



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA

**CARRERA DE INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERO EN ELECTRÓNICA Y TELECOMUNICACIONES**

**TEMA: CALIBRACIÓN DE TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE
PELÍCULAS FINAS PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES
ORGÁNICAS NANOESTRUCTURADAS**

AUTOR: CAPT CRUZ CRUZ, RICARDO MANUEL

DIRECTOR: ANGULO, YOLANDA PhD

SANGOLQUÍ

2016



DEPARTAMENTO DE ELÉCTRICA Y ELECTRÓNICA
CARRERA DE INGENIERÍA EN ELECTRÓNICA Y
TELECOMUNICACIONES

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo titulado "CALIBRACIÓN DE TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS FINAS PARA LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS NANOESTRUCTURADAS", realizado por el señor **CAPT DE COM. CRUZ CRUZ RICARDO MANUEL**, ha sido revisado en su totalidad y analizado en el software anti-plagio, el mismo que cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar al señor **CAPT DE COM. CRUZ CRUZ RICARDO MANUEL** para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 2 de agosto de 2016

Yolanda Angulo Ph.D

DIRECTOR



**DEPARTAMENTO DE ELECTRICA Y
ELECTRONICA
CARRERA DE ELECTRONICA Y
TELECOMUNICACIONES**

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **CAPT RICARDO MANUEL CRUZ CRUZ**, con cédula de identidad N° 1711517134, declaro que este trabajo de titulación "**CALIBRACION DE TECNICAS DE DEPOSICION DE PELICULAS FINAS PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES ORGANICAS NANOESTRUCTURADAS**" ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolqui, 04 de septiembre de 2016

CAPT RICARDO M CRUZ CRUZ

C.C.1711517134



**DEPARTAMENTO DE ELECTRICA Y
ELECTRONICA
CARRERA DE ELECTRONICA Y
TELECOMUNICACIONES**

AUTORIZACIÓN

Yo, **CAPT RICARDO MANUEL CRUZ CRUZ**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación "**CALIBRACION DE TECNICAS DE DEPOSICION DE PELICULAS FINAS PARA LA FABRICACION DE CELDAS SOLARES ORGANICAS NANOESTRUCTURADAS**" cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolqui, 04 de septiembre de 2016


CAPT RICARDO M CRUZ CRUZ

C.C.1711517134

DEDICATORIA

He visto más allá que otros seres humanos porque me he subido en hombros de gigantes.

Isaac Newton

Este trabajo de investigación lo dedico a la familia, a los profesores que confiaron en mi para llegar a buen término en este reto propuesto.

AGRADECIMIENTO

A Dios, que ha sido mi fortaleza y mi guía en todos los momentos de mi vida, a la Virgencita de Quinche y mi Magdalena que desde el cielo siempre buscan lo mejor para mí y los míos.

A mi familia Gaby, Nohelia y Ricky, por ser siempre mi apoyo incondicional y más que todo, mi impulso para conseguir las metas propuestas.

A mis padres Fabián e Inés, a mis tíos Josefina, Lucila, Juan y Mathi, a mis hermanos, cuñadas, sobrinas y todos los que de alguna forman estuvieron a mi lado en esta fase de mi vida.

A mis profesores, que supieron guiar con sus conocimientos durante mi vida estudiantil, a mis compañeros que juntos hombro a hombro construimos este logro en nuestras vidas.

Gracias a todos por estar siempre con una palabra de aliento en cada momento.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	ABSTRACT.....	xiii
2.	PRÓLOGO	xiv
3.	GLOSARIO	xvi
1.	CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1.	ANTECEDENTES.....	1
1.2.	ALCANCE DEL PROYECTO	3
1.3.	OBJETIVOS.....	5
1.3.1.	General.....	5
1.3.2.	Específicos.....	5
2.	CAPÍTULO 2 FUNDAMENTO TEÓRICO	7
2.1.	INTRODUCCIÓN A LAS ENERGÍAS RENOVABLES.....	7
2.2.	Tipos de energías renovables.....	8
2.3.	ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA	11
2.3.1.	Introducción	11
2.3.2.	Estado del arte	12
2.3.3.	Estudios realizados sobre semiconductores orgánicos.....	13
2.4.	celdas solares orgánicas (OPVs).....	16
2.4.1.	Introducción	16
2.4.2.	Estado actual de la investigación en el País	18
2.5.	PELICULAS FINAS	19
2.6.	funcionamiento de las celdas solares organicas opvs	19
3.	22	
4.	CAPÍTULO 3 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN Y	
	CARACTERIZACIÓN	22
3.1.	tecnicas de crecimiento de peliculas finas.....	22
3.1.1.	Técnica de deposición física Sputtering.....	23
3.1.2.	Técnica de deposición por solución Spin Coater	27

3.2. LITOGRAFÍA	29
3.2.1. Grabado Físico.....	30
3.2.2. Grabado Químico.....	31
3.3. espectroscopia optica ABSORVANCIA uv-vis	32
3.4. PERFILOMETRia	34
3.5. microscopio de fuerza atómica (AFM)	38
3.6. análisis electrico	44
5. CAPÍTULO 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	45
4.1. MATERIALES.....	45
4.1.1. Pigmentos Naturales.....	45
4.1.2. Síntesis de nanopartículas	46
4.2. fabricación de la celda solar orgánica	47
4.2.1. Grabado de la geometría:	47
4.2.2. Limpieza del sustrato:.....	48
4.2.3. Crecimiento de la película activa, Cochinilla (Spin Coating).....	49
4.2.4. Crecimiento de la película fina de oro Au (Sputtering)	50
6. CAPÍTULO 5	52
RESULTADOS	52
5.1. PELICULAS FINAS	52
5.1.1. Spin Coating.....	52
5.1.2. Sputtering	53
5.1.3. Grabado	57
5.2. Caracterización de películas finas.....	58
5.2.1. Absorbancia	58
5.2.2. Análisis con el microscopio de fuerza atómica (AFM)	60
5.2.3. LAMPARA SOLAR	65
7. CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
6.1. Conclusiones.....	69
6.2. Recomendaciones	70
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales fuentes de Energías Renovables	8
Figura 2 Configuración de un Sistema Solar Fotovoltaico	12
Figura 3. Desarrollo de eficiencia de las diferentes tecnologías según NREL	15
Figura 4. Película fina soportado por un sustrato.....	19
Figura 5. Esquema de una celda OPV de homojuntura.....	20
Figura 6. Técnicas de deposición de películas finas.....	23
Figura 7. Proceso de crecimiento de películas finas [13].....	23
Figura 8. Proceso físico de Sputtering.....	24
Figura 9. Sputter Coater Q150R	25
Figura 10 Proceso de calibración de espesor de películas finas	26
Figura 11. Proceso físico de Spin coating.....	27
Figura 12. Spin Coater WS-650-23.....	28
Figura 13. Panel frontal del Spin Coater WS-650-23.....	28
Figura 14. Proceso de grabado láser.....	30
Figura 15. Grabado físico	31
Figura 16. Vidrio ITO antes y después del grabado físico	31
Figura 17. Grabado químico	32
Figura 18. Vidrio ITO antes y después del grabado químico	32
Figura 19. Efectos físicos de los elementos y sustancias	33
Figura 20. Espectrofotómetro Specord 600S.....	34
Figura 21. Medición de rugosidad con perfilometro	35
Figura 22. Perfilometro DektakXT.....	35
Figura 23. Ingreso de parámetros de operación para el perfilometro	36
Figura 24. Vista 3d del crecimiento de la película de oro.....	38
Figura 25. Funcionamiento del AFM	39
Figura 26. AFM Bruker Icom.....	40
Figura 27. Vista ampliada de la punta de prueba SCANASYST-AIR.....	41

Figura 28. Vista ampliada de la punta de prueba SMC-PIC	42
Figura 29. Vista ampliada de la punta de prueba MESP	43
Figura 30. Lámpara solar PV Measurements	44
Figura 31. Solución de cochinilla	45
Figura 32. Geometría grabado con Láser	48
Figura 33. Proceso de limpieza.....	49
Figura 34. Diferencia entre hidrofílico e hidrofóbico.....	49
Figura 35. Proceso de Spin Coating	50
Figura 36. Máscara de acrílico.....	51
Figura 37. Sobreposición de capas finas, wafer terminado el proceso.....	51
Figura 38. Rasgado de los dispositivos	52
Figura 39. Perfilometría en 3d de la Cochinilla con NPsAg	53
Figura 40. Comparación medidas prácticas y teóricas	54
Figura 41. Promedio de deposiciones.....	55
Figura 42. Espesor con una corriente de 50 mA.....	56
Figura 43. Espesor medido al final de las pruebas	56
Figura 44. Dos protocolos para el grabado.....	57
Figura 45. Comparación de resistencia vs distancia.....	58
Figura 46. Absorbancia a diferentes velocidades de crecimiento	59
Figura 47. Comparación de la absorbancia entre cochinilla y cochinilla con NPs.....	60
Figura 48. Imagen de AFM de ITO Au e ITO+Au a 5um.....	61
Figura 49. Imagen de AFM del crecimiento sobre ITO + Pigmento + AgNPs	61
Figura 50. Medida de las nanoparticulas	62
Figura 51. Imagen de AFM del Campo eléctrico cochinilla, cochinilla +NPsAg, Au.....	63
Figura 52. Imagen de AFM conductividad cochinilla y cochinilla + NPsAg ..	64
Figura 53. Comparación de la conductividad.....	64
Figura 54. Curva característica I-V	65
Figura 55. Medición del área activa	66
Figura 56. Densidad de corriente vs voltaje	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Parámetros de funcionamiento del sputter coater.....	25
Tabla 2. Parámetros de vacío del sputter coater	26
Tabla 3. Especificaciones de la punta de prueba SCANASYST-AIR.....	41
Tabla 4. Especificaciones del cantiléver de SCANASYST-AIR	41
Tabla 5. Especificaciones de la punta de prueba SMC-PIC	42
Tabla 6. Especificaciones del cantiléver de SMC-PIC	42
Tabla 7. Especificaciones de la punta MESP	43
Tabla 8. Especificaciones del cantiléver de MESP	43

RESUMEN

En esta tesis, se examina la posibilidad de mejorar la eficiencia de la célula solar orgánica con la geometría OPV, a través de pigmentos naturales con nanopartículas de plata. Para ello, diferentes técnicas de deposición de películas delgadas, técnicas de limpieza de sustratos y técnicas de caracterización de películas delgadas y dispositivos se han estudiado y entrenado. El uso adecuado de estas técnicas se puede observar en la operación y eficiencia de la estructura del dispositivo. Una estructura OPV ha sido estudiada, este dispositivo evidencia una eficiencia de 1,89%, esta eficiencia puede mejorarse por el uso de una película fina de pigmento con nanopartículas de plata de 60 nm de espesor en la fabricación del dispositivo. Los resultados obtenidos con las técnicas de absorción, morfología y eléctrica de las muestras, indican que el uso de pigmentos con nanopartículas incrementan la eficiencia de la absorción y la conductividad de la película fotoactiva delgada.

Palabras Claves — Absorbancia, espectroscopia, fotovoltaica homojuntura, litografía, morfología, nanopartículas, OPV, OLED, rugosidad.

ABSTRACT

In this thesis, the possibility of enhancing the efficiency of organic solar cell with OPVs geometry, through natural pigments with nanoparticles of silver is examined.

For that, different techniques of deposition of thin films, techniques of cleaning of substrates and techniques of characterization of thin films and devices have been studied and trained. The proper use of these techniques can be observed in the operation and efficiency of the device. One OPV structure has been studied, these device evidences an efficiency of 1.89%, this efficiency can be enhanced by the use of a thin film of pigment with nanoparticles of silver of 60nm of thickness in the manufactured of device.

Results obtained with the techniques of absorption, morphology and electrical of the samples, indicate than using pigments with nanoparticles increment the efficiency of absorption and conductivity of the photoactive thin film.

KEY WORDS: Absorbance spectroscopy, photovoltaic homojuntura, lithography, morphology, nanoparticles, OPV, OLED, roughness.

PRÓLOGO

El evidente crecimiento e importancia que se ha dado a las energías renovables en la actualidad hace necesario incluirla como parte de la formación académica universitaria que incluya un conocimiento completo y útil para las diferentes carreras de Ingeniería Eléctrica Electrónica y Mecánica en lo referente a ésta área de conocimiento.

En los últimos años se ha despertado el interés en las películas finas centrando sus aplicaciones en la óptica. Sin embargo al utilizarla en la microelectrónica, nace la importancia de comprender la naturaleza intrínseca de las películas. Las propiedades eléctricas de las películas finas por mucho tiempo han sido de interés teórico y práctico, se produce una revolución del estado sólido, creando nuevas funciones como conductores eléctricos de película fina, aislantes eléctricos, obteniendo en base a estos, componentes y sistemas eléctricos con mayor eficiencia y de forma fiable en chips de circuitos integrados microscópicos.

Actualmente en los laboratorios de la Universidad de las Fuerzas Armadas - ESPE se cuenta con la tecnología para iniciar la investigación en esta área de conocimiento, conformando equipos multidisciplinarios, para esta investigación intervienen miembros del CENCINAT, físicos, químicos, biólogos, matemáticos e ingenieros para obtener resultados óptimos que dé inicio a un emprendimiento en la fabricación de celdas solares orgánicas basadas en pigmentos extraídos de la flora endémica del Ecuador.

El gran reto en el desarrollo de las OPVs es el abaratamiento de los costos de fabricación manteniendo una serie de requisitos en niveles altos como son la estabilidad, eficiencia con el fin de poder competir con la actual tecnología de silicio.

Los materiales orgánicos al momento presentan ventajas como el impacto en la seguridad del medio ambiente y fundamentalmente por la posibilidad de producir dispositivos flexibles, que absorban la radiación a distintas longitudes de onda y en los que es posible modular las propiedades electrónicas.

GLOSARIO

A

Absorbancia.- Característica de los materiales de absorber parte de la longitud de onda de la luz. (UV, visible, IR)

AFM.- Microscopio de fuerza atómica, empleado para observar rugosidad y realizar caracterización del campo eléctrico y magnético de una muestra

Argón [Ar].- De la familia de los gases nobles, conocido como gas inerte, su número atómico 18.

B

Biomasa.- Acumulación de materia orgánica que al descomponerse produce gas metano que se utiliza para calefactores y cocinas.

C

Calibración.- Es la comparación de una medición con un estándar, o la comparación de desvió entre los valores teóricos con los prácticos, para reducirlos o eliminarlos.

Cantiléver.- Sistema de soporte voladizo, de estructura flexible, compuesta de silicio que sostiene la punta, la combinación punta cantiléver permite diferentes estudios haciendo uso de varios modos de medición, los más usados son: modo de contacto, modo de no contacto, modo tapping.

Caracterización.- identificar las propiedades físicas, químicas, eléctricas, estructurales, morfología, térmicas, etc.

Centrifugar.- Separar por medio de la fuerza giratoria. Los componentes se desplazan fuera del eje de rotación de la centrifuga.

CO_2 .- Dióxido de carbono, fórmula química, gas incoloro, inoloro.

Corroer.- destruir progresivamente una cosa penetrando de afuera hacia adentro.

D

Desgaste.- Pérdida de masa de la superficie de un material en estado sólido, por interacción mecánica con otro cuerpo en contacto.

E

Electrolitos.- Es una sustancia que contiene iones libres, que facilitan la conducción eléctrica.

EFCR.- Edificios Fotovoltaicos Conectados a la Red, construcciones autosuficientes que suministran energía en redes de distribución al tener excedentes.

Eficiencia.- Utilizar los medios disponibles de manera racional para llegar a una meta. En este caso es la medida de transformación de la luz solar en energía eléctrica.

Energía renovable.- Es la energía que se obtiene de fuentes naturales, consideradas inagotables, por ser capaces de regenerarse por medios naturales.

Eólica.- Energía que se produce por la fuerza del movimiento del viento, la energía cinética generada por las corrientes de aire, son convertidas en otras energías para actividades humanas.

Espectro Electromagnético.- Radiación electromagnética que emiten o absorben una sustancia o elemento.

Espectroscopia.- Es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, como la absorción o emisión de energía radiante. Se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética de ciertas longitudes de onda.

Espectrofotómetro.- Instrumento que permite medir, en función de longitud de onda, la absorbancia de los elementos o sustancias.

eV.- Electrón-voltio, unidad de energía que equivale a la energía cinética que adquiere un electrón al ser acelerado por una diferencia de potencial en el vacío de un voltio. $1eV = 1,602176462 * 10^{-19} J$

F

Fotovoltaica.- Que genera una fuerza electromotriz cuando se encuentra bajo la acción de una radiación luminosa.

G

Geotérmica.- Aprovechar el calor del interior de la Tierra, actualmente con el progreso en los métodos de perforación y bombeo permiten explorar la energía geotérmica en diferentes lugares del mundo.

