(1,4-bis(2-Thienyl)-Benzene) and Its Application in Electrochromic Devices. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (7), 2815–2822.
- (72) Li, M.; Tang, S.; Shen, F.; Liu, M.; Li, F.; Lu, P.; Lu, D.; Hanif, M.; Ma, Y. The Counter Anionic Size Effects on Electrochemical, Morphological, and Luminescence Properties of Electrochemically Deposited Luminescent Films. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155 (5), 287.
- (73) Nasybulin, E.; Feinstein, J.; Cox, M.; Kymissis, I.; Levon, K. Electrochemically Prepared Polymer Solar Cell by Three-Layer Deposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(2,2'-Bithiophene)/fullerene (PEDOT/PBT/C60). *Polymer (Guildf)*. **2011**, 52 (16), 3627–3632.
- (74) Yang, X.; Loos, J. Toward High-Performance Polymer Solar Cells: The Importance of Morphology Control. *Macromol. 2007*, 40 (5), pp 1353–1362 **2007**.
- (75) Yang, F.; Shtein, M.; Forrest, S. R. Morphology Control and Material Mixing by High-Temperature Organic Vapor-Phase Deposition and Its Application to Thin-Film Solar

- Cells. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98* (1), 14906.
- (76) Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H. Efficient Organic Solar Cells Processed from Hydrocarbon Solvents. *Nat. Energy* **2016**, *1* (2), 15027.
- (77) Jovanov, V.; Yumnam, N.; Müller, A.; Gruber, M.; Wagner, V. Determining Material-Specific Morphology of Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells Using AFM Phase Imaging. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (17), 9173–9180.
- (78) Popović, D.; Ata, I.; Krantz, J.; Lucas, S.; Lindén, M.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. Preparation of Efficient Oligomer-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells from Eco-Friendly Solvents. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (38), 9920–9928.
- (79) McDowell, C.; Bazan, G. C. Organic Solar Cells Processed from Green Solvents. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2017**, *5*, 49–54.
- (80) Huang, W.; Cheng, P.; Yang, Y. M.; Li, G.; Yang, Y. High-Performance Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells Based on Multiple-Donor or Multiple-Acceptor Components. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, (8), 1521-4095.
- (81) Hong, Z.; Dou, L.; Li, G.; Yang, Y. Tandem Solar Cell—Concept and Practice in Organic Solar Cells; Springer, Berlin, Heidelberg, 2015; 315–346.
- (82) Holliday, S.; Li, Y.; Luscombe, C. K. Recent Advances in High Performance Donor-Acceptor Polymers for Organic Photovoltaics. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *70*, 34–51.
- (83) Stranks, S. D.; Snaith, H. J. Chapter 6. Perovskite Solar Cells. In *Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2017; 277–291.
- (84) Boix, P. P.; Agarwala, S.; Koh, T. M.; Mathews, N.; Mhaisalkar, S. G. Perovskite Solar Cells: Beyond Methylammonium Lead Iodide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (5), 898–907.
- (85) Lv, S.; Pang, S.; Zhou, Y.; Padture, N. P.; Hu, H.; Wang, L.; Zhou, X.; Zhu, H.; Zhang, L.; Huang, C.; et al. One-Step, Solution-Processed Formamidinium Lead Trihalide (FAPbI_(3-x)Cl_x) for Mesoscopic Perovskite–polymer Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (36), 19206–19211.
- (86) Hu, M.; Liu, L.; Mei, A.; Yang, Y.; Liu, T.; Han, H.; Moon, S.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.; Moser, J.; et al. Efficient Hole-Conductor-Free, Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cells with a Broad Light Harvester NH₂CHNH₂PbI₃. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (40), 17115–17121.
- (87) Pellet, N.; Gao, P.; Gregori, G.; Yang, T.-Y.; Nazeeruddin, M. K.; Maier, J.; Grätzel, M. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting.

- Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (12), 3151–3157.
- (88) Choi, H.; Jeong, J.; Kim, H.-B.; Kim, S.; Walker, B.; Kim, G.-H.; Kim, J. Y. Cesium-Doped Methylammonium Lead Iodide Perovskite Light Absorber for Hybrid Solar Cells. *Nano Energy* **2014**, *7*, 80–85.
- (89) Jesper Jacobsson, T.; Correa-Baena, J.-P.; Pazoki, M.; Saliba, M.; Schenk, K.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. Exploration of the Compositional Space for Mixed Lead Halogen Perovskites for High Efficiency Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (5), 1706–1724.
- (90) Bi, D.; Tress, W.; Dar, M. I.; Gao, P.; Luo, J.; Renevier, C.; Schenk, K.; Abate, A.; Giordano, F.; Correa Baena, J.-P.; et al. Efficient Luminescent Solar Cells Based on Tailored Mixed-Cation Perovskites. *Sci. Adv.* **2016**, *2* (1), 1501170–1501170.
- (91) Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Yang, W. S.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Seok, S. Il. Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature* **2015**, *517* (7535), 476–480.
- (92) Correa-Baena, J.-P.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Jesper Jacobsson, T.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. The Rapid Evolution of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (3), 710–727.
- (93) Tombe, S.; Adam, G.; Heilbrunner, H.; Apaydin, D. H.; Ulbricht, C.; Sariciftci, N. S.; Arendse, C. J.; Iwuoha, E.; Scharber, M. C. Optical and Electronic Properties of Mixed Halide (X = I, Cl, Br) Methylammonium Lead Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (7), 1714–1723.
- (94) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J. P.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341–344.
- (95) Brenner, T. M.; Egger, D. A.; Kronik, L.; Hodes, G.; Cahen, D. Hybrid Organic—inorganic Perovskites: Low-Cost Semiconductors with Intriguing Charge-Transport Properties. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (1), 15007.
- (96) Weber, D. CH₃NH₃PbX₃, a Pb(II)-System with Cubic Perovskite Structure. *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1978**, *33* (12), 1443–1445.
- (97) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. Il. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* **2013**, *13* (4), 1764–1769.
- (98) Suarez, B.; Gonzalez-Pedro, V.; Ripolles, T. S.; Sanchez, R. S.; Otero, L.; Mora-Sero, I.