H

HCl.- Ácido Clorhídrico, muy corrosivo, empleado como un reactivo químico.

Heterojuntura.- Unión de dos diferentes materiales, pero deben tener varias características físicas comparables para que se ajusten y tener la menor pérdida de voltaje.

Hidráulica.- Rama de la física que estudia los fluidos en función de sus propiedades específicas

Homogénea.- Elemento formado por características comunes en su clase y naturaleza, para este estudio es una superficie homogénea sin mayores imperfecciones.

Homojuntura.- Unión de dos diferentes materiales, con similares características.

I

Impurezas.- Turbios y materiales extraños que pueden aparecer accidentalmente

IR.- Radiación infrarroja, radiación electromagnética y térmica de mayor longitud de onda que la luz visible y menor que de las microondas.

ITO.-Óxido de Indio i Estaño, compuesto químico constituido por oxido de estaño un metal común y oxido de indio un metal raro, material semiconductor tipo n, forma parte de los óxidos conductores transparentes.

L

Litografía.- Técnica de impresión o grabado, que consiste en trazar un dibujo sobre un soporte rígido madera, vidrio, metal, etc.

M

Maremotriz.- Energía que se produce por la fuerza del movimiento del agua de mar, la energía cinética generada por las corrientes de marinas.

Moléculas.- Grupo eléctricamente neutro y suficientemente estable de al menos dos átomos en una configuración definida, unidos por enlaces químicos fuertes (covalentes o iónico).

Monocristalino.- Un monocristal es un material en el que la red cristalina es continua.

Morfología.- Estudia las estructuras de un organismo o sistema y sus respectivas características. Tanto en la apariencia externa como aspectos de la estructura interna.

N

Nanoestructura.- Estructura de un tamaño intermedio entre estructuras moleculares y microscópicas.

NPs .- Abreviatura de nanoparticulas, es una partícula microscópica con por lo menos una dimensión menor que 100 nm. Actualmente son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en biología, electrónica.

NPsAG.- Nanoparticulas de plata

NREL.- National Renewable Energy Laboratory

O

OLEDs.- Organic Light-emitting diode, diodo orgánico de emisión de luz,

OPVs.- Organic Phovoltaics

P

Parámetros.- Argumento, es una variable que permite el manejo de una expresión

Plasma.- Estado de la materia similar al gaseoso, una proporción de sus partículas se encuentran cargadas eléctricamente y no posee equilibrio electromagnético, son buenos conductores eléctricos.

Película fina.- Se refiere a películas cuyo espesor va de 0,1 μm hasta unos 50 nm .

Perfilómetro.- Equipo utilizado para evaluar la rugosidad de una superficie.

Policristalino.- Constituido por más de un tipo de ordenamiento o estructura cristalina, llamadas granos, ordenando de una forma regular durante la solidificación.

R

Radiación.- Propagación de energía en forma de ondas electromagnéticas luminosas, térmicas o partículas subatómicas a través del vacío o de un medio material.

Reflexión.- Es el cambio de dirección de una onda, que al existir un cambio de medio de propagación.

Rugosidad.- Conjunto de irregularidades que posee una superficie.

S

Semiconductor.- Es un elemento que se comporta como un conductor o como un aislante dependiendo de diversos factores como campo eléctrico o magnético.

Soluto.- Sustancia minoritaria de una solución, en general la sustancia de interés.

Solvente.- Sustancia que permite la dispersión de otra, medio dispersante de la solución, establece el estado físico de la solución.

Spin coating.- Proceso que consiste en depositar pequeñas cantidades de solución, que será extendida a gran velocidad por la fuerza centrífuga a la que se somete.

Sputtering.- Pulverización catódica en alto vacío, proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor sobre un sustrato del material bombardeado.

Superficie.- Parte externa de un cuerpo, el control a través de cual se puede saber el espacio que ocupa en el espacio circundante y que, además, lo separa del mismo.

Sustrato.- Medio sólido que protege y da soporte y sobre el cual está en condiciones de ejercer algún tipo de influencia.

T

Transductor.- Dispositivo que recibe energía de una naturaleza eléctrica, mecánica, acústica, etc., y suministra otra energía de diferente naturaleza, pero de características dependientes de la que recibió.

Transmitancia.- Es la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo o solución en determinada cantidad de tiempo.

U

UV.- Radiación ultra violeta, radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida entre los 400 nm y los 15 nm.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El cambio de la matriz productiva impulsada por el Gobierno del Ecuador, brinda incentivos y abre varios campos de estudio e investigación, entre ellos el de las energías renovables que han ganado espacio en su desarrollo, en respuesta a la conciencia con la naturaleza y la generación de gases con efecto invernadero.

Energías limpias o renovables, son energías que se transforman a partir de efectos o recursos naturales, se llega a pensar que son inagotables, las fuentes de energías renovables son mucho mayor que las energías convencionales empleadas, sin embargo su uso al momento es escaso. Técnicamente es accesible a nivel global y suficiente para abastecer seis veces la energía que se consume actualmente.

La primera célula fotovoltaica de silicio fue construida en 1940 y patentada en 1946 por el norteamericano Russell Ohl. En los laboratorios Bell en la década de 1950 Calvin Fuller y Gerald Pearson, trabajan en la materialización de un transistor construido en base de silicio. Darryl Chapin del mismo laboratorio inicio sus estudios con selenio y continuo con silicio obteniendo eficiencias de 2,3% hasta un 6% en la práctica y en la teoría una eficiencia del 23% [1].

La tecnología basada en semiconductores inorgánicos requiere condiciones de fabricación especializadas elevando su costo de producción, restringiendo el empleo masivo del mismo.

Nace como alternativa para abaratar costos de fabricación, tener una producción masiva y mínima generación de residuos, el uso de semiconductores orgánicos. En los últimos veinte años se fortalecen los esfuerzos en el desarrollo de diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), estos estudios impulsan a otras áreas de estudio como las celdas solares orgánicas de películas solidas conocidas como OPVs, que absorben luz y generan electricidad [2].

Las celdas OPVs presentan actualmente una eficiencia de alrededor de 9% [3-4]. La evolución de la eficiencia de conversión lograda desde la década de los 70s se resume así: 1975 alcanza 0,001% [5], en 1986 del 1% [6], en 2006 fue del 5,5% [7], para 2009 llega al 6,1% [8], hasta 2012 se reportan eficiencias superiores al 9% [9], del cuadro de eficiencias presentadas por la NREL[12], se destaca la evolución de las eficiencias que en paneles solares inorgánicos ha sido desde sus inicios en la década de los 70 una progresión lineal, mientras que los paneles solares orgánicos con casi 15 años de su descubrimiento, presentan una escalada de forma exponencial, en este corto tiempo de estudio.

Junto a estos avances en la eficiencia de la conversión de energía, se hace necesario que el esfuerzo de los investigadores se encamine en el desarrollo de nuevos materiales orgánicos e híbridos, con el fin de superar las eficiencias actuales registradas por las celdas solares en base a material inorgánico.

1.2. ALCANCE DEL PROYECTO

Se realizará el estudio del estado del arte de los temas relacionados sobre la investigación y construcción de celdas solares orgánicas.

Con este proyecto de pregrado se da inicio a la investigación dentro de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, sobre el área conocimiento de las Celdas Solares Orgánicas e híbridas, en base a pigmentos naturales endémicos de la región y nanoestructuras como: nanopartículas, nanohilos, nanotubos de carbono, etc.

Para la fabricación del dispositivo y su respectiva caracterización es necesario el estudio y capacitación en técnicas de fabricación de la celda, dentro de estas, las de crecimiento de películas finas a escala manométrica. Se hace necesaria la capacitación en las técnicas de caracterización tanto de las películas finas como del dispositivo a desarrollar.

Entre las técnicas de fabricación a emplearse en este proyecto tenemos las siguientes:

- a) Técnicas de crecimiento de películas delgadas mediante la generación de campo eléctrico (Sputtering).- Esta técnica consiste en el recubrimiento por pulverización catódica, empleada para proporcionar una película fina conductora de electricidad, este fenómeno se da por la expulsión de átomos de un material a un objetivo sólido, esto ocurre cuando la energía cinética de las partículas entrantes es mucho mayor que las energías térmicas convencionales ($\gg 1$ eV), por lo general la pulverización catódica utiliza un plasma de argón. [10]

- b) Técnica de deposición de películas delgadas mediante procesos mecánicos (Spin Coating).- Esta técnica consiste en hacer gotear una solución sobre un sustrato y someter a una rotación controlada para conseguir un revestimiento fino y homogéneo para sustratos planos, en este proceso se deposita una pequeña cantidad de material de

revestimiento en el centro del sustrato, a baja velocidad o sin movimiento, seguido se hace rotar el sustrato a alta velocidad, para difundir el material de recubrimiento por la fuerza centrífuga.

- c) Litografía.- sin ser una técnica de crecimiento de películas finas y dentro del esquema de estudio de celdas solares orgánicas es necesario utilizar métodos de litografía como es el grabado, para obtener la geometría requerida en el dispositivo, esta técnica permite grabar o remover el exceso de material conductor que contiene el sustrato y que va a ser empleado como electrodo primario en el dispositivo. En este estudio se utilizará sustratos de vidrio modificados con una capa fina de óxido de estaño e indio (ITO), este sustrato tiene la característica de ser transparente. Entre los diferentes tipos de grabado se seleccionan dos el grabado químico en base a ácidos y el grabado físico empleando láser.

Entre las técnicas de caracterización de las películas finas y de la celda solar en este proyecto tenemos las siguientes:

- a) Perfilometría.- Para la calibración de las técnicas de deposición de películas finas se utilizará un perfilómetro cuyo método consiste en medir mecánicamente a través de una aguja la topografía de la película fina depositada sobre el sustrato. Esta calibración es de mayor importancia por la necesidad de obtener capas finas y homogéneas en los sustratos y que sirven como base para la fabricación de una celda solar.
- b) Microscopio de fuerza atómica (AFM).- Las técnicas de microscopía de fuerza atómica se empleará para los análisis morfológicos tanto de las películas finas, como del sustrato conductor transparente, este análisis experimental por motivos de tiempo serán desarrolladas con la ayuda de expertos en estas líneas de caracterización, análisis

secundarios que serán necesarios para la obtención de la eficiencia en los dispositivos.

- c) Espectroscopia óptica UV-VIS.- Esta técnica de absorción se basa en la incidir radiación en las longitudes de onda de ultra violeta y luz visible, sobre una muestra, donde se produce la absorción o transmisión parcial de esta radiación. La espectroscopia nos permite establecer en base a análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir la muestra en estudio.

- d) Lámpara solar, Simulador solar y análisis de corriente voltaje.- Una vez calibradas las técnicas de deposición y caracterizadas las películas finas, se fabricará las primeras celdas solares orgánicas con geometría de homojunción. Para la caracterización de las celdas se empleará un simulador solar que se encuentra acoplado a una fuente de corriente/ voltaje y un medidor de potencia, con estos equipos se verificará mediante las curvas J (mA/cm^2) vs V (V) la calibración del equipo de los equipos de deposición de películas finas.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. General

Calibrar técnicas de deposición de películas finas, empleando las técnicas de Sputtering y Spin Coating para la fabricación de celdas solares orgánicas nanoestructuradas.

1.3.2. Específicos

- Calibrar los equipos de deposición sputtering y spin-coating, con el fin de obtener una deposición de películas finas homogéneas y repetibles.

- Crecer y caracterizar espectroscopia y morfológicamente las películas finas obtenidas, mediante técnicas de espectroscopia óptica y de microscopia bajo diferentes condiciones ambientales.
- Analizar protocolos de litografía químico y físico, con el fin de determinar el mejor protocolo para la grabado de la geometría requerida
- Fabricar y caracterizar eléctricamente al menos una celda solar orgánica de homojunción.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. INTRODUCCIÓN A LAS ENERGÍAS RENOVABLES

Las energías renovables son las que producen una energía limpia e inagotable partiendo de fenómenos naturales o de sus efectos y son la alternativa lógica y ecológica a los combustibles fósiles y contaminantes que dominan en la actualidad el panorama energético. El potencial es enorme y algunos expertos consideran que la unión y el desarrollo de todas sus variedades podrían cubrir de sobra las necesidades energéticas de toda la humanidad.

Estas se caracterizan por:

- Ser limpias: no generan residuos de difícil eliminación.
- Su impacto ambiental es reducido. No producen emisiones de CO₂ y otros gases contaminantes a la atmósfera.
- Se producen de forma continua, por lo que son ilimitadas.
- Evitan la dependencia exterior, son autóctonas.
- Son complementarias.
- Son una alternativa viable a las energías convencionales.

Estas fuentes se pueden aplicar en diversos campos como:

- Alumbrado público
- Electrificación de viviendas
- Vehículos
- Vallas publicitarias
- Aplicaciones agrarias

- Telecomunicaciones
- Transportes
- Tratamiento de aguas
- Venta a la red

2.2. TIPOS DE ENERGÍAS RENOVABLES

El aprovechamiento por el hombre de las fuentes de energía renovable, entre ellas la energía solar, eólica e hidráulica, es muy antigua, muchos siglos atrás antes de nuestra era ya se utilizaban y su empleo continuó durante toda la historia hasta la llegada de la “Revolución Industrial”, en la que, debido al bajo precio del petróleo, han sido olvidadas gradualmente.

En la Fig. 1 observamos los diferentes tipos de energías renovables en las que se realiza estudios para fortalecer cada una de estas.



Figura 1. Principales fuentes de Energías Renovables

Entre las principales energías renovables se puede describir:

ENERGÍA SOLAR.- Se conforma por dos tipos de energía la fotovoltaica y la térmica.

FOTOVOLTAICA es la conversión de la energía solar en energía eléctrica, los paneles solares fotovoltaicos de los tejados son los más conocidos, en su evolución se ha desarrollado cuatro generaciones y diversas variedades: paneles de bajo coste, flexibles, aplicables como una pintura sobre cualquier superficie, paneles solares en órbita alrededor de la tierra y hojas artificiales o paneles solares orgánicos que imitan la fotosíntesis de las plantas. TÉRMICA se aprovecha en instalaciones domésticas y grandes centrales para producir electricidad y calor. Gracias a ella se obtiene calefacción, se calienta el agua en viviendas, piscinas, se cuecen alimentos o se secan productos. El poder calorífico del sol también es empleado mediante la “Concentración de energía solar” (CSP), unos espejos que siguen al sol y concentran su calor en un punto, tanto en grandes instalaciones como a pequeña escala. Su variante, la fotovoltaica de concentración (CPV), concentra los rayos en unos paneles de alta eficiencia.

ENERGÍA HIDRAULICA.- Las grandes presas producen el 20% de la electricidad mundial y el 7% de la energía total. La energía hidroeléctrica reduce un 13% la emisión de agentes contaminantes a la atmósfera, siendo criticada por su impacto ambiental y social, como la desaparición de los bosques, de hábitats de rica fauna y de la biodiversidad acuática o desplazamiento de los pueblos y sus habitantes, las centrales minihidráulicas utilizan la fuerza de los caudales de los ríos para producir energía.

ENERGÍA EÓLICA.- Es la más consolidada de las energías renovables, y la de más potencial de desarrollo para los próximos años. Los grandes aerogeneradores se han vuelto parte del paisaje de muchas regiones, aunque han supuesto un impacto ambiental para las aves en algunos casos.

Sus impulsores trabajan en mejores e innovadores diseños, como turbinas de una y dos palas, de eje vertical, voladores, flotantes, minis o híbridos.

ENERGÍA GEOTÉRMICA.- Esta se produce a partir del calor del interior de la Tierra. La geotermia superficial va de los 0 hasta unos 300 metros y a partir de ahí se denomina geotermia profunda. La geotérmica se puede aprovechar en grandes instalaciones, capaces de producir varios megavatios (MW), o en calefacciones de distrito, una especie de calefacción central de un edificio pero para toda una ciudad. Los ciudadanos también pueden instalar sistemas domésticos geotérmicos de calefacción y agua caliente.

ENERGÍA UNDIMOTRIZ Y MAREOMOTRIZ.- La tecnología undimotriz aprovecha la energía del movimiento de las olas. Diversos prototipos se prueban en países como Portugal, Noruega o España. Por su parte, la fuerza de las mareas también se postula como otra energía renovable más, la mareomotriz, aunque al igual que la undimotriz necesita un desarrollo mayor para ser competitiva.

BIOCOMBUSTIBLES.- Los biocombustibles utilizan materiales tan diversos como cereales o aceites desechados para hacer un combustible alternativo a los derivados del petróleo. La fermentación de diversas plantas para convertirlas en alcohol utilizable como gasolina se denomina bioetanol, mientras que los basados en el aceite son los biodiesel. Los biocombustibles han sido criticados porque no serían tan ecológicos como señalan sus defensores. Por ello, se trabaja en una segunda generación que mejora los procesos tecnológicos, se basa en residuos o en materias primas no alimenticias y cultivadas en terrenos no agrícolas o marginales.

BIOMASA.- La biomasa es el conjunto de los residuos orgánicos que genera la sociedad, desde los de la bolsa de basura del consumidor hasta los residuos agrícolas, ganaderos o forestales, según Manuel García, impulsor de Probiomasa, la organización que pretende aprovechar en

España la biomasa como energía renovable. Los ciudadanos pueden utilizarla para climatizar sus viviendas y se pueden abastecer de la electricidad creada en instalaciones específicas. La biomasa resuelve el problema del tratamiento de los residuos desaprovechados del campo y el monte; reduce el riesgo de incendios forestales; ofrece otras posibilidades, como su uso como fertilizante en la agricultura; genera gran cantidad de empleo en zonas rurales; y combate el cambio climático.

En la actualidad tenemos varias otras energías renovables que se encuentran en estudio así tenemos: energía del agua salada, heliocultivo, piezoelectricidad, conversión de energía termal marina, energía de rocas calientes, energía evaporativa, vibraciones inducidas por vórtices, minería lunar, energía solar desarrollada en el espacio extraterrestre.

En el presente proyecto se analizará la energía solar como fuente de energía limpia e inagotable, específicamente la energía fotovoltaica mediante el desarrollo de celdas solares orgánicas y/o híbridas en base a pigmentos naturales endémicos dopados con nanopartículas.

2.3. ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA

2.3.1. Introducción

La energía solar fotovoltaica es la energía que resulta de la conversión directa de la luz solar en electricidad. La energía solar se ha convertido en una atractiva fuente de energía renovable para aplicaciones de electrificación rural y telecomunicaciones.

Tenemos un esquema básico de la siguiente forma: un grupo de paneles solares absorben la energía de la radiación solar, en forma de corriente directa (12 v), esta corriente se regula para protección de las baterías, a continuación se almacena en un grupo de baterías, retornando al regulador el momento que se conecten cargas eléctricas como lámparas radios o televisión si es necesario de coloca un inversor DC/AC que convierte la

corriente almacenada en la batería en corriente alterna y permite el uso de las lámparas eficientes y otros electrodomésticos que funcionan a 120 v AC como Tv a color. Ver Fig 2.

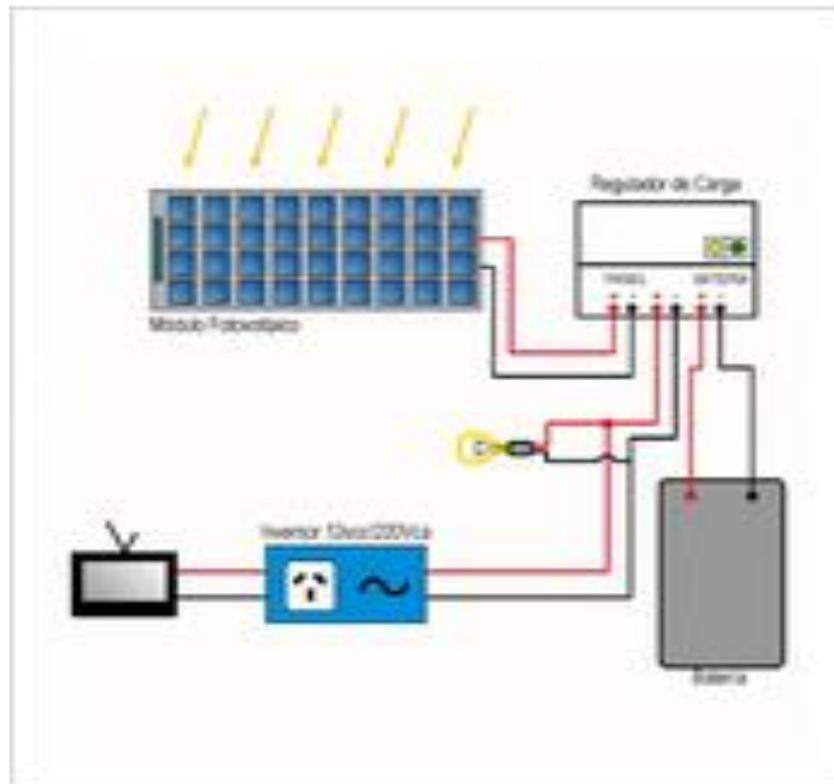


Figura 2 Configuración de un Sistema Solar Fotovoltaico

2.3.2. Estado del arte

La energía fotovoltaica al momento no cuenta con normativas ni estándares, por lo que se han elaborado normativas en su mayoría a nivel nacional, debido a la necesidad inmediata de estándares para su industria y programas de electrificación.

La tecnología fotovoltaica se ha desarrollado principalmente en las siguientes tecnologías: celdas solares de silicio y celdas solares orgánicas. Las primeras han alcanzado la etapa comercial, en tanto las segundas están todavía en etapa de desarrollo.

Celdas de Silicio.- Por su implantación en el mercado se consideran módulos en base de silicio, monocristalino, policristalino y silicio amorfo. En términos globales de producción de módulos (en potencia), la tecnología del silicio amorfo aporta únicamente el 5% del total, se obtienen mediante el crecimiento de capas delgadas de silicio sobre vidrio o metal, frente al 37% del silicio policristalino, su red cristalina no es homogénea, se obtiene por la fusión de trozos de silicio (reciclaje), su costo se reduce y la eficiencia es ligeramente inferior a los monocristalinos y el 55% del monocristalino, requieren un proceso de cristalización que es complicado, costoso y su transporte es difícil por la estructura cristalina.

Por la necesidad de producir energía amigable con el medio ambiente y de bajo costo de producción, se establece como objetivo el desarrollo de nuevos materiales para la fabricación de celdas solares y tener un futuro sostenible y fiable. Tras esa búsqueda de nuevos materiales se introduce la síntesis y/o biosíntesis de materiales orgánicos semiconductores para la fabricación de estos dispositivos, que tienen como meta ser ampliamente disponible en la tierra, con bajo costo, amigable al medio ambiente y fáciles de transportar por tener estructuras moleculares amorfas.

2.3.3. Estudios realizados sobre semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos es un campo relativamente joven, al momento se puede obtener dispositivos con eficiencias entre 10% y 15%, en celdas solares orgánicas.

La ventaja principal que posee las moléculas orgánicas es la versatilidad con que se puede realizar modificaciones en la estructura, propiedad modular que permite obtener propiedades específicas deseadas. La primera evidencia es en el grosor de la deposición de las películas que pueden ser de diámetro de un cabello llegando hasta mil veces más delgadas.

Su deposición se la realiza en temperatura ambiente sobre diversos sustratos dependiendo de los resultados a obtener, característica

fundamental en la fabricación de dispositivos fotónicos y opto-electrónicos como son los OLEDs y OPVs.

La investigación en el campo de los paneles solares orgánicos se da a partir de la búsqueda de nuevas tecnologías que abaraten los costos de fabricación, producción masiva y reducción de residuos que dejan el empleo de silicio.

Los semiconductores orgánicos desde su descubrimiento, se han dado un notable impulso por emular el comportamiento de los dispositivos basados en sustancias inorgánicas. Los estudios se han enfocado en los campos de paneles solares fotovoltaicos (OPV), transistores de efecto de campo (OFETs) y los diodos emisores de luz (OLEDs).

En los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo en el desarrollo de diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) aplicados en pantallas señalizadoras (displays), incluso en iluminación. La investigación de esta tecnología impulsó a otras tecnologías basadas en materiales orgánicos, así se tiene las celdas solares de películas finas de estructura amorfa, conocidas como OPVs y las de estructura semi-líquida e híbrida, que contiene un electrolito líquido y colorantes sensibilizadores o DSSC, estos a diferencia de los OLEDs no generan luz sino absorben la radiación y generan electricidad.

Las celdas OPVs presentan una eficiencia según NREL National Renewable Energy Laboratory una eficiencia del 12% (Fig 3) es una de las estructuras de celdas orgánicas con más amplios estudios y entre las más prometedoras basadas en películas delgadas amorfas de estado sólido.

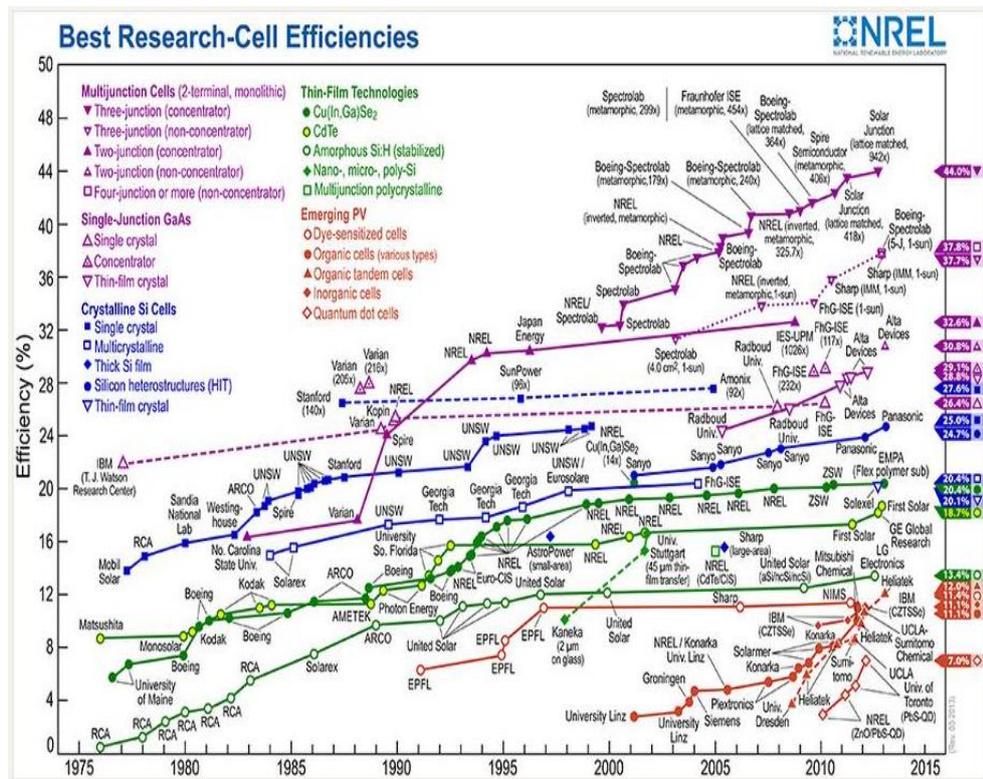


Figura 3. Desarrollo de eficiencia de las diferentes tecnologías según NREL

La evolución de la eficiencia de conversión lograda por las OPVs desde la década de los 70s ha tenido un desarrollo acelerado teniendo en números el siguiente detalle: 1975 fue de 0,001%, en 1986 del 1%, en 2006 alcanza un 5,5%, en 2009 llega a 6,1%, en 2012 obtiene un 9%, en la actualidad se han reportado eficiencias que alcanzan un 13%.

Este incremento de la eficiencia y vida útil de las celdas OPVs, y de los elementos de almacenamiento de la energía eléctrica obtenida permitirán a mediano plazo alcanzar los niveles de la tecnología inorgánica convencional.

Las ventajas de utilizar materiales orgánico, es que su procesamiento no es complicado, el crecimiento de las capas es rápido y las cantidades usadas son pocas, siendo su principal problema la eficiencia, sin embargo es una alternativa para reemplazar los combustibles fósiles, se hace necesario la disminución de costos y el aumento de la eficiencia.

2.4. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS (OPVS)

2.4.1. Introducción

En el reino vegetal se observa el mejor aprovechamiento de la energía solar. Las reacciones físico químicas que se presentan las plantas es un aprovechamiento eficiente de la radiación solar, sin embargo estudios realizados con clorofila no ha dado los resultados esperados por su rápida degradación, pero señala un camino bien marcado para la investigación con altas probabilidades de obtener buenos resultados.

Las celdas solares en base a materiales orgánicos, en la actualidad se desarrollan y maduran desde hace 20 años, durante este tiempo se distingue cuatro cambios en la concepción que se los llamará generaciones, la primera generación aparecen las celdas sensibilizadas por colorantes o DSSC conocidas también como electroquímicas, con el empleo de polímeros conductores aparece la segunda generación con eficiencia de 8,3%, en su rendimiento teórico su comportamiento puede ser similar a los semiconductores tradicionales, la tercera generación son celdas basadas en moléculas pequeñas que son depositadas por procesos físicos similares a las celdas inorgánicas, en la cuarta generación se incluye en el estudio láminas de nanotubos de carbono y grafeno como electrodo se obtiene mejoras en la conducción eléctrica de las celdas.

En la evolución de las celdas fotovoltaicas se inicia con las celdas sensibilizadas con tintes DSSC (dye-sensitized solar cells), desarrolladas por Michael Grätzel y Brian O`Regan basadas en pigmentos fijados en nanomateriales, sensibilizados con un tinte de rutenio, llegando a una eficiencia de 7% a una intensidad de 750 W/m².

La estructura básica de un a DSSC se conforma por un semiconductor transparente, configurado en una red de moléculas de nanoescala, diseñada lo más grande posible, sobre esta recubre una monocapa de tinte sensibilizante, encargada de la absorción de la luz, produce excitones que se

disocian en la interface con el semiconductor y así se produce la fotogeneración de electrones.

Las DSSC se consideran de segunda generación, teniendo un gran potencial para convertirse en celdas de tercera generación, estas celdas presenta las siguientes ventajas:

- Bajo costo de producción
- Variedad de diseño, como transparencia y otros colores
- Flexible y ligero
- Mejor desempeño en condiciones reales.

Utilizando celdas fotoelectroquímicas se lograron alcanzar eficiencias de 15-17% en la conversión fotovoltaica. Sin embargo, la aplicación a gran escala de esta interfaz como alternativa energética no fue posible, ya que los semiconductores idóneos para el aprovechamiento de la energía solar suelen degradarse con relativa rapidez en contacto con electrolitos. En electrolitos no acuosos resulta algo más estable, pero disminuye sensiblemente la eficiencia de las celdas. Los óxidos semiconductores resultan ser mucho más resistentes a la corrosión pero, por presentar una banda prohibida “gap” relativamente ancha, solo aprovechan una parte muy pequeña del espectro solar, por lo que se introduce la otra geometría de celdas solares en base a estructuras orgánicas llamadas OPVs.

Las OPVs presentan actualmente una eficiencia alrededor del 14%, las estructuras empleadas son ampliamente estudiadas dando resultados prometedores en especial las basadas en películas delgadas amorfas de estado sólido. El incremento de la eficiencia, de la vida útil y de buen un sistema de almacenamiento, permitirá a esta tecnología competir con las actuales tecnologías que se encuentran en el mercado.

Sus limitantes por ahora son el tiempo de vida y mejorar su eficiencia. Para con ello y con ayuda de la nanotecnología se introducen una nueva

fusión de material orgánico con nanoestructuras para aumentar el tiempo de vida de los materiales y la eficiencia de los mismos.

Los costos de fabricación siguen siendo muy inferiores a los de las celdas inorgánicas y su fabricación sigue siendo más flexible en los parámetros antes mencionados

2.4.2. Estado actual de la investigación en el País

La investigación y fabricación de OPVs en nuestro país es relativamente nueva, y el número de expertos en nanotecnología es pequeño. Actualmente existen cuatro grupos que lideran la investigación para este propósito, y son grupos de instituciones de educación superior de categoría A. Entre estos dos grupos son la EPN, ESPOL, USF y el grupo que lidera la ESPE, este proyecto tiene como objeto estudiar el problema no solo a nivel teórico o de replicación de productos ya existentes en el mercado, sino que va a incursionar a nivel experimental, nuevos materiales orgánicos. Para ello se utilizará pigmentos naturales endémicos de la región para la fabricación de las celdas solares y para aumentar la eficiencia de los mismos se dopará con diferentes tipos de nanoestructuras. Este proyecto tiene como fin iniciar la investigación en esta geometría OPVs en base a pigmentos naturales nanoestructurados por lo que se ha dividido en dos fases de estudios y análisis, previo a ellas se han venido desarrollando estos nuevos materiales nanoestructurados mediante la extracción del pigmento natural de las diversas materias primas como plantas e insectos y la biosíntesis de estos materiales orgánicos con las nanoestructuras.

En base a la introducción teórica y con el análisis del estado del arte, nos introducimos en el material de estudio de esta investigación que se basa en películas finas su fabricación y caracterización, para lo que se divide en las siguientes fases de estudio de esta tesis son:

- 1) Crecimiento y caracterización, físico química de las películas finas del pigmento natural y del pigmento nanoestructurado.