- Recombination Study of Combined Halides (Cl, Br, I) Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5 (10), 1628–1635.
- (99) Vicente, N.; Garcia-Belmonte, G. Methylammonium Lead Bromide Perovskite Battery Anodes Reversibly Host High Li-Ion Concentrations. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (7), 1371–1374.
- (100) Vicente, N.; Garcia-Belmonte, G. Organohalide Perovskites Are Fast Ionic Conductors. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7 (19), 1700710.
- (101) Zhang, W.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J. Metal Halide Perovskites for Energy Applications. *Nat. Energy* **2016**, 1 (6), 16048.
- (102) Mitzi, D. B.; Feild, C. A.; Harrison, W. T. A.; Guloy, A. M. Conducting Tin Halides with a Layered Organic-Based Perovskite Structure. *Nature* **1994**, 369 (6480), 467–469.
- (103) Mitzi, D. B.; Wang, S.; Feild, C. A.; Chess, C. A.; Guloy, A. M. Conducting Layered Organic-Inorganic Halides Containing -Oriented Perovskite Sheets. *Science*. *80*, (267), 1473–1476.
- (104) Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic-Inorganic Electronics. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, 45 (1), 29–45.
- (105) Mitzi, D. B.; Smith, P. M.; Theiss, S. D.; Wickboldt, P.; Forbes, I.; Miles, R. W.; Kozaki, T.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J.; Dolbnya, I. P. Solution-Processed Inorganic Semiconductors. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14 (15), 2355.
- (106) Kojima, A.; Ikegami, M.; Teshima, K.; Miyasaka, T. Highly Luminescent Lead Bromide Perovskite Nanoparticles Synthesized with Porous Alumina Media. *Chem. Lett.* **2012**, 41 (4), 397–399.
- (107) Mitzi, D. B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials; John Wiley & Sons, Inc.; 1–121.
- (108) Knutson, J.L.; Martin, J. and D.Mitzi, D. B. Tuning the Band Gap in Hybrid Tin Iodide Perovskite Semiconductors Using Structural Templating. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44 (13), 4699–4705
- (109) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (17), 6050–6051.
- (110) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737–740.
- (111) Im, J.-H.; Lee, C.-R.; Lee, J.-W.; Park, S.-W.; Park, N.-G.; Choi, W. Y.; Park, N.-G.;

- Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Choi, B. L. 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale* **2011**, *3* (10), 4088.
- (112) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* **2013**, *499* (7458), 316–319.
- (113) Jaramillo-Quintero, O. A.; Sanchez, R. S.; Rincon, M.; Mora-Sero, I. Bright Visible-Infrared Light Emitting Diodes Based on Hybrid Halide Perovskite with Spiro-OMeTAD as a Hole-Injecting Layer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (10), 1883–1890.
- (114) Zhang, Q.; Ha, S. T.; Liu, X.; Sum, T. C.; Xiong, Q. Room-Temperature near-Infrared High-Q Perovskite Whispering-Gallery Planar Nanolasers. *Nano Lett.* **2014**, *14* (10), 5995–6001.
- (115) Park, N.-G. Chapter 1. High Efficiency Mesoscopic Organometal Halide Perovskite Solar Cells. In *Unconventional Thin Film Photovoltaics*; Royal Society of Chemistry, **2016**; 1–29.
- (116) Photovoltaic Research | NREL <https://www.nrel.gov/pv/> (accessed Feb 5, 2018).
- (117) Marinova, N.; Valero, S.; Delgado, J. L. Organic and Perovskite Solar Cells: Working Principles, Materials and Interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *488*, 373–389.
- (118) Collavini, S.; Völker, S. F.; Delgado, J. L. Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (34), 9757–9759.
- (119) Völker, S. F.; Collavini, S.; Delgado, J. L. Organic Charge Carriers for Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem* **2015**, *8* (18), 3012–3028.
- (120) Shi, J.; Dong, J.; Lv, S.; Xu, Y.; Zhu, L.; Xiao, J.; Xu, X.; Wu, H.; Li, D.; Luo, Y. Hole-Conductor-Free Perovskite Organic Lead Iodide Heterojunction Thin-Film Solar Cells: High Efficiency and Junction Property. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (6), 63901.
- (121) Laban, W. A.; Etgar, L.; Gregg, B. A.; Kanzaki, T.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S.; White, T. J.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K. Depleted Hole Conductor-Free Lead Halide Iodide Heterojunction Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (11), 3249.
- (122) Mei, A.; Li, X.; Liu, L.; Ku, Z.; Liu, T.; Rong, Y.; Xu, M.; Hu, M.; Chen, J.; Yang, Y. A Hole-Conductor-free, Fully Printable Mesoscopic Perovskite Solar Cell with High Stability. *Science*. **2014**, *345* (6194).
- (123) Yan, K.; Wei, Z.; Li, J.; Chen, H.; Yi, Y.; Zheng, X.; Long, X.; Wang, Z.; Wang, J.; Xu, J. High-Performance Graphene-Based Hole Conductor-Free Perovskite Solar Cells:

- Schottky Junction Enhanced Hole Extraction and Electron Blocking. *Small* **2015**, *11* (19), 2269–2274.
- (124) Juarez-Perez, E. J.; Wußler, M.; Fabregat-Santiago, F.; Lakus-Wollny, K.; Mankel, E.; Mayer, T.; Jaegermann, W.; Mora-Sero, I. Role of the Selective Contacts in the Performance of Lead Halide Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (4), 680–685.
- (125) Under the Spotlight: The Organic–inorganic Hybrid Halide Perovskite for Optoelectronic Applications. *Nano Today* **2015**, *10* (3), 355–396.
- (126) Petrus, M. L.; Schlipf, J.; Li, C.; Gujar, T. P.; Giesbrecht, N.; Müller-Buschbaum, P.; Thelakkat, M.; Bein, T.; Hüttner, S.; Docampo, P. Capturing the Sun: A Review of the Challenges and Perspectives of Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (16), 1700264.
- (127) Hanusch, F.; Petrus, M.; Docampo, P. Chapter 2. Towards Optimum Solution-Processed Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. In *Unconventional Thin Film Photovoltaics*; Royal Society of Chemistry, **2016**; 32–56.
- (128) Chen, Q.; Zhou, H.; Hong, Z.; Luo, S.; Duan, H.-S.; Wang, H.-H.; Liu, Y.; Li, G.; Yang, Y. Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells via Vapor-Assisted Solution Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 622–625.
- (129) Aranda, C.; Cristobal, C.; Shooshtari, L.; Li, C.; Huettner, S.; Guerrero, A. Formation Criteria of High Efficiency Perovskite Solar Cells under Ambient Conditions. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1* (3), 540–547.
- (130) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **2013**, *501* (7467), 395–398.
- (131) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **2013**, *501* (7467), 395–398.
- (132) Wang, K.-C.; Shen, P.-S.; Li, M.-H.; Chen, S.; Lin, M.-W.; Chen, P.; Guo, T.-F. Low-Temperature Sputtered Nickel Oxide Compact Thin Film as Effective Electron Blocking Layer for Mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Heterojunction Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (15), 11851–11858.
- (133) Ahn, N.; Son, D.-Y.; Jang, I.-H.; Kang, S. M.; Choi, M.; Park, N.-G. Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (27), 8696–8699.