- 2) Fabricación y análisis de las primeras celdas solares con geometrías básicas

2.5. PELICULAS FINAS

Las películas finas han sido empleadas décadas atrás en manufacturas en dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, capas duras para instrumentos y partes decorativas.

Para ser considerada película fina debe cumplir varias características como espesor desde unos cuantos nanómetros hasta $300\ \mu\text{m}$, debe ser químicamente estable, adherencia al sustrato, debe tener un espesor uniforme. Por ser demasiado delgadas su empleo no es aislado, necesita de un soporte sólido más fuerte y de ciertas características físicas y químicas que se los denomina sustratos.

Su finalidad principal es la de optimizar alguna o varias propiedades de los sustratos recubiertos e incluso adquirir propiedades nuevas, además puede guardar poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato.

En la Fig. 4 se representa una capa fina que por sus características debe soportarse sobre un sustrato.

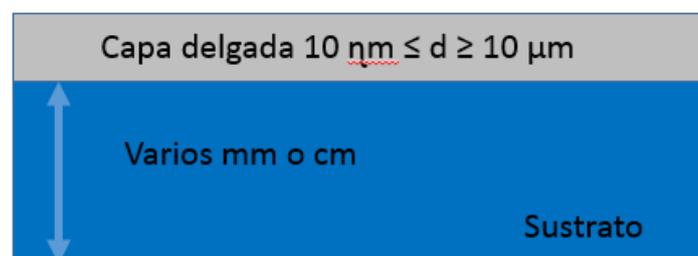


Figura 4. Película fina soportado por un sustrato

2.6. FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS SOLARES ORGANICAS OPVS

Las celdas solares orgánicas o híbridas consisten en varias capas finas sobrepuestas en un orden determinado dos electrodos uno transparente y

otro reflector o tener los dos electrodos transparentes. Los electrodos transparentes por lo general contienen óxidos conductores como oxido de estaño e indio (ITO). La estructura del dispositivo varía en función de los materiales a utilizar pero por lo general se tiene: películas finas transportadoras de electrones, películas finas inyectoras de carga y bloqueadoras de carga y la película fina principal que es la película fina fotoactiva que se encarga de receptor los fotones y transformar en carga eléctrica, en la Fig. 5 se representa un esquema de una celda solar orgánica (OPV)

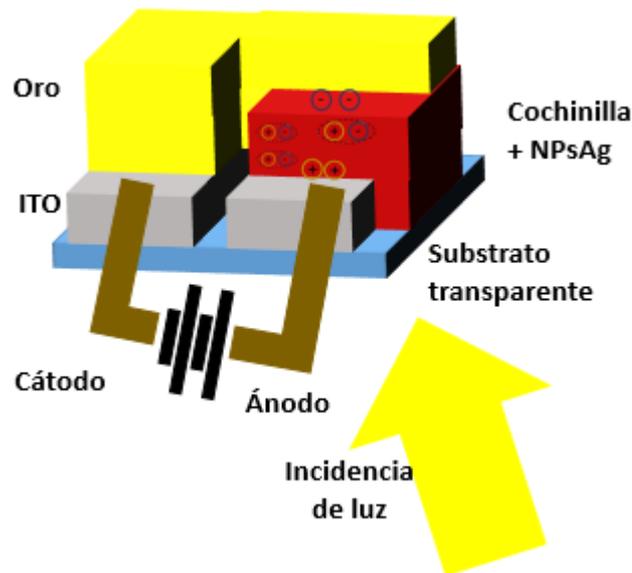


Figura 5. Esquema de una celda OPV de homojuntura

Dentro de las características de estos dispositivos se tienen:

- Las longitudes de onda donde se da la absorción es el sector de la banda UV-VIS.
- Por su extrema delgadez y fragilidad de las películas finas no se pueden emplear aisladas es necesaria soportarla sobre un sólido de mayor grosor y distintas propiedades físicas y químicas llamado sustrato.

- Su grosor varía desde 300nm a 100nm.
- Su composición química, con estequiometrias muy complejas y control de impurezas que en los casos más exigentes pueden llegar a ser de una parte por millón.
- Su estructura puede ser cristalina (amorfa, mono o policristalina, polimorfismo) y microestructura cristalina (tamaño cristalito, orientación, textura, etc.)

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

3.1. TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS FINAS

Cada elemento o sustancia posee propiedades únicas e irrepetibles, mismas que cambian o se modifican dependiendo el estado, cantidad y dimensión, estas propiedades son manipuladas de acuerdo a su aplicación o empleo.

Estos materiales para aplicaciones electrónicas reducen sus dimensiones a escalas manométricas, gracias al avance de estas técnicas de deposición de películas delgadas, el desarrollo de dispositivos electrónicos ha tenido un rápido avance.

El objetivo principal de las capas delgadas es modificar las propiedades de superficie de un material, pero al sobreponer o unir las a capas finas de otros materiales mejora ciertas propiedades para realizar una función específica [11]

Existen varias técnicas para el crecimiento de películas finas, dependen de su forma de deposición sea física o química. Ambas técnicas se basan en convertir en vapor el material a depositar, y este se condensa sobre el sustrato estableciendo la capa fina, para realizar este proceso se requiere de vacío o una atmósfera controlada, para evitar interacción con el ambiente.

A continuación en la Fig. 6 se presentan las diferentes técnicas de crecimiento de película fina

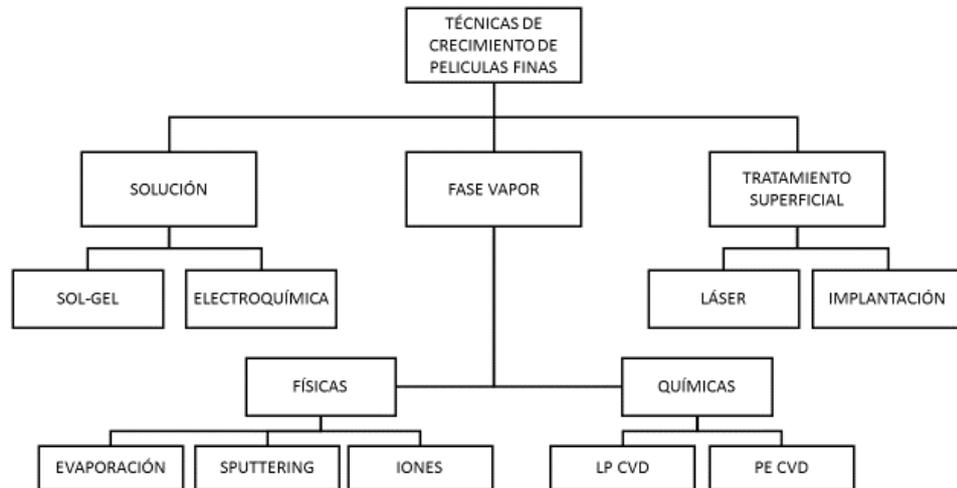


Figura 6. Técnicas de deposición de películas finas

3.1.1. Técnica de deposición física Sputtering

Pulverización catódica, es un proceso mediante el cual los átomos de un blanco sólido se desprenden por acción de la energía cinética tomada de átomos ionizados (plasma) que han sido acelerados en la superficie del blanco. Los átomos pulverizados se disparan en un amplio rango de direcciones (Fig 7).

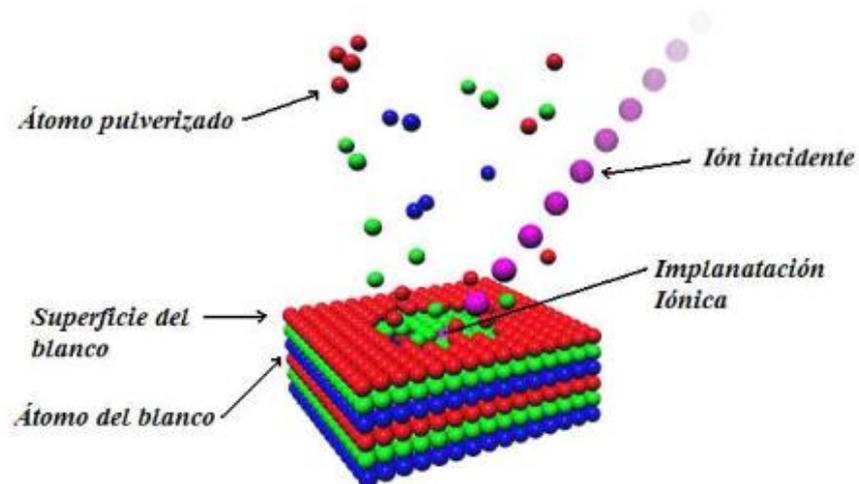


Figura 7. Proceso de crecimiento de películas finas [13]

En el crecimiento de película fina por sputtering se tiene q considerar los parámetros como el gas ionizante, la presión a la que se encuentra, el voltaje, que son los que determinan las propiedades del material depositado.

El vacío que se alcanza en la cámara es fundamental en la pureza de la muestra depositada, los rangos de presión convenientes son entre 10^{-3} – 10^{-1} mbar, sobre el vacío se introduce el gas inerte Argón Ar.

El plasma, un gas se introduce en la cámara, normalmente contiene un porcentaje pequeño de iones por radiación con el ambiente.

En el crecimiento de la película fina los átomos expulsados llegan a la superficie del sustrato, generalmente localizado en el ánodo. La morfología y estructura cristalina dependen de los parámetros del sputtering y directamente de las condiciones del sustrato material, rugosidad, temperatura, cristalinidad. En la Fig. 8 se tiene una representación de la técnica de deposición

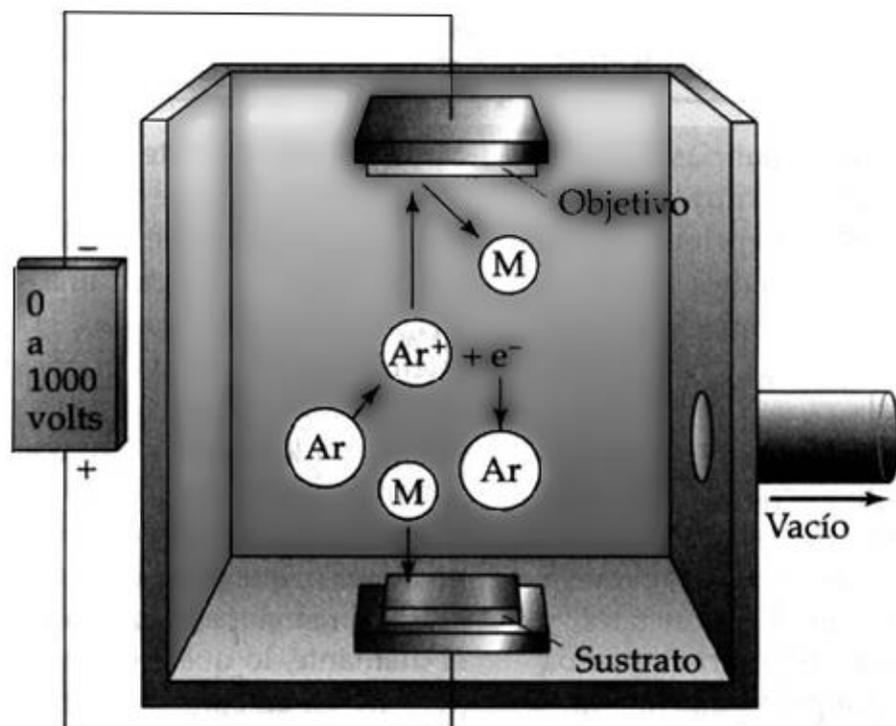


Figura 8. Proceso físico de Sputtering

Para este proceso se empleara el siguiente equipo Q150R S/E/ES Fig. 9



Figura 9. Sputter Coater Q150R

Equipo muy versátil que nos permite intercambiar fácilmente sus elementos según la necesidad, para este estudio se realizara muestras por pulverización catódica utilizando objetivos de oro, su secuencia es automatizada de acuerdo al perfil requerido.

El Q150R permite el manejo de diferentes parámetros para obtener la capa fina deseada entre ellos el tiempo de deposición, corriente de sputtering, cantidad en tiempo de gas empleado como plasma (argón), vacío de operación, según tablas adjuntas.

Tabla 1 Parámetros de funcionamiento del sputter coater

Name	Default Value	Minimum Value	Maximum Value	Comment
Material	Gold			Target Material required for this process
Sputter Current (mA)	20	1	80	Coating current Updated from material list
Sputter Time (seconds)	120	1	3600	<i>Timed Sputter only</i> Stops sputtering at set time.
Terminate Thickness (nm)		1	2000	<i>FTM Terminated Sputter only</i> Stops sputtering when the FTM reads this thickness
Maximum Sputter Time (minutes)	4.0	0	60	<i>FTM Terminated Sputter only</i> Sets upper limit to sputtering if FTM thickness has not been achieved
Tooling Factor	5.0	0.1	10	Tooling factor for this process This is multiplied by that in the material list.
Flush chamber*	No	No	Yes	Flush chamber with nitrogen before pumping down.

Tabla 2. Parámetros de vacío del sputter coater

Name	Default Value	Minimum Value	Maximum Value	Comment
Operational Vacuum (mBar)*	1×10^{-1}	1×10^{-2}	2×10^{-1}	Time Ar allowed to flow into chamber before plasma started
Vent Time (Seconds)*	70	10	240	Time to vent the chamber
Flush Time (Seconds)*	70	10	240	
Flush Vac Threshold (mBar)*	50	0.1	100	Vacuum the system will pump down to before venting with nitrogen during a flush
Extra Pump time*	60	1	240	Time waited after the operational vacuum is achieved
Pump Hold Time (Hours)*	2	0.1	24	The time the system will wait for user input before venting if pump hold enabled
Max Pumpdown Time**	600	60	600	Maximum time the system will wait for the chamber to reach the operational vacuum

* Admin group level required to edit this property

** Engineer group level required to edit this property

En la Fig. 10 se observa el proceso de Sputtering, crecimiento de la película fina de oro

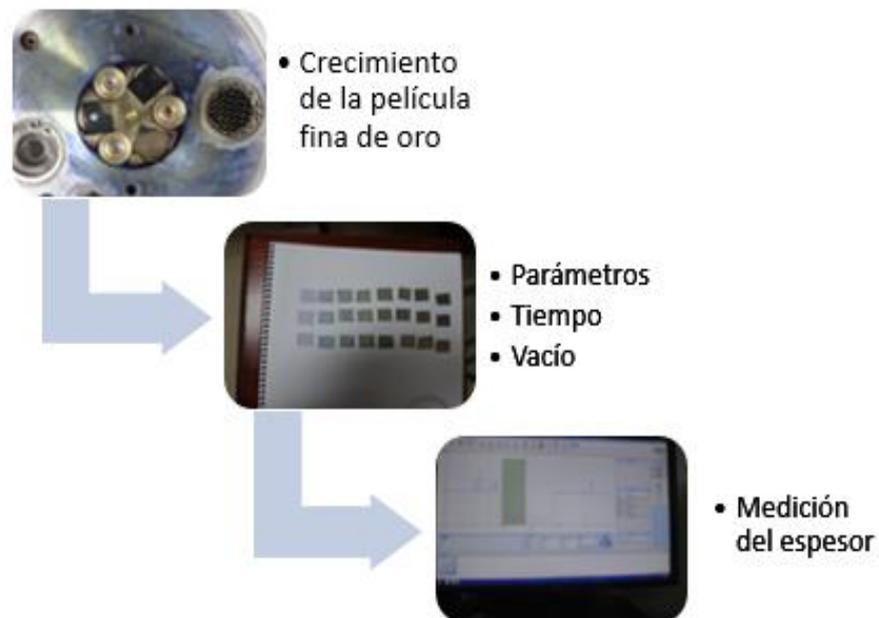


Figura 10 Proceso de calibración de espesor de películas finas

Se observa el procedimiento de calibración de los diferentes parámetros.

3.1.2. Técnica de deposición por solución Spin Coater

O recubrimiento por centrifugación, consta de 4 etapas, como en el caso de la técnica de deposición sputtering tiene como fin crecer películas finas:

- Deposición: sobre el sustrato se deposita una cantidad que recubre el sustrato, el sustrato debe estar adherido a la plataforma giratoria.
- Centrifugación: spin up aplica aceleración y velocidad angular a la plataforma, el exceso de la solución es arrastrada al exterior por la fuerza centrífuga.
- De centrifugación: spin off a medida que la solución disminuye el excedente fluye al exterior y se elimina en forma de gotas, formando una capa fina que aumenta su concentración, aumentando la concentración de partículas volátiles que aumentan su viscosidad.
- Evaporación: depende de la volatilidad del solvente, se da desde la deposición, para solventes poco volátiles se emplean otros mecanismos de evaporación como calor.

En la Fig. 11 se observa la secuencia de un proceso de spin coating.