- (134) Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J. Low-Temperature Processed Meso-Superstructured to Thin-Film Perovskite Solar cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6), 1739.
- (135) Docampo, P.; Guldin, S.; Steiner, U.; Snaith, H. J. Charge Transport Limitations in Self-Assembled TiO₂ Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (5), 698–703.
- (136) Liu, D.; Kelly, T. L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nat. Photonics* **2013**, *8* (2), 133–138.
- (137) Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J.; Heeger, A. J.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; Grätzel, M.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; et al. Low-Temperature Processed Meso-Superstructured to Thin-Film Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6), 1739.
- (138) Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science*, **2014**, *345* (6196).
- (139) Chiang, C.-H.; Tseng, Z.-L.; Wu, C.-G.; Eperon, G. E.; Leijtens, T.; Noel, N. K.; Stranks, S. D.; Wang, J. T.-W.; Wojciechowski, K.; Zhang, W. Planar Heterojunction perovskite/PC₇₁BM Solar Cells with Enhanced Open-Circuit Voltage via a (2/1)-Step Spin-Coating Process. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (38), 15897–15903.
- (140) Docampo, P.; Ball, J. M.; Darwich, M.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J. Efficient Organometal Trihalide Perovskite Planar-Heterojunction Solar Cells on Flexible Polymer Substrates. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2761.
- (141) Heo, J. H.; Song, D. H.; Han, H. J.; Kim, S. Y.; Kim, J. H.; Kim, D.; Shin, H. W.; Ahn, T. K.; Wolf, C.; Lee, T.-W. Planar CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells with Constant 17.2% Average Power Conversion Efficiency Irrespective of the Scan Rate. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (22), 3424–3430.
- (142) Liu, D.; Kelly, T. L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (2), 133–138.
- (143) Heo, J. H.; Im, S. H.; Noh, J. H.; Mandal, T. N.; Lim, C.-S.; Chang, J. A.; Lee, Y. H.; Kim, H.; Sarkar, A.; Nazeeruddin, M. K. Efficient Inorganic–organic Hybrid Heterojunction Solar Cells Containing Perovskite Compound and Polymeric Hole Conductors. *Nat.*

- Photonics* **2013**, 7 (6), 486–491.
- (144) Yin, W.; Pan, L.; Yang, T.; Liang, Y. Recent Advances in Interface Engineering for Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells. *Molecules* **2016**, 21 (7), 837.
- (145) Chen, B.; Yang, M.; Priya, S.; Zhu, K. Origin of J–V Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7 (5), 905–917.
- (146) Zhao, C.; Chen, B.; Qiao, X.; Luan, L.; Lu, K.; Hu, B. Revealing Underlying Processes Involved in Light Soaking Effects and Hysteresis Phenomena in Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (14), 1500279.
- (147) Yang, G.; Tao, H.; Qin, P.; Ke, W.; Fang, G. Recent Progress in Electron Transport Layers for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4 (11), 3970–3990.
- (148) Gu, P.-Y.; Wang, N.; Wang, C.; Zhou, Y.; Long, G.; Tian, M.; Chen, W.; Sun, X. W.; Kanatzidis, M. G.; Zhang, Q. Pushing up the Efficiency of Planar Perovskite Solar Cells to 18.2% with Organic Small Molecules as the Electron Transport Layer. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (16), 7339–7344.
- (149) Lee, J.; Kim, J.; Lee, C.-L.; Kim, G.; Kim, T. K.; Back, H.; Jung, S.; Yu, K.; Hong, S.; Lee, S. A Printable Organic Electron Transport Layer for Low-Temperature-Processed, Hysteresis-Free, and Stable Planar Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7 (15), 1700226.
- (150) Wang, N.; Zhao, K.; Ding, T.; Liu, W.; Ahmed, A. S.; Wang, Z.; Tian, M.; Sun, X. W.; Zhang, Q. Solar Cells: Improving Interfacial Charge Recombination in Planar Heterojunction Perovskite Photovoltaics with Small Molecule as Electron Transport Layer (Adv. Energy Mater. 18/2017). *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7 (18).
- (151) Gatti, T.; Menna, E.; Meneghetti, M.; Maggini, M.; Petrozza, A.; Lamberti, F. The Renaissance of Fullerenes with Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* **2017**, 41, 84–100.
- (152) Umeyama, T.; Matano, D.; Shibata, S.; Baek, J.; Ito, S.; Imahori, H. Thermal Precursor Approach to Pristine Fullerene Film as Electron Selective Layer in Perovskite Solar Cells. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, 6 (6), 3078–3083.
- (153) Wojciechowski, K.; Ramirez, I.; Gorisse, T.; Dautel, O.; Dasari, R.; Sakai, N.; Hardigree, J. M.; Song, S.; Marder, S.; Riede, M. Cross-Linkable Fullerene Derivatives for Solution-Processed n–i–p Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2016**, 1 (4), 648–653.
- (154) Shao, Y.; Xiao, Z.; Bi, C.; Yuan, Y.; Huang, J. Origin and Elimination of Photocurrent Hysteresis by Fullerene Passivation in CH₃NH₃PbI₃ Planar Heterojunction Solar Cells. *Nat. Commun.* **2014**, 5 (37), 5784.

- (155) Bai, Y.; Dong, Q.; Shao, Y.; Deng, Y.; Wang, Q.; Shen, L.; Wang, D.; Wei, W.; Huang, J. Enhancing Stability and Efficiency of Perovskite Solar Cells with Crosslinkable Silane-Functionalized and Doped Fullerene. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12806.
- (156) Abate, A.; Leijtens, T.; Pathak, S.; Teuscher, J.; Avolio, R.; Errico, M. E.; Kirkpatrick, J.; Ball, J. M.; Docampo, P.; McPherson, I. Lithium Salts as “redox Active” P-Type Dopants for Organic Semiconductors and Their Impact in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (7), 2572.
- (157) Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Choi, Y. C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. II. Nanostructured TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ Heterojunction Solar Cells Employing Spiro-OMeTAD/Co-Complex as Hole-Transporting Material. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11842.
- (158) Abrusci, A.; Stranks, S. D.; Docampo, P.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y.; Snaith, H. J. High-Performance Perovskite-Polymer Hybrid Solar Cells via Electronic Coupling with Fullerene Monolayers. *Nano Lett.* **2013**, *13* (7), 3124–3128.
- (159) Li, B.; Zheng, C.; Liu, H.; Zhu, J.; Zhang, H.; Gao, D.; Huang, W. Large Planar π -Conjugated Porphyrin for Interfacial Engineering in P-I-N Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (41), 27438–27443.
- (160) Liu, J.; Pathak, S.; Stergiopoulos, T.; Leijtens, T.; Wojciechowski, K.; Schumann, S.; Kausch-Busies, N.; Snaith, H. J. Employing PEDOT as the P-Type Charge Collection Layer in Regular Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (9), 1666–1673.
- (161) Choi, H.; Paek, S.; Lim, N.; Lee, Y. H.; Nazeeruddin, M. K.; Ko, J. Efficient Perovskite Solar Cells with 13.63 % Efficiency Based on Planar Triphenylamine Hole Conductors. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (35), 10894–10899.
- (162) Agarwala, P.; Kabra, D. A Review on Triphenylamine (TPA) Based Organic Hole Transport Materials (HTMs) for Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) and Perovskite Solar Cells (PSCs): Evolution and Molecular Engineering. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (4), 1348–1373.
- (163) Cho, K. T.; Trukhina, O.; Roldán-Carmona, C.; Ince, M.; Gratia, P.; Grancini, G.; Gao, P.; Marszalek, T.; Pisula, W.; Reddy, P. Y.; et al. Molecularly Engineered Phthalocyanines as Hole-Transporting Materials in Perovskite Solar Cells Reaching Power Conversion Efficiency of 17.5%. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (7), 1601733.
- (164) Kim, Y. C.; Yang, T.-Y.; Jeon, N. J.; Im, J.; Jang, S.; Shin, T. J.; Shin, H.-W.; Kim, S.;

- Lee, E.; Kim, S. Engineering Interface Structures between Lead Halide Perovskite and Copper Phthalocyanine for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (10), 2109–2116.
- (165) Christians, J. A.; Fung, R. C. M.; Kamat, P. V. An Inorganic Hole Conductor for Organo-Lead Halide Perovskite Solar Cells. Improved Hole Conductivity with Copper Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (2), 758–764.
- (166) Qin, P.; Tanaka, S.; Ito, S.; Tetreault, N.; Manabe, K.; Nishino, H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Inorganic Hole Conductor-Based Lead Halide Perovskite Solar Cells with 12.4% Conversion Efficiency. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3834.
- (167) Wang, K.-C.; Jeng, J.-Y.; Shen, P.-S.; Chang, Y.-C.; Diau, E. W.-G.; Tsai, C.-H.; Chao, T.-Y.; Hsu, H.-C.; Lin, P.-Y.; Chen, P. p-Type Mesoscopic Nickel Oxide/Organometallic Perovskite Heterojunction Solar Cells. *Sci. Rep.* **2015**, *4* (1), 4756.
- (168) Tang, L. J.; Chen, X.; Wen, T. Y.; Yang, S.; Zhao, J. J.; Qiao, H. W.; Hou, Y.; Yang, H. A Solution-Processed Transparent NiO Hole Extraction Layer for High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells. *Chem. - A Eur. J.* **2018**.
- (169) Chen, J.; Cai, X.; Yang, D.; Song, D.; Wang, J.; Jiang, J.; Ma, A.; Lv, S.; Hu, M. Z.; Ni, C. Recent Progress in Stabilizing Hybrid Perovskites for Solar Cell Applications. *J. Power Sources* **2017**, *355*, 98–133.
- (170) Fakharuddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Garcia-Belmonte, G.; Jose, R.; Mora-Sero, I. Interfaces in Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (22), 1700623.
- (171) Carrillo, J.; Guerrero, A.; Rahimnejad, S.; Almora, O.; Zarazua, I.; Mas-Marza, E.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G. Ionic Reactivity at Contacts and Aging of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (9), 1502246.
- (172) Guerrero, A.; You, J.; Aranda, C.; Kang, Y. S.; Garcia-Belmonte, G.; Zhou, H.; Bisquert, J.; Yang, Y. Interfacial Degradation of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Nano*, **2016**, *10* (1) 218–224.
- (173) Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Mine, N.; Nazeeruddin, M. K.; Abate, A.; Saliba, M.; Tress, W.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Not All That Glitters Is Gold: Metal-Migration-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells. *ACS Nano* **2016**, *10* (6), 6306–6314.
- (174) Shahbazi, M.; Wang, H. Progress in Research on the Stability of Organometal Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, *123*, 74–87.
- (175) Wang, Z.; McMeekin, D. P.; Sakai, N.; van Reenen, S.; Wojciechowski, K.; Patel, J. B.;

- Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient and Air-Stable Mixed-Cation Lead Mixed-Halide Perovskite Solar Cells with N-Doped Organic Electron Extraction Layers. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (5), 1604186.
- (176) Zhao, Y.; Wei, J.; Li, H.; Yan, Y.; Zhou, W.; Yu, D.; Zhao, Q. A Polymer Scaffold for Self-Healing Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10228.
- (177) Gu, P.-Y.; Wang, N.; Wang, C.; Zhou, Y.; Long, G.; Tian, M.; Chen, W.; Sun, X. W.; Kanatzidis, M. G.; Zhang, Q. Pushing up the Efficiency of Planar Perovskite Solar Cells to 18.2% with Organic Small Molecules as the Electron Transport Layer. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (16), 7339–7344.
- (178) Sandoval-Torrientes, R.; Pascual, J.; García-Benito, I.; Collavini, S.; Kosta, I.; Tena-Zaera, R.; Martín, N.; Delgado, J. L. Modified Fullerenes for Efficient Electron Transport Layer-Free Perovskite/Fullerene Blend-Based Solar Cells. *ChemSusChem* **2017**, *10* (9), 2023–2029.
- (179) Min, J.; Zhang, Z.-G.; Hou, Y.; Ramirez Quiroz, C. O.; Przybilla, T.; Bronnbauer, C.; Guo, F.; Forberich, K.; Azimi, H.; Ameri, T. Interface Engineering of Perovskite Hybrid Solar Cells with Solution-Processed Perylene–Diimide Heterojunctions toward High Performance. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (1), 227–234.
- (180) Obraztsov, I.; Kutner, W.; D’Souza, F. Metalloporphyrins in Solar Energy Conversion. In *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes*; Springer International Publishing: Cham, 2016; 171–262.
- (181) Bloch, F. Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices. *Z. Phys.* **1928**, *52*, 555.
- (182) Brivio, F.; Butler, K. T.; Walsh, A.; van Schilfgaarde, M. Relativistic Quasiparticle Self-Consistent Electronic Structure of Hybrid Halide Perovskite Photovoltaic Absorbers. *Phys. Rev. B* **2014**, *89* (15), 155204.
- (183) Umari, P.; Mosconi, E.; De Angelis, F. Relativistic GW Calculations on CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃SnI₃ Perovskites for Solar Cell Applications. *Sci. Rep.* **2015**, *4* (1), 4467.
- (184) Menéndez-Proupin, E.; Palacios, P.; Wahnón, P.; Conesa, J. C. Self-Consistent Relativistic Band Structure of the CH₃NH₃PbI₃ Perovskite. *Phys. Rev. B* **2014**, *90* (4), 45207.
- (185) Even, J.; Pedesseau, L.; Jancu, J.-M.; Katan, C. DFT and KP Modelling of the Phase Transitions of Lead and Tin Halide Perovskites for Photovoltaic Cells. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **2014**, *8* (1), 31–35.
- (186) Brivio, F.; Walker, A. B.; Walsh, A. Structural and Electronic Properties of Hybrid Perovskites for High-Efficiency Thin-Film Photovoltaics from First-Principles. *APL*