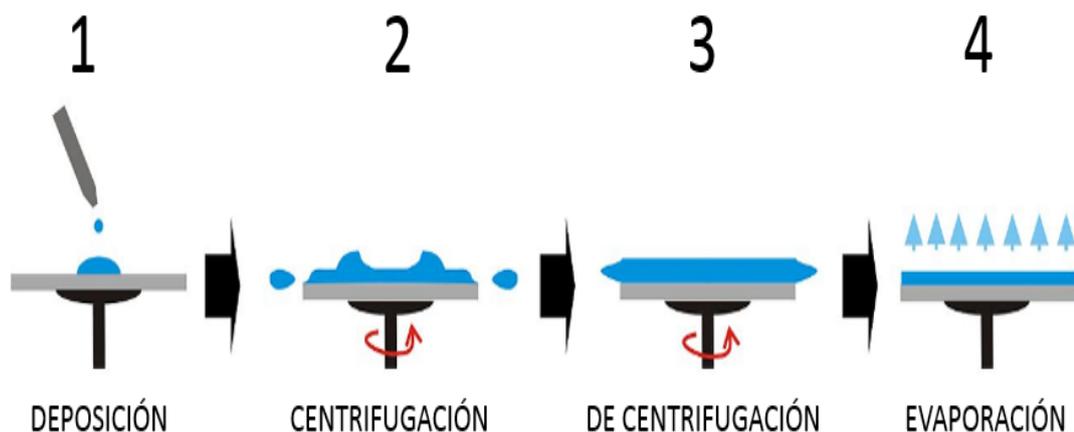


Figura 11. Proceso físico de Spin coating

Al detenerse la plataforma giratoria, se da la ventaja que la solución al ser líquida, tiende a uniformarse en el sustrato.

El Spin Coater WS-650-23, Fig. 12, permite sustratos de 127 mm² o 150mm de diámetro, además de permitir programar diferentes parámetros como son velocidad aceleración y tiempo de centrifugación.



Figura 12. Spin Coater WS-650-23

A continuación se observa el panel frontal del Spin Coater WS-650-23, Fig 13, con las teclas para su funcionamiento.



Figura 13. Panel frontal del Spin Coater WS-650-23

- SELECT PROCESS.- Permite navegar en los procesos guardados, hasta 20 procesos con 51 pasos cada uno.
- RUN MODE.- Seleccionado el proceso a realizar, se cambia este modo para iniciar el proceso.
- EDIT MODE.- Permite editar un nuevo proceso: seleccionar el número de pasos, el tiempo (max. 10 min), la velocidad (max 12000 RPM), aceleración (max 2000 RPM²), al vacío (ON/OFF), la dirección de rotación y periodo de agitación.
- NAVIGATION KEYS.- las flechas en el centro del panel permiten moverse en las diferentes direcciones para establecer los diferentes parámetros.
- TAB <, TAB>.- permite moverse de cada parámetro sin modificarlo
- VACUUM.- enciende o apaga la bomba de vacío.
- START.- Inicia la secuencia del programa seleccionado
- STOP.- Detiene el proceso sin completarlo.
- PAUSE.- suspende momentáneamente el proceso

3.2. LITOGRAFÍA

Es la técnica que permite definir la geometría de una estructura en escalas reducidas. Litografía, grabado y limpieza son muy empleados en los procesos de fabricación de microcircuitos.

En litografía se depositan las capas delgadas del material a utilizar puede ser un óxido, metal, material orgánico, etc., colocadas sobre un sustrato, de ser necesario se remueve el material depositado, para dejarlo en zonas definidas, o de preferencia se producen mascaros dependiendo de la técnica de deposición que se emplea.

Grabado.- es la técnica mediante la cual el material se elimina de forma uniforme del sustrato, después de realizar la deposición, las áreas

requeridas se graban eliminando los sectores no necesarios en la geometría deseada.

Se divide en dos técnicas: Grabado Físico o seco y el Grabado Químico o húmedo.

3.2.1. Grabado Físico

Grabado físico o en seco elimina el material mediante haces de iones energéticos o reacciones químicas ayudadas por plasma, es un bombardeo físico al material a eliminar (Fig. 14).

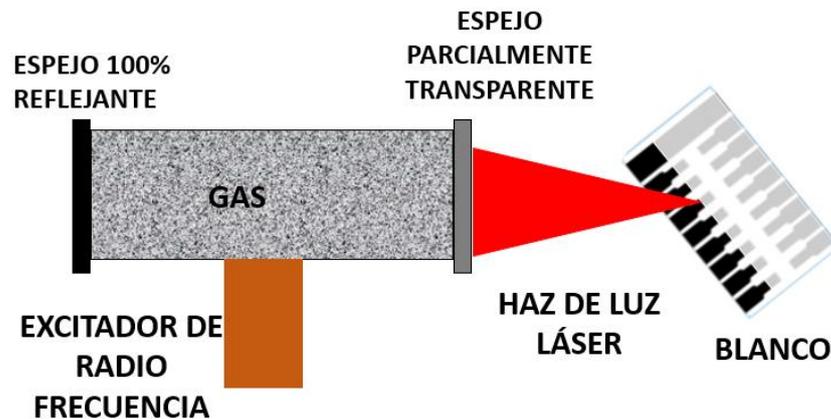


Figura 14. Proceso de grabado láser

Grabado láser, proceso sin contacto físico que por acción del calor generado por el láser funde y evapora lo que produce desgaste sobre la superficie de la pieza o el material sobre el que se graba.

El haz de láser puede alcanzar la cuarta parte del diámetro de un cabello, ayudando a tener una geometría definida y detallada sobre el sustrato.

Se observa los pasos del grabado láser en la Fig. 15, y en la Fig. 16 se observa una representación del sustrato antes y después del grabado láser.



Figura 15. Grabado físico

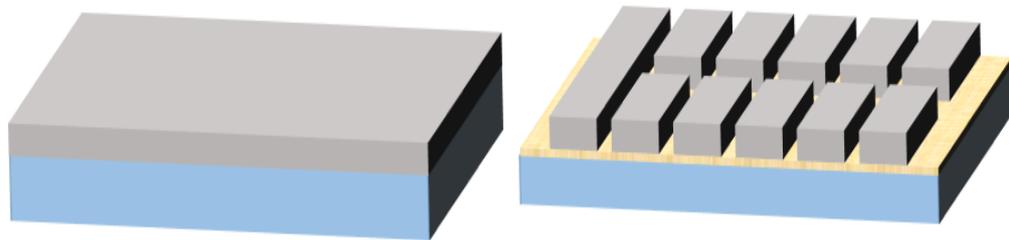


Figura 16. Vidrio ITO antes y después del grabado físico

El proceso físico se inicia con determinar la geometría que se va a grabar en el sustrato, la ventaja fundamental del grabado láser es su alta precisión d corte, mejor aprovechamiento del material, es rápido, etc.

3.2.2. Grabado Químico

Proceso contrario al CVD, ya que el material se remueve una vez depositado, su característica es la de sumergir el sustrato en una bañera química con un ácido o base determinada para corroer el material a eliminar.

El ácido es una sustancia corrosiva, que reacciona con metales y óxidos disolviéndolos, desprendiendo hidrogeno gaseoso (muy toxico), por lo que su empleo debe ser en lugares con suficiente ventilación.

Se observa los pasos del grabado químico en la Fig. 17, y en la Fig. 18 se observa una representación del sustrato antes y después del grabado en base de ácidos.



Figura 17. Grabado químico

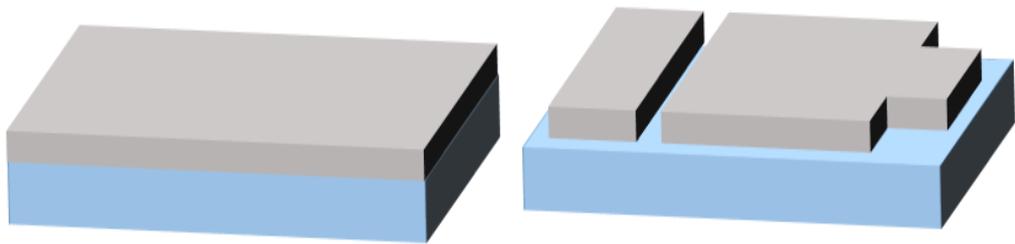


Figura 18. Vidrio ITO antes y después del grabado químico

3.3. ESPECTROSCOPIA OPTICA ABSORVANCIA UV-VIS

El principio de esta técnica es la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, estas radiaciones pueden ser dentro del rango del espectro UV. Visible. Las moléculas pueden absorber y la eficiencia de la absorción depende de la estructura atómica y condiciones del medio.

Las moléculas pueden absorber la energía luminosa (fotones) y transformarla en otro tipo de energía interna. Se puede ver en la naturaleza en los ciclos vitales, específicamente en la fotosíntesis de las plantas.

La absorbancia está relacionada con la muestra de prueba, ya que indica la cantidad de luz absorbida por la misma, definida por:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log \frac{l_t}{l_o}$$

Cuando la luz incidente es igual a luz transmitida nos indica que la muestra no absorbe en esa determinada longitud de onda.

Ley de Lambert-Beer.-

Ecuación matemática que permite medir la transmitancia y absorbancia de una muestra sea esta líquida, sólida o en gas.

El instrumento que mide estas se llama espectrofotómetro la muestra se debe colocar en una celda, tubo o recipiente transparente.

Toda sustancia o elemento de la naturaleza al ser expuesta por un haz de luz, produce tres efectos físicos reflexión, absorción y transmitancia, ver Fig. 19

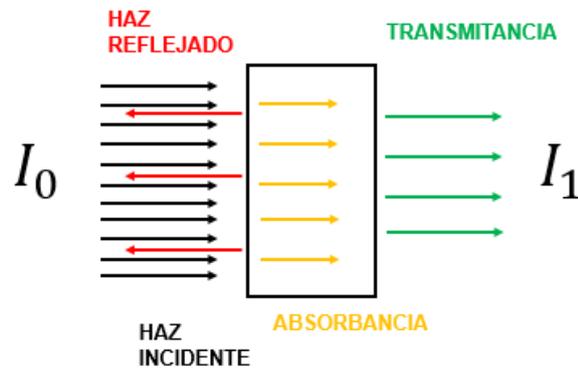


Figura 19. Efectos físicos de los elementos y sustancias

Para realizar la medición se realiza la medida de la muestra del sustrato, celda o tubo para comparar la medición realizada del sustrato con la muestra así obtenemos la medida real de absorbancia y transmitancia de la muestra en estudio.

Por la ley de Lambert-Beer tenemos dos maneras de expresar esta relación entre I_0 e I_1 , la relación directa conocida como transmitancia (T) y a la absorbancia (A) como el logaritmo negativo de la transmitancia.

Para el análisis de absorbancia se utilizará el espectrofotómetro Specord s600, Fig. 20, este equipo se conforma de una red de diodos que cubre la gama UV y visible con un manejo cómodo, veloz, fiable y rendimiento óptico superior.

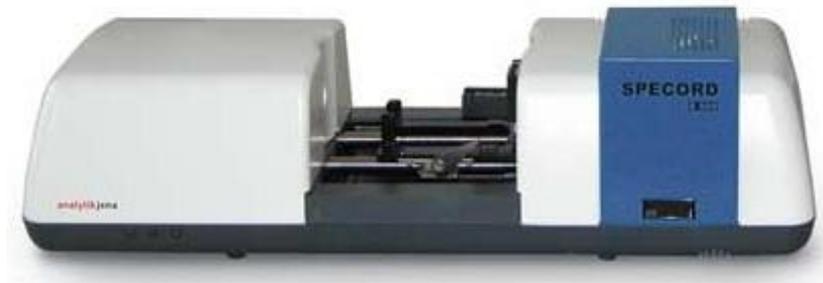


Figura 20. Espectrofotómetro Specord 600S

TRANSMITANCIA

$$T = \frac{I_1}{I_0}$$

ABSORBANCIA

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log \frac{I_t}{I_0}$$

3.4. PERFILOMETRIA

Las superficies de los cuerpos son objetos muy complejos, por su composición química, su ordenamiento atómico. Pero el estudio de la superficie y el grado de rugosidad es de suma importancia de acuerdo al empleo de esta, en aplicaciones es necesaria una alta rugosidad y en otras se necesite superficies con un mínimo de rugosidad por el brillo, apariencia y disminuye la fricción de la superficie, aumentando su tiempo de vida evitando desgaste y corrosión.

El perfilómetro es el equipo empleado para medir el espesor y la rugosidad en escala desde unos cientos de nanómetros hasta unos cientos de micrómetros de componentes utilizados en la microelectrónica.

De un principio de operación muy simple, Fig. 21, como el de una fina punta que recorre de forma controlada una superficie en línea recta, convirtiendo las variaciones de alturas se convierten en señales eléctricas que se registran, analizan y procesan en un computador donde se refleja la imagen en pantalla del perfil recorrido por la punta.

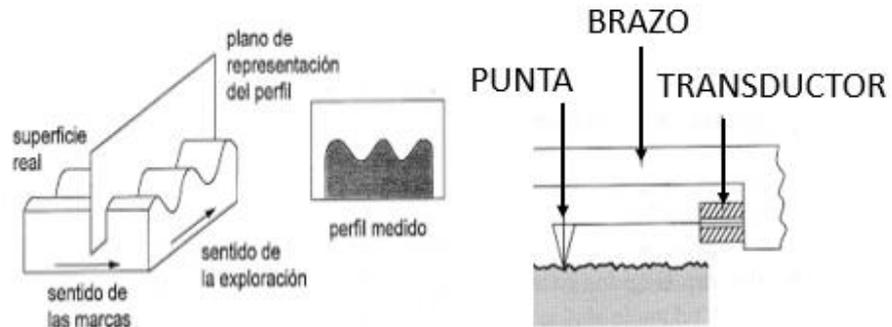


Figura 21. Medición de rugosidad con perfilómetro

El perfilómetro DektakXT, Fig. 22, nos permite medir la rugosidad en la escala manométrica, mediante mediciones eléctricas que son transformadas por el software **Vision64**, presenta los resultados de una forma gráfica.

Depende de la muestra se debe aplicar la fuerza de la aguja para un mejor desempeño, su selección puede ser de 1 a 15 mg.

Wafer máximo 203 mm o 8 inch.



Figura 22. Perfilómetro DektakXT

Configuración de los parámetros:

Pantalla inicial, Fig 23, donde se encuentran los diferentes parámetros a manejar para la medición.

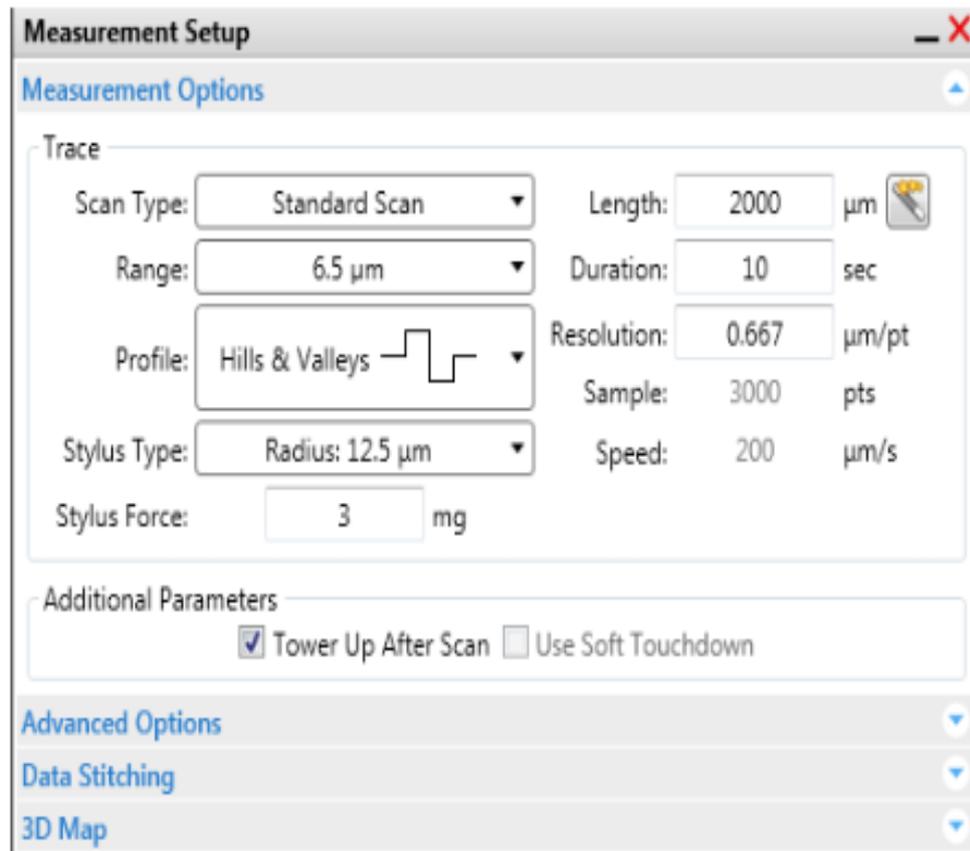


Figura 23. Ingreso de parámetros de operación para el perfilometro

- SCAN TYPE.- Se utiliza normalmente este parámetro que se realiza de forma transversal a la superficie.
- RANGE.- Indica la resolución vertical de la exploración. Al medir geometrías extremadamente finas, se utiliza el rango de 6,5 μm proporciona una resolución de un bit a 0,1 nm .
- PROFILE.- Hills and Valleys la cantidad de medidas son iguales abajo y sobre el zero horizontal.
- STYLUS TYPE.- Depende de la punta que se encuentre colocada.
- STYLUS FORCE.- La presión ejerce la punta sobre la superficie depende del detalle requerido, entre 1mg a 15 mg.
- LENGTH.- Distancia a recorrer, entre 50 μm a 55,000 μm
- DURATION.- Ingresar el tiempo en el que realiza el recorrido.