- Mater.* **2013**, *1* (4), 42111.
- (187) Chang, Y. H.; Park, C. H.; Matsuishi, K. First - Principles Study of the Structural and the Electronic Properties of the Lead - Halide - Based Inorganic - Organic Perovskites (CH_3NH_3)PbX₃ and CsPbX₃ (X = Cl , Br , I). *J. Korean Phys. Soc.* **2004**, *44* (4), 889–893.
- (188) Lang, L.; Yang, J.-H.; Liu, H.-R.; Xiang, H. J.; Gong, X. G. First-Principles Study On The Electronic And Optical Properties Of Cubic ABX₃ Halide Perovskites. **2013**.
- (189) Kim, J.; Lee, S.-C.; Lee, S.-H.; Hong, K.-H. Importance of Orbital Interactions in Determining Electronic Band Structures of Organo-Lead Iodide. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (9), 4627–4634.
- (190) Blythe, T.; Bloor, D. *Electrical Properties of Polymers*, 2th ed.; Cambridge University Press, 2005.
- (191) Bredas, J. L.; Street, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18* (10), 309–315.
- (192) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH) X. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, *0* (16), 578.
- (193) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39* (17), 1098–1101.
- (194) González-Rodríguez, D.; Bottari, G. Phthalocyanines, Subphthalocyanines and Porphyrins for Energy and Electron Transfer Applications. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2009**, *13* (5), 624–636.
- (195) Gottfried, J. M. Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70* (3), 259–379.
- (196) Li, L.-L.; Diau, E. W.-G. Porphyrin-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (1), 291–304.
- (197) Higashino, T.; Imahori, H.; Lampert, C. M.; Granqvist, C. G.; Chopra, K. L.; Mathew, X.; Takakura, H.; Mori, S.; Chi, C.; Wang, P. Porphyrins as Excellent Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments and Insights. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (2), 448–463.
- (198) Qin, H.; Li, L.; Guo, F.; Su, S.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J.; Su, X. Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells Based on a Porphyrin Small Molecule with 7% Power Conversion Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1397–1401.

- (199) Kesters, J.; Verstappen, P.; Kelchtermans, M.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W. Porphyrin-Based Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: The Rise of the Colors of Life. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (13), 1500218.
- (200) Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (11), 4744–4822.
- (201) Wysocka-Zolopa, M.; Winkler, K. Chapter 3. Fullerene-Based Conducting Polymeric Materials: Structure, Formation, Properties, and Application. In *Handbook of Carbon Nano Materials*; **2015**, 8, 97-223.
- (202) Guldi, D. M.; Martin, N. *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties*; Springer Netherlands, **2002**.
- (203) Zhang, C.; Mumyatov, A.; Langner, S.; Perea, J. D.; Kassar, T.; Min, J.; Ke, L.; Chen, H.; Gerasimov, K. L.; Anokhin, D. V.; et al. Overcoming the Thermal Instability of Efficient Polymer Solar Cells by Employing Novel Fullerene-Based Acceptors. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7 (3), 1601204.
- (204) Wu, W.-Q.; Chen, D.; Caruso, R. A.; Cheng, Y.-B. Recent Progress in Hybrid Perovskite Solar Cells Based on N-Type Materials. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (21), 10092–10109.
- (205) von Hauff, E.; Parisi, J.; Dyakonov, V. Field Effect Measurements on Charge Carrier Mobilities in Various Polymer-Fullerene Blend Compositions. *Thin Solid Films* **2006**, 511–512, 506–511.
- (206) Aleshin, A. N.; Shcherbakov, I. P.; Trapeznikova, I. N.; Petrov, V. N. Field-Effect Transistor Structures on the Basis of poly(3-hexylthiophene), Fullerene Derivatives [60]PCBM, [70]PCBM, and Nickel Nanoparticles. *Phys. Solid State* **2016**, 58 (9), 1882–1890.
- (207) Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P.-H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. Electrochemistry of Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene) Derivatives. *Adv. Mater.* **2003**, 15 (11), 855–879.
- (208) Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* **2000**, 12 (7), 481–494.
- (209) Bard, A.; Faulkner, L. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Inc. New York, 2001.

- (210) Alonso-Vante, N. *Electroquímica Y Electrocatálisis*; 2002.
- (211) Inzelt, G. *Conducting Polymers - A New Era in Electrochemistry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2008.
- (212) Heinze, J.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S. Electrochemistry of Conducting Polymers—Persistent Models and New Concepts. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4724–4771.
- (213) Letheby, H. On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline. *J. Chem. Soc.* **1862**, *15* (0), 161–163.
- (214) Delamar, M.; Lacaze, P. C.; Dumousseau, J. S.; Dubois, J. E. Electrochemical Oxidation of Benzene and Biphenyl in Liquid Sulfur Dioxide: Formation of Conductive Deposits. *Electrochim. Acta* **1982**, *27* (1), 61–65.
- (215) Wnek, G. E.; Chien, C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P. Electrically Conducting Derivative of poly(p-Phenylene Vinylene). *Polymer (Guildf)*. **1979**, *20* (12), 1441–1443.
- (216) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, *0* (14), 635.
- (217) Tourillon, G.; Garnier, F. New Electrochemically Generated Organic Conducting Polymers. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, *135* (1), 173–178.
- (218) Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F. Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *149* (1–2), 101–113.
- (219) Diaz, A. F.; Castillo, J. I.; Logan, J. A.; Lee, W. Y. Electrochemistry of Conducting Polypyrrole Films. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *129* (1–2), 115–132.
- (220) Andrieux, C. P.; Hapiot, P.; Audebert, P.; Guyard, L.; Nguyen, D. A. ; Groenendaal, L.; Meijer, E. W. Substituent Effects on the Electrochemical Properties of Pyrroles and Small Oligopyrroles. *Chem. Mater.*, **1997**, *9* (3), 723–729.
- (221) Heinze, J.; Tschuncky, P. Electrochemical Properties. In *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany; 479–514.
- (222) Audebert, P.; Hapiot, P. Fast Electrochemical Studies of the Polymerization Mechanisms of Pyrroles and Thiophenes. Identification of the First Steps. Existence of π -Dimers in Solution. *Synth. Met.* **1995**, *75* (2), 95–102.
- (223) Guyard, L.; Hapiot, P.; Neta, P. Redox Chemistry of Bipyrroles: Further Insights into the Oxidative Polymerization Mechanism of Pyrrole and Oligopyrroles. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101* (29), 5698–5706.
- (224) Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Saveant, J. M. Observation of the Cation