Método para realizar la medición con ayuda del perfilometro

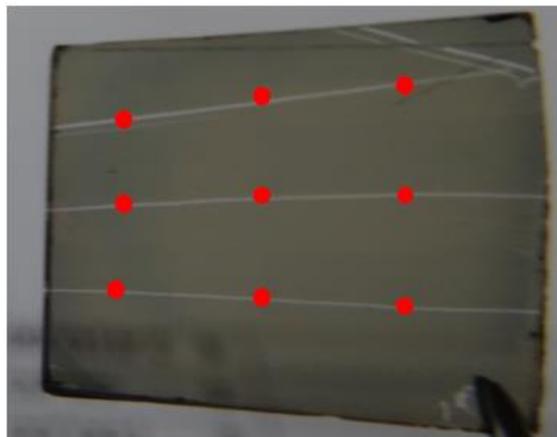
La velocidad de barrido recomendada es de 1000 μm en 10 seg, la fuerza depende si la naturaleza de la muestra suave o dura.

Pasos a seguir para realizar la medición es el siguiente:

- Sobre la muestra se realiza un rasgado, este no debe dañar al sustrato, se tomó como ejemplo gráfico una muestra de oro.



- Se toma tres medidas en cada uno de los rasgados como indica la figura



- Se calcula el promedio del espesor en cada una de las muestras

118,785	117,72	117,0085
117,6775	117,684	117,503
117,332	118,2715	119,547

Promedio 117,947611

Valor min 117,0085

Valor max 119,547

- En base a estas mediciones se puede determinar si el crecimiento de la película fina es homogénea, esta discriminación se observa por la variación de espesor que existe en los puntos de prueba. Además se toma como límite un error de $\pm 2 \text{ nm}$, ver Fig. 24

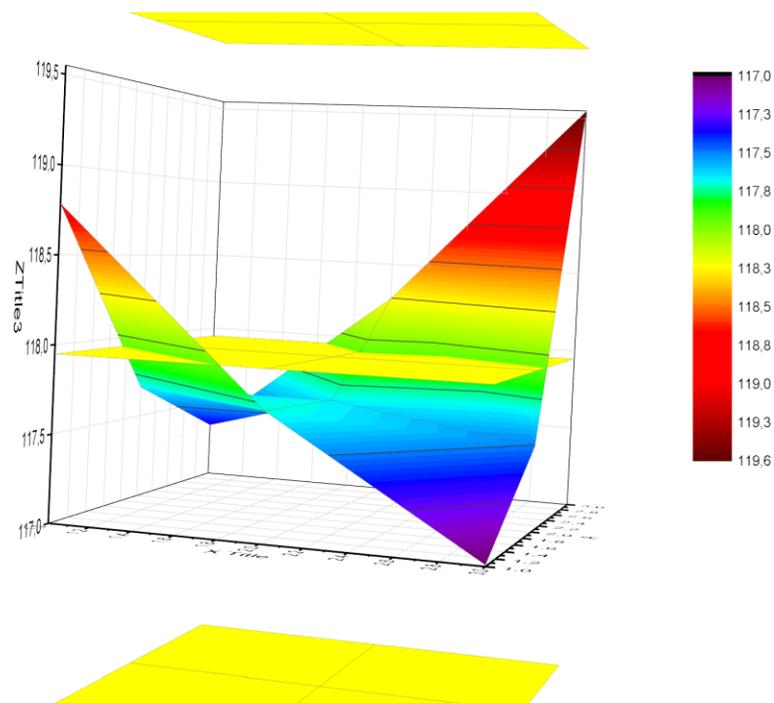


Figura 24. Vista 3d del crecimiento de la película de oro

3.5. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

El AFM permite la obtención de imágenes de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes en escalas nanométrica. Su funcionamiento se basa en las interacciones atractivas y repulsivas entre átomos de la superficie y los átomos de la punta de una sonda soportada en el extremo de un cantiléver como se muestra en la Fig. 25 cuya deflexión y/o torsión va a ser proporcional a la fuerza de interacción elástica neta.

Teniendo en cuenta todas las posibles interacciones entre la punta y la superficie, se distinguen tres tipos de deformación del cantiléver:

- Flexión longitudinal
- Torsión longitudinal
- Torsión transversal

En la cabeza del microscopio se encuentra el sistema óptico Fig. 25.

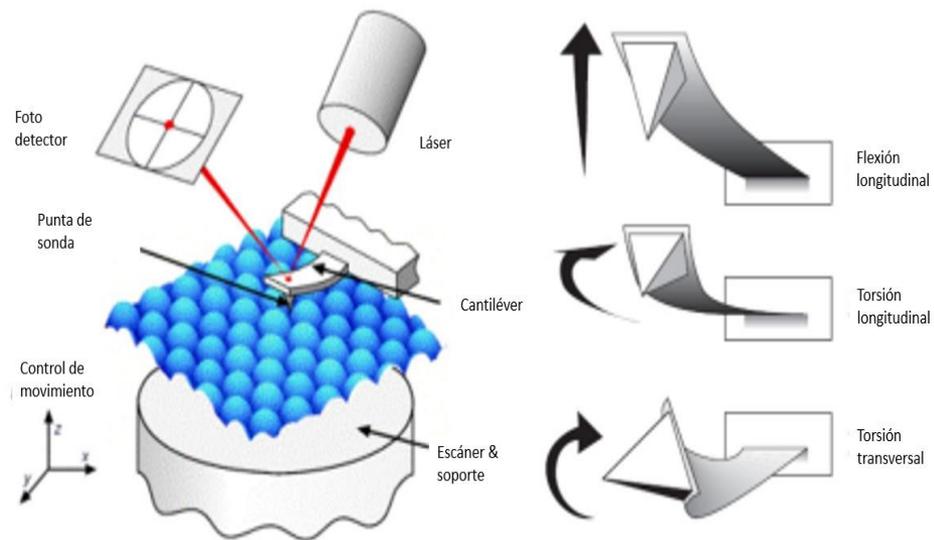


Figura 25. Funcionamiento del AFM

En el microscopio de fuerza atómica Bruker Icom, Fig. 26, tiene varios modos de operación dependiendo de las características físicas y las propiedades a medir de la muestra, tenemos las siguientes:

- Contacto: mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre la superficie.
 - Tapping: se produce un contacto intermitente, mide la superficie de la muestra tocando de forma intermitente la muestra-
 - Imagen de fase: proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.

- De no contacto: mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existe entre la superficie de la muestra y la punta.
 - Fuerza Magnética: mide el gradiente de la fuerza magnética sobre la superficie.
 - Fuerza Eléctrica: mide el gradiente de fuerza eléctrica sobre la superficie de la muestra.
 - Potencial de Superficie: mide la gradiente del campo eléctrico sobre la superficie.

Modulación de Fuerza: mide la elasticidad/suavidad relativa de la superficie.

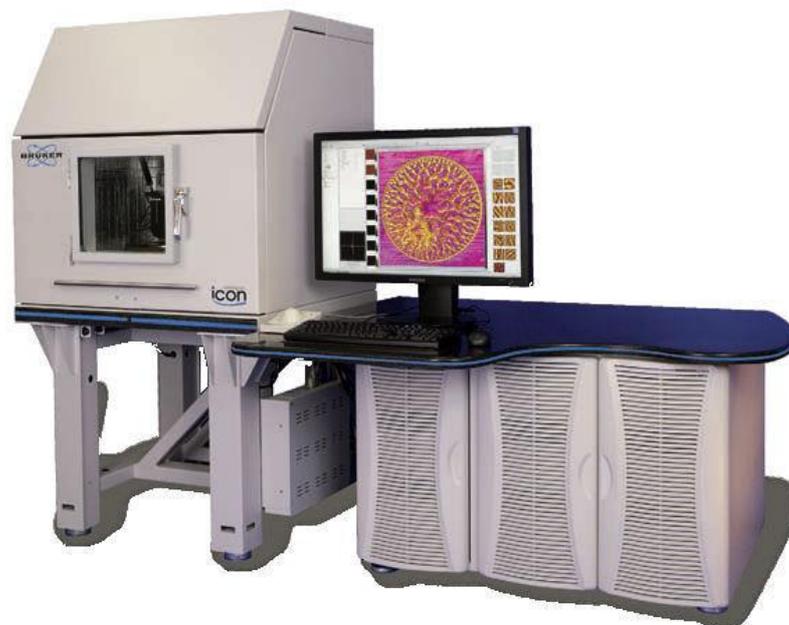


Figura 26. AFM Bruker Icom

Para los diferentes modos tenemos diferentes puntas de prueba a continuación un análisis de las puntas utilizadas.

Punta de prueba SCANASYST-AIR, permite medir la morfología de los electrodos, Fig. 27, recubierta por aluminio reflectivo, consiste en una punta de nitruro de silicio, permite controlar continuamente la calidad de imagen, realiza ajustes automáticos de parámetros apropiados, permite: optimiza la

imagen dando resultados apropiados, independiente de la habilidad del usuario, control de la fuerza directa, elimina la sintonización del voladizo.



Figura 27. Vista ampliada de la punta de prueba SCANASYST-AIR

En las tablas 3 y 4 se puede ver los datos técnicos de la punta SCANASYST-AIR

Tabla 3. Especificaciones de la punta de prueba SCANASYST-AIR

Geometría:	Rotada (simétrica)
Altura de la punta (h):	2,5 a 8,0 micras
Ángulo delantero (FA):	$15 \pm 2,5^\circ$
Volver ángulo (BA):	$25 \pm 2,5^\circ$
Ángulo lateral (SA):	$17,5 \pm 2,5^\circ$
Radio de punta (NOM):	2 nm
Radio de punta (Max):	12 nm
Retroceso de la punta (TSB) (Nombre):	5 micras
Juego de puntas de Volver (TSB) (RNG):	3-7 micras

Tabla 4. Especificaciones del cantiléver de SCANASYST-AIR

Material:	El nitruro de silicio
Geometría:	Triangular
Voladizo Número:	1
Voladizo Espesor (Nom):	0,65 micras
Voladizo Espesor (RNG):	0,6-0,7 micras
Volver Revestimiento lateral:	El aluminio reflectante

Punta de prueba SMC-PIC, Fig, 28, permite medir el campo eléctrico, tiene un revestimiento de platino (Pt) e iridio (Ir), en el voladizo, proporciona una trayectoria eléctrica hasta el ápice de la punta, la punta de PtIr es un conductor ideal.

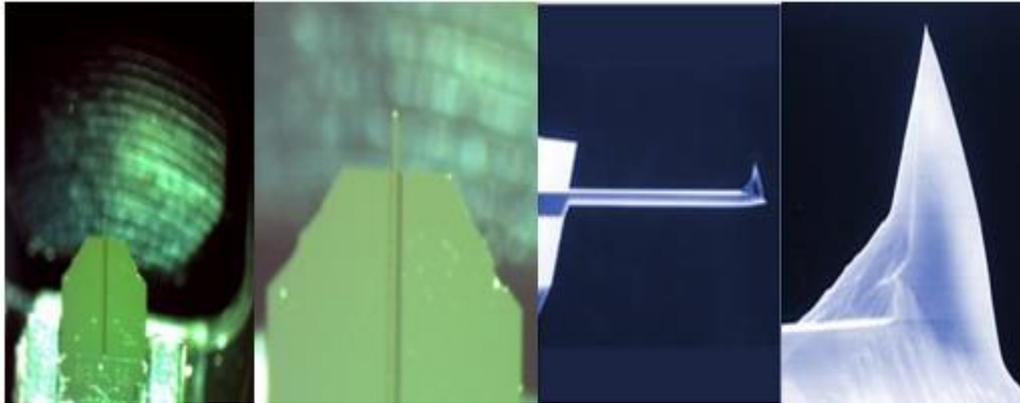


Figura 28. Vista ampliada de la punta de prueba SMC-PIC

En las Tablas 5 y 6 se puede ver los datos técnicos de la punta SMC-PIC

Tabla 5. Especificaciones de la punta de prueba SMC-PIC

Geometría:	Estándar (Steep)
Altura de la punta (h):	10 - 15 micras
Ángulo delantero (FA):	$25 \pm 2,5^\circ$
Volver ángulo (BA):	$15 \pm 2,5^\circ$
Ángulo lateral (SA):	$22,5 \pm 2,5^\circ$
Radio de punta (NOM):	20 nm
Radio de punta (Max):	25 nm
Retroceso de la punta (TSB) (Nombre):	15 micras
Juego de puntas de Volver (TSB) (RNG):	5-25 micras
Recubrimiento Consejo:	Platino-iridio

Tabla 6. Especificaciones del cantiléver de SMC-PIC

Material:	0,01 a 0,025 Ω cm antimonio (n) dopado de Si
Geometría:	Rectangular
Voladizos Número:	1
Voladizo Espesor (Nom):	2 micras
Voladizo Espesor (RNG):	1.5 a 2.5 micras
Frente Revestimiento lateral:	conductora PtIr
Volver Revestimiento lateral:	reflectante PtIr

Punta de prueba MESP, Fig. 29, nos permite medir la conductividad a nivel superficial, tiene un recubrimiento de cobalto cromo (CoCr), en el voladizo, la punta de antimonio dopada con silicio, adaptada para alta sensibilidad y contraste magnético.

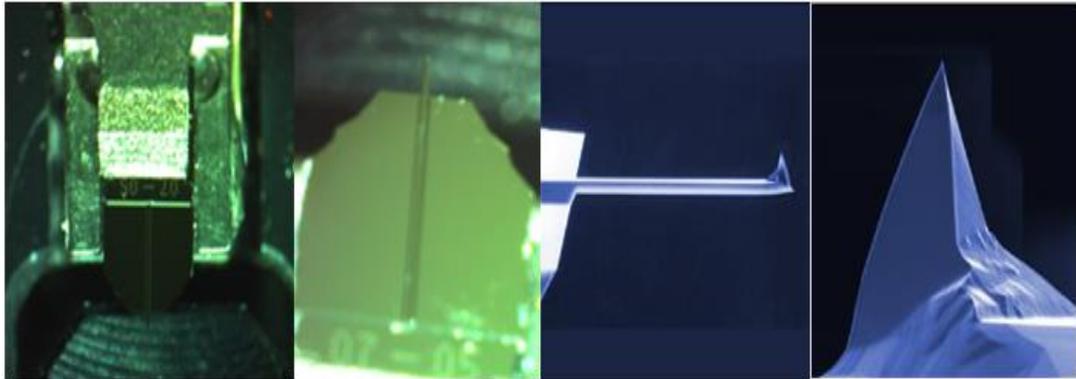


Figura 29. Vista ampliada de la punta de prueba MESP

En las Tablas 7 y 8 se puede ver los datos técnicos de la punta MESP

Tabla 7. Especificaciones de la punta MESP

Geometría:	Rotada (simétrica)
Altura de la punta (h):	2,5 a 8,0 micras
Ángulo delantero (FA):	$15 \pm 2,5^\circ$
Volver ángulo (BA):	$25 \pm 2,5^\circ$
Ángulo lateral (SA):	$17,5 \pm 2,5^\circ$
Radio de punta (NOM):	2 nm
Radio de punta (Max):	12 nm
Retroceso de la punta (TSB) (Nombre):	5 micras
Juego de puntas de Volver (TSB) (RNG):	3-7 micras

Tabla 8. Especificaciones del cantiléver de MESP

Material:	El nitruro de silicio
Geometría:	Triangular
Voladizo Número:	1
Voladizo Espesor (Nom):	0,65 micras
Voladizo Espesor (RNG):	0,6-0,7 micras
Volver Revestimiento lateral:	El aluminio reflectante

3.6. ANÁLISIS ELECTRICO

La lámpara solar PV Measurements I-V, Fig. 30, es un sistema de medición de dispositivos en poco tiempo y bajo costo, de una forma rápida y precisa.