- Radicals of Pyrrole and of Some Substituted Pyrroles in Fast-Scan Cyclic Voltammetry. Standard Potentials and Lifetimes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (6), 2439–2440.
- (225) Heinze, J.; John, H.; Dietrich, M.; Tschuncky, P. σ -“Dimers” – Key Intermediates and Products during Generation and Redox Switching of Conjugated Oligomers and Polymers. *Synth. Met.* **2001**, *119* (1–3), 49–52.
- (226) Hansen, G. H.; Henriksen, R. M.; Kamounah, F. S.; Lund, T.; Hammerich, O. Oxidative Coupling and Polymerization of Pyrroles. *Electrochim. Acta* **2005**, *50* (25–26), 4936–4955.
- (227) Heinze, J.; Willmann, C.; Bäuerle, P. Evidence for σ Dimerization During Anodic Redox Switching of 1,3,5-Tripyrrolidinobenzene: A New Molecular Switch. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (15), 2861–2864.
- (228) Andrieux, C. P.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Saveant, J. M. Identification of the First Steps of the Electrochemical Polymerization of Pyrroles by Means of Fast Potential Step Techniques. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (24), 10158–10164.
- (229) Lukkari, J.; Alanko, M.; Pitkaenen, V.; Kleemola, K.; Kankare, J. Photocurrent Spectroscopic Study of the Initiation and Growth of poly(3-phenylthiophene) Films on Electrode Surfaces with Different Adsorption Properties. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (34), 8525–8535.
- (230) Lang, P.; Chao, F.; Costa, M.; Garnier, F. Electrochemical Grafting of Poly(methylthiophene) onto Platinum in Acetonitrile. *Polymer (Guildf)*. **1987**, *28* (4), 668–674.
- (231) Ruiz, V.; Colina, Á.; Heras, A.; López-Palacios, J.; Seeber, R. Bidimensional Spectroelectrochemistry Applied to the Electrosynthesis and Characterization of Conducting Polymers: Study of Poly[4,4'-Bis(butylthio)-2,2'-Bithiophene]. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84* (12), 3628–3642.
- (232) Kvarnströma, C.; Bilger, R.; Ivaska, A.; Heinze, J. An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on Polymerization of Oligo-P-Phenylenes. *Electrochim. Acta* **1998**, *43* (3–4), 355–366.
- (233) Garcia, P.; Pernaut, J. M.; Hapiot, P.; Wintgens, V.; Valat, P.; Garnier, F.; Delabouglise, D. Effect of End Substitution on Electrochemical and Optical Properties of Oligothiophenes. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (2), 513–516.
- (234) Smie, A.; Synowczyk, A.; Heinze, J.; Alle, R.; Tschuncky, P.; Götz, G.; Bäuerle, P. B, β -Disubstituted Oligothiophenes, a New Oligomeric Approach towards the Synthesis of

- Conducting Polymers. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 452 (1), 87–95.
- (235) Raymond, D. E.; Harrison, D. J. Observation of Pyrrole Radical Cations as Transient Intermediates during the Anodic Formation of Conducting Polypyrrole Films. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 361 (1–2), 65–76.
- (236) Hubbard, A. T. Study of the Kinetics of Electrochemical Reactions by Thin-Layer Voltammetry: I. Theory. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1969**, 22 (2), 165–174.
- (237) Roncali, J. Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chem. Rev.* **1992**, 92 (4), 711–738.
- (238) Kronik, L. Surface Photovoltage Phenomena: Theory, Experiment, and Applications. *Surf. Sci. Rep.* **1999**, 37 (1–5), 1–206.
- (239) Dittrich, T.; Bönisch, S.; Zabel, P.; Dube, S. High Precision Differential Measurement of Surface Photovoltage Transients on Ultrathin CdS Layers. *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, 79 (11), 113903.
- (240) Brattain, W. H.; Bardeen, J. Surface Properties of Germanium. *Bell Syst. Tech. J.* **1953**, 32 (1), 1–41.
- (241) Marshak, A. H. Modeling Semiconductor Devices with Position-Dependent Material Parameters. *IEEE Trans. Electron Devices* **1989**, 36 (9), 1764–1772.
- (242) Fefer, E.; Kronik, L.; Leibovitch, M.; Shapira, Y.; Riedl, W. In-Situ Monitoring of Surface Chemistry and Charge Transfer at Semiconductor Surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, 104–105, 61–67.
- (243) Gatos, H. C.; Lagowski, J. Surface Photovoltage Spectroscopy—A New Approach to the Study of High-Gap Semiconductor Surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.* **1973**, 10 (1), 130–135.
- (244) Zabel, P.; Dittrich, T.; Liao, Y.-L.; Lin, C.-Y.; Wong, K.-T.; Fungo, F.; Fernandez, L.; Otero, L. Engineering of Gold Surface Work Function by Electrodeposition of Spirobifluorene Donor–acceptor Bipolar Systems. *Org. Electron.* **2009**, 10 (7), 1307–1313.
- (245) Many, A.; Goldstein, Y.; Grover, N. B. *Semiconductor Surfaces*. North-Holland 1965.
- (246) Lüth, H. (Hans). *Surfaces and Interfaces of Solids*; Springer Verlag, 1993.
- (247) Besocke, K.; Berger, S. Piezoelectric Driven Kelvin Probe for Contact Potential Difference Studies. *Rev. Sci. Instrum.* **1976**, 47 (7), 840–842.
- (248) Munakata, C.; Yagi, K.; Warabisako, T.; Nanba, M.; Matsubara, S. Observation of P-N Junctions with a Flying-Spot Scanner Using a Chopped Photon Beam. *Jpn. J. Appl. Phys.*

- 1982**, 21 (Part 1, No. 4), 624–632.
- (249) Fabregat-Santiago, F.; Garcia-Belmonte, G.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J. Characterization of Nanostructured Hybrid and Organic Solar Cells by Impedance Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13 (20), 9083.
- (250) Landsberg, P. T.; Markvart, T. The Carnot Factor in Solar-cell Theory. *Solid. State. Electron.* **1998**, 42 (4), 657–659.
- (251) Honsberg, C. .; Bremner, S. .; Corkish, R. Design Trade-Offs and Rules for Multiple Energy Level Solar Cells. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **2002**, 14 (1–2), 136–141.
- (252) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32 (3), 510–519.
- (253) Mora-Seró, I.; Garcia-Belmonte, G.; Boix, P. P.; Vázquez, M. A.; Bisquert, J. Impedance Spectroscopy Characterisation of Highly Efficient Silicon Solar Cells under Different Light Illumination Intensities. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2 (6), 678.
- (254) Proskuryakov, Y. Y.; Durose, K.; Al Turkestani, M. K.; Mora-Seró, I.; Garcia-Belmonte, G.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Barrioz, V.; Lamb, D.; Irvine, S. J. C. Impedance Spectroscopy of Thin-Film CdTe/CdS Solar Cells under Varied Illumination. *J. Appl. Phys.* **2009**, 106 (4), 44507.
- (255) Yum, J.-H.; Baranoff, E.; Kessler, F.; Moehl, T.; Ahmad, S.; Bessho, T.; Marchioro, A.; Ghadiri, E.; Moser, J.-E.; Yi, C. A Cobalt Complex Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells with High Open-Circuit Potentials. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 631.
- (256) Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Influence of Electrolyte in Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Studied by Impedance Spectroscopy. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, 87 (1–4), 117–131.
- (257) Wang, Q; Moser, J.E and Grätzel, M. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. **2005**.
- (258) Dualeh, A.; Moehl, T.; Tétreault, N.; Teuscher, J.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Impedance Spectroscopic Analysis of Lead Iodide Perovskite-Sensitized Solid-State Solar Cells. *ACS Nano* **2014**, 8 (1), 362–373.
- (259) Gonzalez-Pedro, V.; Juarez-Perez, E. J.; Arsyad, W.-S.; Barea, E. M.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J. General Working Principles of CH₃NH₃PbX₃ Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, 14 (2), 888–893.