Se conforma de una fuente de luz, sistema de medición electrónica, ordenador y software, es un sistema completo que permite obtener curvas I-V de las celdas solares de prueba.



Figura 30. Lámpara solar PV Measurements

Este sistema se encuentra diseñado para caracterizar pequeños dispositivos solares de una superficie de 50 mm * 50 mm, mide la curva características I-V, parámetros críticos como Voc, Isc, JSC, Vmax, Imax, Pmax y la eficiencia.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES

4.1.1. Pigmentos Naturales

Se han seleccionado pigmentos naturales fotoactivos, que poseen la característica de absorber la energía solar para excitar al electrón y que se produzca el salto de banda y quede libre para que se mueva del ánodo al cátodo, dando como producto energía eléctrica.

Se han identificado varios pigmentos con estas características pero se preseleccionan tres (3) para iniciar el estudio de las celdas solares de película fina.

Entre estos pigmentos tenemos cochinilla, taxo y sachá inchi, es importante recalcar que son pigmentos naturales de Ecuador.

La ventaja de su empleo es el bajo costo, son fáciles de fabricar y no contienen ingredientes tóxicos.

Para esta investigación se utilizara cochinilla en una concentración es de $\frac{10\text{ g}}{5\text{ ml}}$, Fig. 31.



Figura 31. Solución de cochinilla

Para la selección de los pigmentos naturales se necesitó de la colaboración de investigadores prometeos del CEINCINAT, especializados en biología.

4.1.2. Síntesis de nanoparticulas

Como objetivo principal de la nanociencia es la reducir a pequeñas estructuras los materiales, para diseñar nanodispositivos de alto rendimiento y lograr la miniaturización de los dispositivos. Las nanoparticulas inorgánicas son las que han cubierto este campo debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas.

Es un proceso químico que requiere del empleo de métodos que permiten obtener un conjunto de partículas con una determinada propiedad.

Para el proceso se necesitan los siguientes componentes:

- Precursor metálico
- Agente reductor
- Agente estabilizante

El mecanismo para la formación de soluciones, se da a partir de una reducción de iones plata se establece en dos etapas diferentes nucleación, que requiere una alta energía y el crecimiento que necesita una baja energía.

Los métodos descritos son el de Lee-Meisel y Creighton, el primero variación del método de Turkevich empleado en la obtención de nanoparticulas de oro solo que cambia el precursor metálico $HAuCl_4$ es cambiado por $AgNO_3$ y citrato de sodio como agente reductor, con este procedimiento no se obtienen partículas de diferentes tamaños.

En la actualidad se utiliza el método de Creighton que consiste en reducir $AgNO_3$, con el agente reductor $NaBH_4$, con este método se obtienen nanoparticulas de plata de aproximadamente 10 nm y una distribución estrecha de tamaños.

Como en el caso de extracción de pigmentos se necesitó de la colaboración de investigadores prometeos del CEINCINAT, especializados en la biosíntesis del material orgánico con la nanopartícula

4.2. FABRICACIÓN DE LA CELDA SOLAR ORGÁNICA

Para la fabricación de las celdas solares orgánicas con geometría OPVs se debe desarrollar los siguientes pasos:

- Grabado de la geometría
- Limpieza de los sustratos
- Crecimiento de la película activa, Cochinilla (Spin Coating)
- Crecimiento de la película fina de oro Au (Sputtering)

4.2.1. Grabado de la geometría:

Se tomó dos procedimientos uno químico y otro físico, en el procedimiento químico, el grabado de la geometría es variable por los cortes que se hacen en la cinta adhesiva para evitar la corrosión por ácido clorhídrico al 10 %, en comparación con la geometría física que se basa en el empleo de láser para calentar y evaporizar el ITO del sustrato, reduciendo el tiempo y dando una mayor definición en la geometría empleada.

Se decide continuar con el grabado físico definiendo esta geometría para ser utilizada en esta tesis, (Fig. 32)

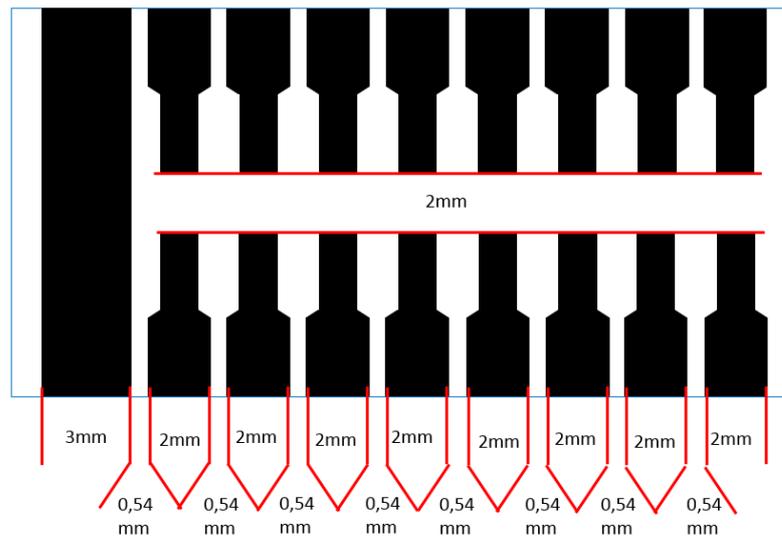


Figura 32. Geometría grabado con Láser

Lo marcado en negro representa la parte conductora del sustrato y que servirá como electrodo transparente en el dispositivo.

4.2.2. Limpieza del sustrato:

Procedimiento para la limpieza del sustrato posterior al grabado se lo hizo de la siguiente forma:

- Enjuague a 100 °C, con detergente al 1% (1ml de detergente en 100ml de agua destilada), por 15 minutos
- Dos enjuagues con agua destilada a 100 °C, 5 minutos cada uno.
- Sumergido en alcohol isopropílico, someterlo a agitación por 10 minutos.
- Dos enjuagues con agua destilada a 100 °C, 5 minutos cada uno.
- En una solución de una concentración de 10 gr de NaOH en 100 ml de agua destilada, se sumergen por 5 min.
- Dos enjuagues con agua destilada a 100 °C, 5 minutos cada uno.
- Se almacena en agua destilada fría, evitando que se sobrepongan entre sustratos.

En este procedimiento se eliminan las impurezas generadas por el ambiente o por la manipulación en el proceso de grabado, Fig. 33, se recomienda de forma obligatoria el uso de guantes y pinzas para los siguientes pasos del proceso.



Figura 33. Proceso de limpieza

Este proceso se lo hace en base de agua con el motivo de obtener una superficie hidrofílica, Fig. 34, capta agua con facilidad.

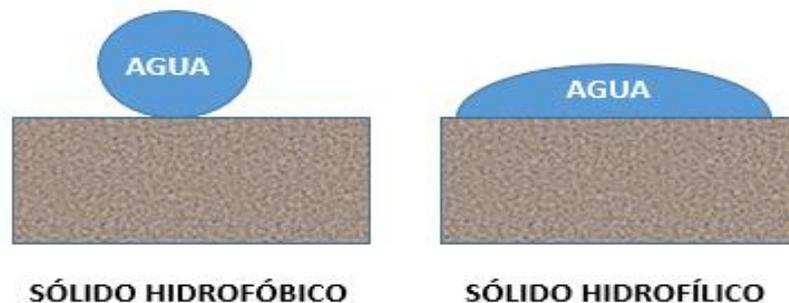


Figura 34. Diferencia entre hidrofílico e hidrofóbico

4.2.3. Crecimiento de la película activa, Cochinilla (Spin Coating)

- Se inicia el procediendo con el secado y esterilización de los sustratos, se utiliza una secadora de cabello y para la esterilización una lámpara UV durante 15 minutos.
- Se coloca el sustrato en la base giratoria

- Se coloca la solución de cochinilla, cubriendo toda la superficie del sustrato.
- Se inicia el proceso con los parámetros seleccionados en un solo paso.
 - Velocidad 1000 RPM
 - Aceleración 1300
 - Tiempo 60 segundos
- Se retira el sustrato y se coloca en un reverbero para el procedimiento de evaporación del solvente.
- Se lo coloca nuevamente en el spin coater para crecer la película fina de AgNPs sobre la capa de cochinilla.
- Se lo retira y se repite el procedimiento de evaporación.
- Se lo protege en una caja Petri envuelta en papel aluminio para evitar impurezas. Fig. 35.



Figura 35. Proceso de Spin Coating

4.2.4. Crecimiento de la película fina de oro Au (Sputtering)

Para crecer la película de oro es necesario una máscara para realizar la deposición en el lugar requerido únicamente, la máscara de acrílico permite grabar la geometría Fig. 36 y se adapta para ser utilizada en el Sputter Coater.

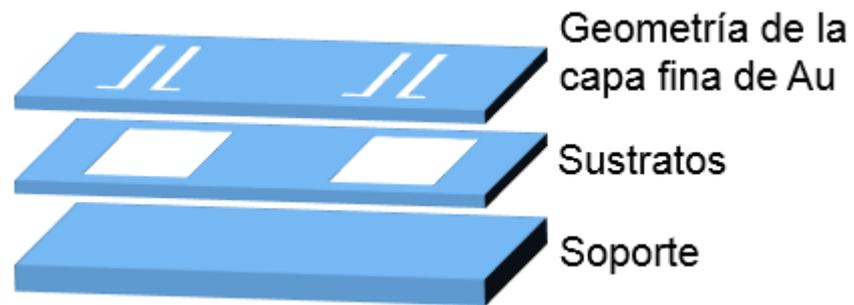


Figura 36. Máscara de acrílico

En la Fig. 37, se observa la sobreposición de capas para formar el dispositivo.

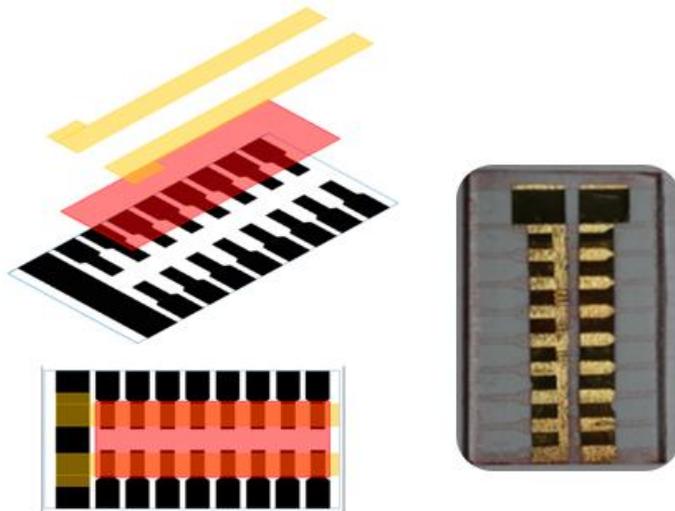


Figura 37. Sobreposición de capas finas, wafer terminado el proceso

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1. PELICULAS FINAS

5.1.1. Spin Coating

El espesor de la capa fina de material orgánico, COCHINILLA, requerido es de 90 a 100 nm.

Al ser una parte química la solución dopada con nanopartículas fue suministrada por Bragesh Kumart, Prometeo de Ceincinat, se presentó el inconveniente en la viscosidad de las muestras, la falta de repetibilidad en esta característica no permite una adecuada calibración del espesor.

Se decide separar las muestras, la muestra de cochinilla se obtiene disolviendo 10 g de cochinilla en 1 ml de agua, preparando suficiente muestra para las siguientes prácticas, de la misma forma la solución de AgNPs, con esta medida se obtiene una capa homogénea de cochinilla y sobre esta se deposita la capa de AgNPs.

Al final de la experimentación se obtuvo el espesor de 90 a 95 nm, se realizó la medición dentro de los dispositivos como se ve en la fig. 38.

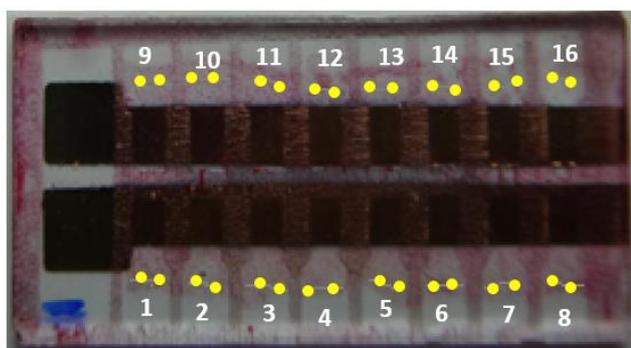


Figura 38. Rasgado de los dispositivos

Se realizó el rasgado para ser medido en el perfilometro obteniendo los siguientes resultados:

Promedio	95,10 nm	Desviación Prom
Valor min	90,182 nm	4,92 nm
Valor max	101,284 nm	6,18 nm

En la Fig. 39, se observa la geometría irregular que se obtiene al depositar la película orgánica activa, cochinilla

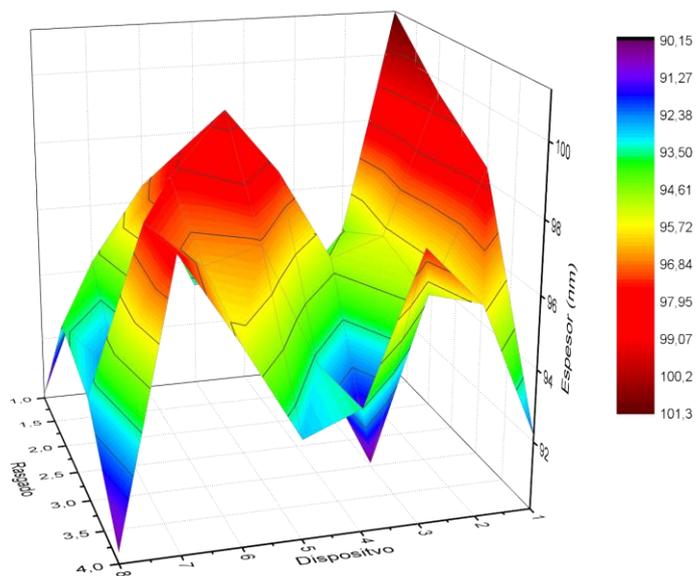


Figura 39. Perfilometría en 3d de la Cochinilla con NPsAg

Como se puede ver en la Fig. 39 en el material activo del dispositivo, cochinilla con NPsAg, presenta una geometría accidentada que es favorable para aumentar la superficie de contacto con los electrodos.

5.1.2. Sputtering

El espesor de la capa fina de oro que se pretende alcanzar es de 120 nm.

Calibración del equipo:

Se realiza una comparación con los datos teóricos basados en el manual, con los datos prácticos, Fig. 40, que se obtienen realizando la deposición con los mismos parámetros y condiciones del dato teórico.

$$presion = 3 * 10^{-2} [mbar] \quad t = 1 \text{ min}$$

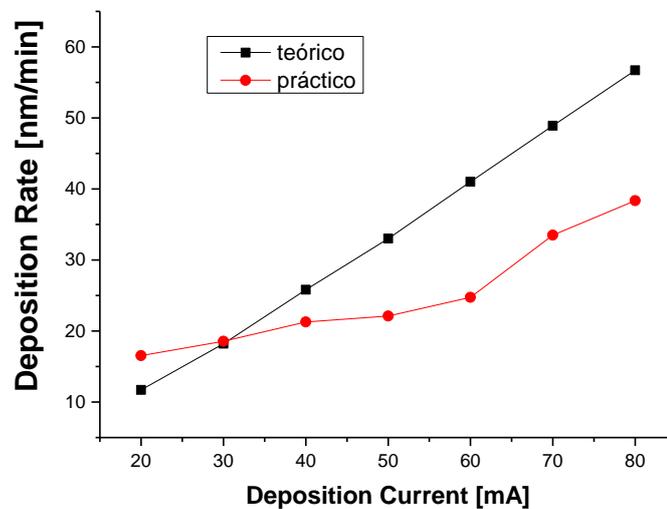


Figura 40. Comparación medidas prácticas y teóricas

El parámetro modificado es la corriente de deposición, se observa que no alcanzamos el espesor deseado, iniciando a modificar el parámetro del tiempo.

Se obtiene la ecuación de la recta de la deposición práctica:

$$Espesor \left[\frac{\eta m}{min} \right] = 0,572x^2 - 1,0489 x + 17,763$$

Para manejar el parámetro del tiempo, que hasta ahora ha sido constante de 1 min, y obtener una variación en la espesura, se separa estos parámetros queda así una ecuación lineal expresada a continuación

$$Espesor [\eta m] = (0,572x^2 - 1,0489 x + 17,763) * t$$

Si la corriente pasa a ser una constante tenemos lo siguiente:

$$\text{Espesor}[\eta m] = \text{cte} * t \quad \text{si } x = 40 \text{ mA y la presión} = 3 * 10^{-2} [\text{mbar}]$$

El espesor crecerá de forma lineal al aumentar el tiempo.