- (260) Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Mora-Sero, I. Chapter 3. Characterization of Capacitance, Transport and Recombination Parameters in Hybrid Perovskite and Organic Solar Cells. In *Unconventional Thin Film Photovoltaics*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2016; 57–106.
- (261) Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Guerrero, A. Impedance Characteristics of Hybrid Organometal Halide Perovskite Solar Cells. In *Impedance Characteristics of Hybrid Organometal Halide Perovskite Solar Cells*; Park, N.-G., Ed. Springer. Switzerland, 2016; 163–200.
- (262) Mooney, J. B.; Radding, S. B. Spray Pyrolysis Processing. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1982**, *12* (1), 81–101.
- (263) Meyerhofer, D. Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49* (7), 3993–3997.
- (264) Durantini, J.; Morales, G. M.; Santo, M.; Funes, M.; Durantini, E. N.; Fungo, F.; Dittrich, T.; Otero, L.; Gervaldo, M. Synthesis and Characterization of Porphyrin Electrochromic and Photovoltaic Electropolymers. *Org. Electron.* **2012**, *13* (4), 604–614.
- (265) Kadish, K. M.; Van Caemelbecke, E. Electrochemistry of Porphyrins and Related Macrocycles. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7* (5), 254–258.
- (266) Huang, C.-W.; Yuan Chiu, K.; Cheng, S.-H. Novel Spectral and Electrochemical Characteristics of Triphenylamine-Bound Zinc Porphyrins and Their Intramolecular Energy and Electron Transfer. *Dalt. Trans.* **2005**, *0* (14), 2417.
- (267) Huang, C.-Y.; Su, Y. O. Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies of Triphenylamine-Bound Zinc Porphyrins. *Meet. Abstr.* **2007**, *1* (1), 38–38.
- (268) Nelson, R. F.; Feldberg, S. W. Chronoamperometric Determination of the Rate of Dimerization of Some Substituted Triphenylamine Cation Radicals. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73* (8), 2623–2626.
- (269) Marcoux, L. S.; Adams, R. N.; Feldberg, S. W. Dimerization of Triphenylamine Cation Radicals. Evaluation of Kinetics Using the Rotating Disk Electrode. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73* (8), 2611–2614.
- (270) Bedioui, F.; Devynck, J.; Bied-Charreton, C. Immobilization of Metalloporphyrins in Electropolymerized Films: Design and Applications. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28* (1), 30–36.
- (271) Oyama, M.; Nozaki, K.; Okazaki, S. Pulse-Electrolysis Stopped-Flow Method for the Electrochemical Analysis of Short-Lived Intermediates Generated in the

- Electrooxidation of Triphenylamine. *Anal. Chem.* **1991**, *63* (14), 1387–1392.
- (272) Janssen, R. A. J.; Nelson, J. Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (13), 1847–1858.
- (273) Dietrich, M.; Heinze, J.; Heywang, G.; Jonas, F. Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Polyalkylenedioxythiophenes. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *369* (1–2), 87–92.
- (274) Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Blomquist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A. In Situ Spectroelectrochemical Characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Electrochim. Acta* **1999**, *44* (16), 2739–2750.
- (275) D'Souza, F.; Gadde, S.; Islam, D.-M. S.; Wijesinghe, C. A.; Schumacher, A. L.; Zandler, M. E.; Yasuyaki Araki, A.; Ito, O. Multi-Triphenylamine-Substituted Porphyrin-Fullerene Conjugates as Charge Stabilizing “Antenna–Reaction Center” Mimics. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111* (35), 8552–8560.
- (276) Milanesio, M. E.; Gervaldo, M.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N. Synthesis and Photophysical Properties of Zn(II) Porphyrin-C₆₀ Dyad with Potential Use in Solar Cells. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15* (12), 844–851.
- (277) Photosensitization of Thin SnO₂ Nanocrystalline Semiconductor Film Electrodes with Electron Donor–acceptor Metallodiporphyrin Dyad. *Chem. Phys.* **2005**, *312* (1–3), 97–109.
- (278) Suarez, M. B.; Durantini, J.; Otero, L.; Dittrich, T.; Santo, M.; Milanesio, M. E.; Durantini, E.; Gervaldo, M. Electrochemical Generation of Porphyrin-Porphyrin and Porphyrin-C₆₀ Polymeric Photoactive Organic Heterojunctions. *Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 399–406.
- (279) Mi, D.; Kim, J.-H.; Yoon, S. C.; Lee, C.; Lee, J.-K.; Hwang, D.-H. Synthesis and Characterization of a Novel Fullerene Derivative Containing Carbazole Group for Use in Organic Solar Cells. *Synth. Met.* **2011**, *161* (13–14), 1330–1335.
- (280) Kim, H. U.; Mi, D.; Kim, J.-H.; Park, J. B.; Yoon, S. C.; Yoon, U. C.; Hwang, D.-H. Carbazole-Containing Fullerene Derivatives for P3HT-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105* (105), 6–14.
- (281) Ambrose, J. F.; Nelson, R. F. Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115* (11), 1159.
- (282) Echegoyen, L.; Echegoyen, L. Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives. **1998**.
- (283) Ambrose, J. F.; Carpenter, L. L.; Nelson, R. F. Electrochemical and Spectroscopic Properties of Cation Radicals. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122* (7), 876.

- (284) Lapkowski, M.; Zak, J.; Karon, K.; Marciniak, B.; Prukala, W. The Mixed Carbon–nitrogen Conjugation in the Carbazole Based Polymer; the Electrochemical, UV-Vis, EPR, and IR Studies on 1,4 bis[(E)-2-(9H-Carbazol-9-yl)vinyl]benzene. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (11), 4105–4111.
- (285) Fungo, F.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N. Synthesis of Porphyrin Dyads with Potential Use in Solar Energy Conversion. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (3), 645–650.
- (286) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Molecular Mimicry of Photosynthetic Energy and Electron Transfer. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26* (4), 198–205.
- (287) Gervaldo, M.; Otero, L.; Milanesio, M. E.; Durantini, E. N.; Silber, J. J.; Sereno, L. E. Photosensitization of Thin SnO₂ Nanocrystalline Semiconductor Film Electrodes with Electron Donor–acceptor Metallodiporphyrin Dyad. *Chem. Phys.* **2005**, *312* (1–3), 97–109.
- (288) Durantini, J.; Otero, L.; Funes, M.; Durantini, E. N.; Fungo, F.; Gervaldo, M. Electrochemical Oxidation-Induced Polymerization of 5,10,15,20-tetrakis[3-(N-Ethylcarbazoyl)]porphyrin. Formation and Characterization of a Novel Electroactive Porphyrin Thin Film. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (11), 4126–4134.
- (289) Kadish, K. M.; Van Caemelbecke, E. Electrochemistry of Porphyrins and Related Macrocycles. *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7* (5), 254–258.
- (290) El-Khouly, M. E.; Ju, D. K.; Kay, K.-Y.; D’Souza, F.; Fukuzumi, S. Supramolecular Tetrad of Subphthalocyanine-Triphenylamine-Zinc Porphyrin Coordinated to Fullerene as an “Antenna-Reaction-Center” Mimic: Formation of a Long-Lived Charge-Separated State in Nonpolar Solvent. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (21), 6193–6202.
- (291) Guldi, D. M. Fullerene–porphyrin Architectures; Photosynthetic Antenna and Reaction Center Models. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31* (1), 22–36.
- (292) Sotzing, G. A.; Reddinger, J. L.; Katritzky, A. R.; Soloducho, J.; Musgrave, R.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. Multiply Colored Electrochromic Carbazole-Based Polymers. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1578–1587.
- (293) Leijtens, T.; Bush, K.; Cheacharoen, R.; Beal, R.; Bowring, A.; McGehee, M. D. Towards Enabling Stable Lead Halide Perovskite Solar Cells; Interplay between Structural, Environmental, and Thermal Stability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (23), 11483–11500.
- (294) Ono, L. K.; Juarez-Perez, E. J.; Qi, Y. Progress on Perovskite Materials and Solar Cells with Mixed Cations and Halide Anions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (36), 30197–

- 30246.
- (295) Mitzi, D. B. *Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials*; John Wiley & Sons, Inc., 2007; 1–121.
- (296) Edri, E.; Kirmayer, S.; Cahen, D.; Hodes, G. High Open-Circuit Voltage Solar Cells Based on Organic–Inorganic Lead Bromide Perovskite. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (6), 897–902.
- (297) Edri, E.; Kirmayer, S.; Kulbak, M.; Hodes, G.; Cahen, D. Chloride Inclusion and Hole Transport Material Doping to Improve Methyl Ammonium Lead Bromide Perovskite-Based High Open-Circuit Voltage Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (3), 429–433.
- (298) Snaith, H. J. Perovskites: The Emergence of a New Era for Low-Cost, High-Efficiency Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (21), 3623–3630.
- (299) Liu, D.; Kelly, T. L. Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nat. Photonics* **2013**, *8* (2), 133–138.
- (300) Castelli, I. E.; García-Lastra, J. M.; Thygesen, K. S.; Jacobsen, K. W. Bandgap Calculations and Trends of Organometal Halide Perovskites. *APL Mater.* **2014**, *2* (8), 81514.
- (301) Filip, M. R.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J.; Giustino, F. Steric Engineering of Metal-Halide Perovskites with Tunable Optical Band Gaps. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5757.
- (302) Liu, Y.; Yang, Z.; Cui, D.; Ren, X.; Sun, J.; Liu, X.; Zhang, J.; Wei, Q.; Fan, H.; Yu, F.; et al. Two-Inch-Sized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) Crystals: Growth and Characterization. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (35), 5176–5183.
- (303) Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Mora-Sero, I. Chapter 3. Characterization of Capacitance, Transport and Recombination Parameters in Hybrid Perovskite and Organic Solar Cells. In *Unconventional Thin Film Photovoltaics*; Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016; 57–106.
- (304) Dualeh, A.; Moehl, T.; Tétreault, N.; Teuscher, J.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Impedance Spectroscopic Analysis of Lead Iodide Perovskite-Sensitized Solid-State Solar Cells. *ACS Nano* **2014**, *8* (1), 362–373.
- (305) Unger, E. L.; Bowring, A. R.; Tassone, C. J.; Pool, V. L.; Gold-Parker, A.; Cheacharoen, R.; Stone, K. H.; Hoke, E. T.; Toney, M. F.; McGehee, M. D. Chloride in Lead Chloride-Derived Organo-Metal Halides for Perovskite-Absorber Solar Cells. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (24), 7158–7165.

- (306) Yu, H.; Wang, F.; Xie, F.; Li, W.; Chen, J.; Zhao, N. The Role of Chlorine in the Formation Process of “CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x Perovskite. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (45).
- (307) Ke, W.; Fang, G.; Liu, Q.; Xiong, L.; Qin, P.; Tao, H.; Wang, J.; Lei, H.; Li, B.; Wan, J.; et al. Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (21), 6730–6733.
- (308) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* **2013**, *501* (7467), 395–398.
- (309) Gubbala, S.; Chakrapani, V.; Kumar, V.; Sunkara, M. K. Band-Edge Engineered Hybrid Structures for Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanowires. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (16), 2411–2418.
- (310) Jeng, J.-Y.; Chiang, Y.-F.; Lee, M.-H.; Peng, S.-R.; Guo, T.-F.; Chen, P.; Wen, T.-C. CH₃NH₃PbI₃ Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (27), 3727–3732.
- (311) Wojciechowski, K.; Leijtens, T.; Siprova, S.; Schlueter, C.; Hörantner, M. T.; Wang, J. T.-W.; Li, C.-Z.; Jen, A. K.-Y.; Lee, T.-L.; Snaith, H. J. C₆₀ as an Efficient N-Type Compact Layer in Perovskite Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (12), 2399–2405.
- (312) Zhong, Y.; Munir, R.; Balawi, A. H.; Sheikh, A. D.; Yu, L.; Tang, M.-C.; Hu, H.; Laquai, F.; Amassian, A. Mesostuctured Fullerene Electrodes for Highly Efficient n-i-p Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (5), 1049–1056.
- (313) and, L. E.; Echegoyen, L. E. *Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivatives.* **1998**.
- (314) Yamazaki, T.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Furukawa, K.; Morita, M.; Maruyama, N.; Yamao, T.; and Fujita, S. Synthesis and Electrolytic Polymerization of the Ethylenedioxy-Substituted Terthiophene–Fullerene Dyad. *Org. Lett.*, **2004**, *6* (26), 4865–4868.
- (315) Otero, M.; Dittrich, T.; Rappich, J.; Heredia, D. A.; Fungo, F.; Durantini, E.; Otero, L. Photoinduced Charge Separation in Organic-Inorganic Hybrid System: C₆₀-Containing Electropolymer / CdSe-Quantum Dots. *Electrochim. Acta* **2015**, *173*, 316–322.
- (316) Fravventura, M. C.; Hwang, J.; Suijkerbuijk, J. W. A.; Erk, P.; Siebbeles, L. D. A.; Savenije, T. J. Determination of Singlet Exciton Diffusion Length in Thin Evaporated C₆₀ Films for Photovoltaics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (17), 2367–2373.
- (317) Shao, S.; Abdu-Aguye, M.; Qiu, L.; Lai, L.-H.; Liu, J.; Adjokatse, S.; Jahani, F.; Kamminga, M. E.; ten Brink, G. H.; Palstra, T. T. M. Elimination of the Light Soaking Effect and Performance Enhancement in Perovskite Solar Cells Using a Fullerene

- Derivative. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9 (7), 2444–2452.
- (318) Gottesman, R.; Lopez-Varo, P.; Gouda, L.; Jimenez-Tejada, J. A.; Hu, J.; Tirosh, S.; Zaban, A.; Bisquert, J. Dynamic Phenomena at Perovskite/Electron-Selective Contact Interface as Interpreted from Photovoltage Decays. *Chem* **2016**, 1 (5), 776–789.
- (319) Guerrero, A.; You, J.; Aranda, C.; Kang, Y. Interfacial Degradation of Planar Lead Halide Perovskite Solar Cells. *ACS Nano*, **2016**, 10 (1), 218–224.