Se establece como parámetros iniciales fijos la corriente de deposición en 40 mA y un vacío de $3 * 10^{-2} \text{ mbar}$, el tiempo como se definió como lineal se probara en intervalos de 30 seg, para establecer el parámetro de vacío se considera que mayor sea el vacío menor impurezas se tiene en el interior de la campana, la corriente se selecciona entre los puntos medio permitidos por las características del equipo y por el criterio q a menor corriente el tiempo de deposición seria mayor tiempo, que podría alterar las características de la placa de oro y al aumentar la corriente de igual manera se llegaría a alterar la placa de oro.

En la Fig. 41 se observa que tiende a linealizarse a partir de los 150 seg con un espesor de 85 a 95 nm.

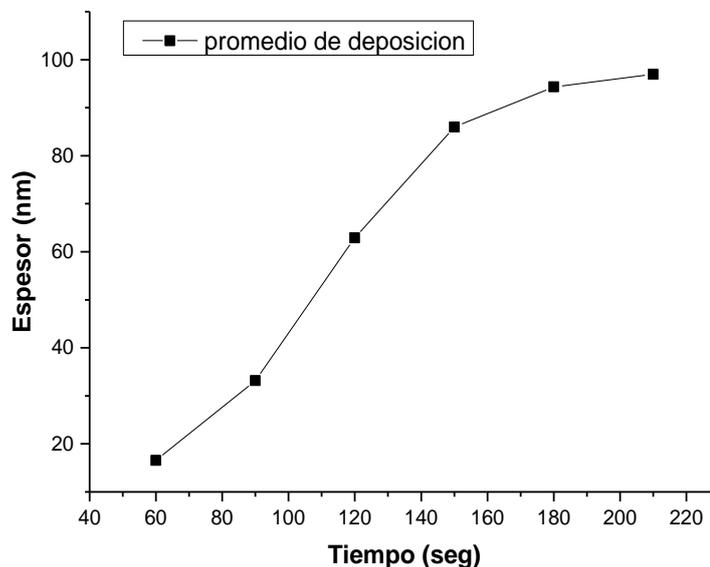


Figura 41. Promedio de deposiciones

Al reducirse al pendiente de la recta el factor tiempo aumentaría demasiado, se decide aumentar la corriente a 50 mA. Se obtiene la siguiente curva para esta corriente Fig. 42.

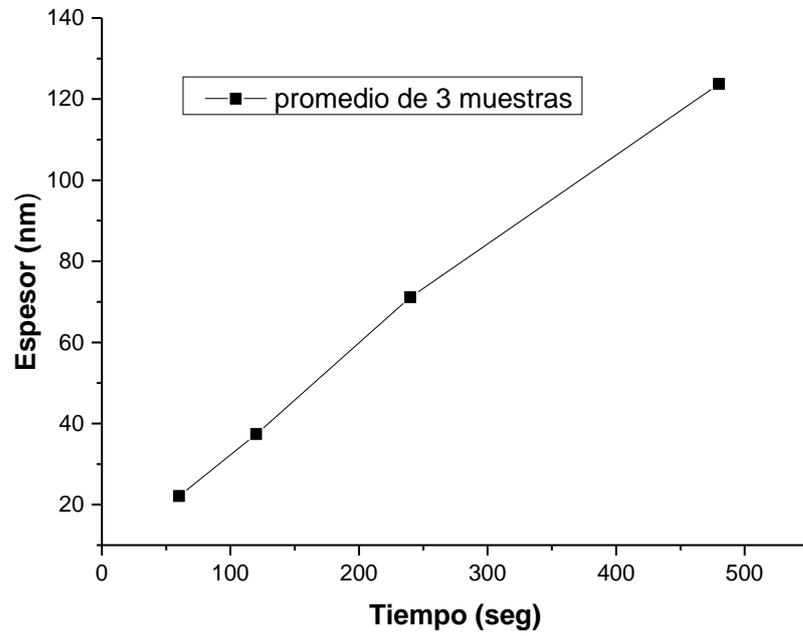


Figura 42. Espesor con una corriente de 50 mA

En la Fig. 43, se observa la geometría que se obtiene al depositar la película de oro.

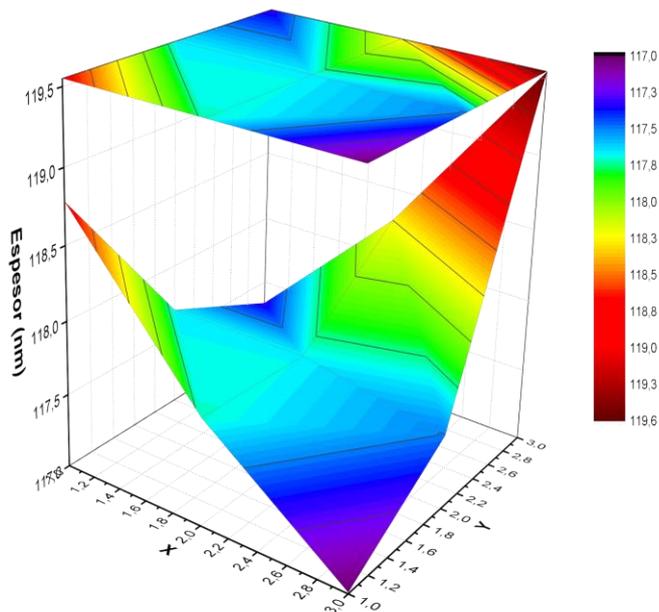


Figura 43. Espesor medido al final de las pruebas

En la figura se observa que en la parte central del sustrato se mantiene un crecimiento uniforme y en sus extremos tenemos una deposición mayor.

5.1.3. Grabado

Una vez realizada los dos procedimientos físico y químico, Fig. 44, se presenta la interrogante, si se alteró la resistencia del ITO.



Figura 44. Dos protocolos para el grabado

Se realizó la comparación de la resistencia de la capa fina de ITO, para verificar si existe alguna modificación al momento de realizar cada uno de los tratamientos, en la Fig. 45 se observa que no existe variación de la resistencia en las diferentes distancias en que se realizó el muestreo.

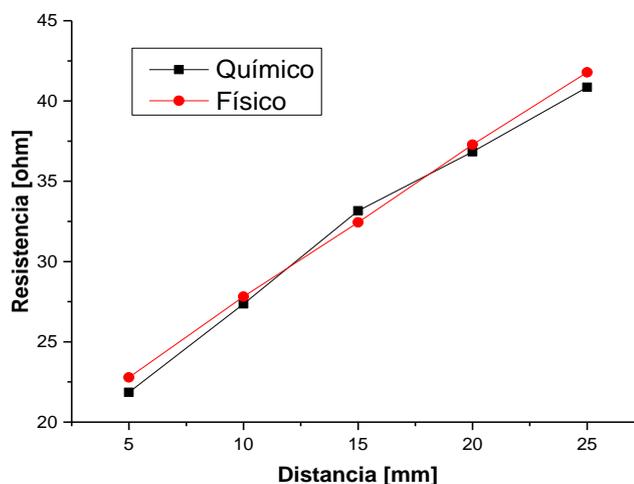


Figura 45. Comparación de resistencia vs distancia

Al comprobar que no existe alteración en la característica física de oposición al paso de corriente y utilizar de forma adecuada los medios se decide por la litografía física, realizada por láser.

Con el grabado láser se obtiene mayor número de dispositivos de muestra para realizar las pruebas.

Se observa que el láser funde el sustrato de vidrio dejando una superficie muy rugosa que al momento del procedimiento de Spin Coating, por la velocidad centrifuga y los canales impedían el desplazamiento haciendo volar la muestra sin obtener un correcto crecimiento de la película fina.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS FINAS

5.2.1. Absorbancia

Una forma de verificar la influencia de las nanopartículas sobre la cochinilla es ver qué pasa a diferentes concentraciones, en la Fig. 46 se realiza una comparación con diferentes concentraciones de NPsAg.

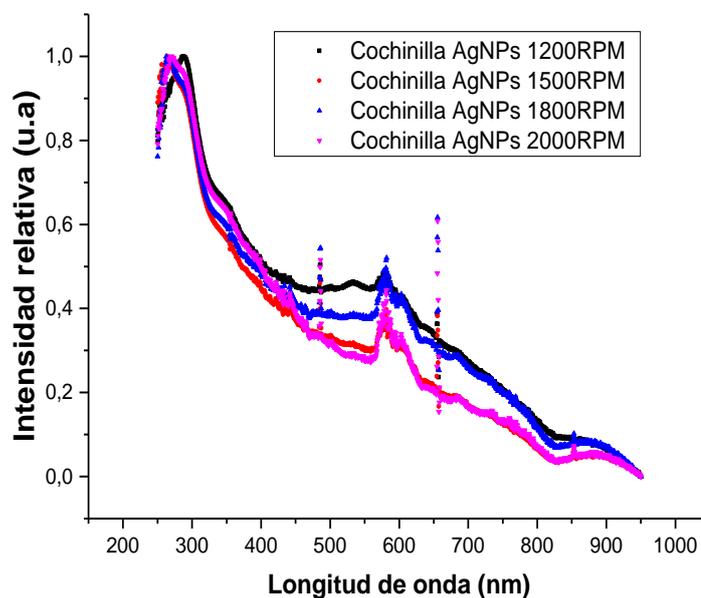


Figura 46. Absorbancia a diferentes velocidades de crecimiento

La forma de manipular la concentración de las AgNPs sobre el sustrato es la velocidad de centrifugación que se ejerce en el Spin Coating, se toma como velocidades de muestra 1200 1500 1800 y 2000 RPM, se asume que a mayor velocidad disminuye la concentración de AgNPs.

Al observar la Fig. 46, se puede concluir que al existir mayor concentración de AgNPs, en el rango de 400 a 550 nm existe mayor absorbancia. Se decide aplicar velocidades bajas para el crecimiento de la película de NPs.

En las pruebas de espectrofotometría se puede observar que la cochinilla al ser dopada con AgNPs en los rangos de 360 a 420 nm aumenta su absorbancia Fig. 47.

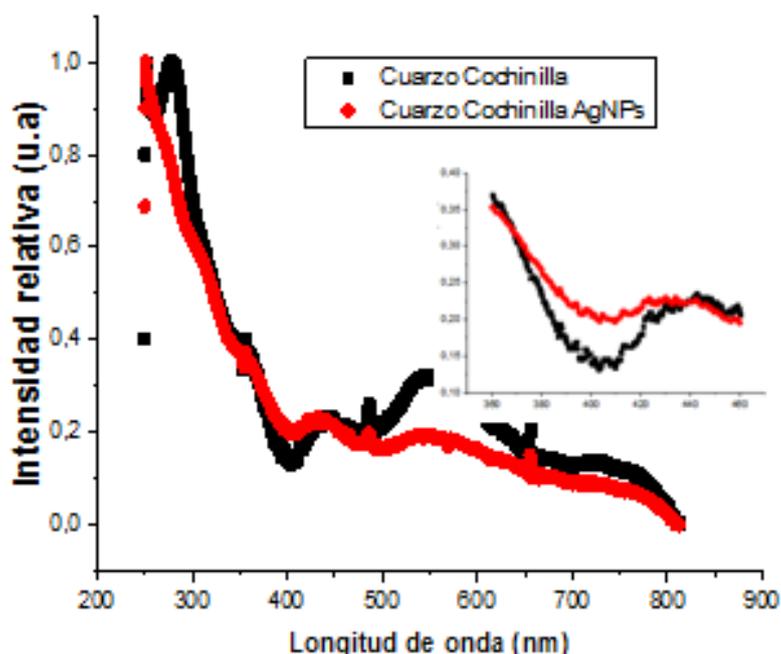


Figura 47. Comparación de la absorción entre cochinilla y cochinilla con NPs

Esta prueba se realiza con el crecimiento de la película de cochinilla a 1000 RPM con un tiempo de 60 segundos y la película de AgNPs a una velocidad de 800 RPM un tiempo de 40 segundos.

5.2.2. Análisis con el microscopio de fuerza atómica (AFM)

Por sus diferentes modos de empleo el AFM nos permite caracterizar morfología, campo eléctrico, campo magnético etc., que nos permiten obtener imágenes de una muestra que dependen de cada modo.

Morfología: en el estudio de la morfología se incluyen análisis de la formación de concentraciones de partículas y la rugosidad de la superficie. Estos estudios se los puede realizar gracias al carácter no destructivo en la interacción con la muestra.

Utilizando la punta de prueba SCANASYST-AIR se observó las siguientes imágenes de morfología de los electrodos y la película fotoactiva utilizadas en la fabricación de la celda solar.

Este tipo de punta nos permite medir la rugosidad de la superficie de la muestra, se grafican los resultados para su análisis mostrado en la siguiente Fig. 48.

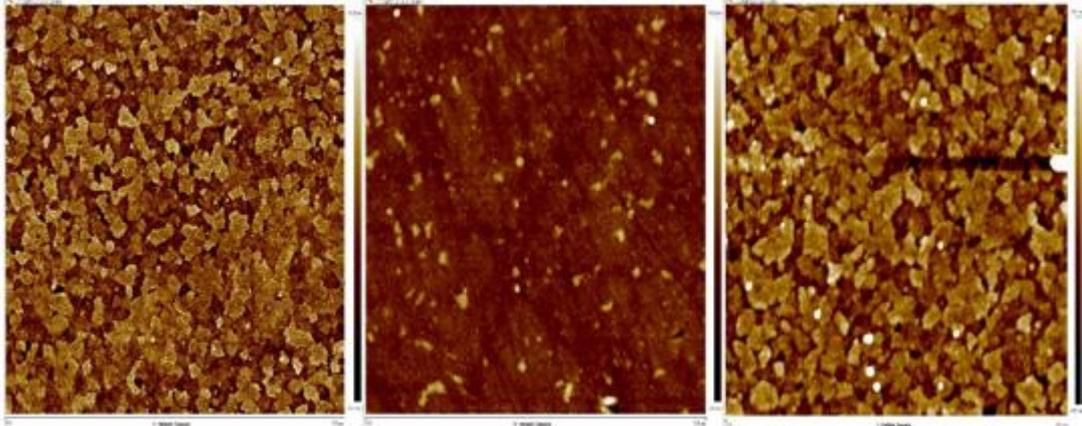


Figura 48. Imagen de AFM de ITO Au e ITO+Au a 5um

En la Fig. 48 en el primer cuadro tenemos una muestra de ITO donde la rugosidad máxima es 45,4 nm, en el segundo cuadro tenemos un crecimiento de oro de 200nm con una rugosidad máxima de 24,2 nm, en el tercer cuadro tenemos un crecimiento de oro de 200 nm sobre ITO donde se tiene una rugosidad máxima de 72,3 nm, diferencia que se aprecia por el contraste en las gráficas.

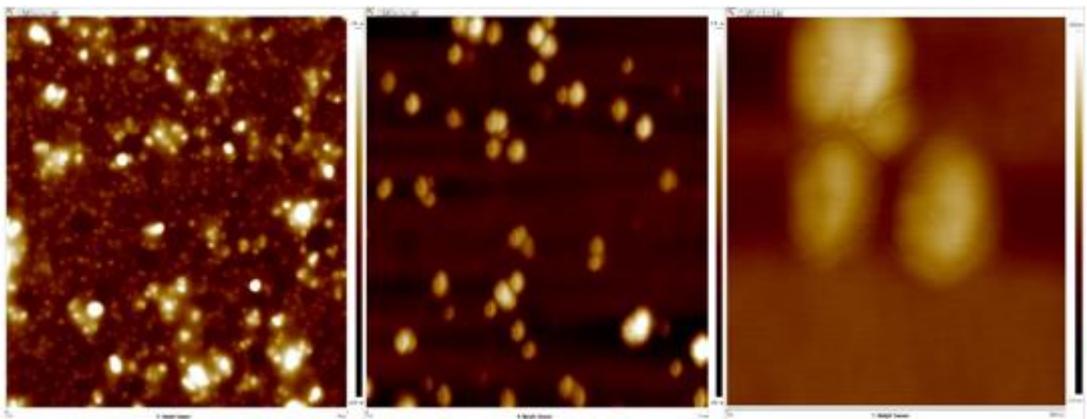


Figura 49. Imagen de AFM del crecimiento sobre ITO + Pigmento + AgNPs

En la fig. 49, se observa una secuencia de aumentos de una misma muestra, sobre ITO se crece las películas de pigmento orgánico, y de nanoparticulas de plata, su rugosidad máxima es de 19,7 nm, se encuentra

partículas entre 70 y 72,4 nm, Fig. 50, se observa que las NPsAg, no son recubiertas en su totalidad por el pigmento orgánico lo que causa efectos negativos al crecer la película de oro, cortocircuito.

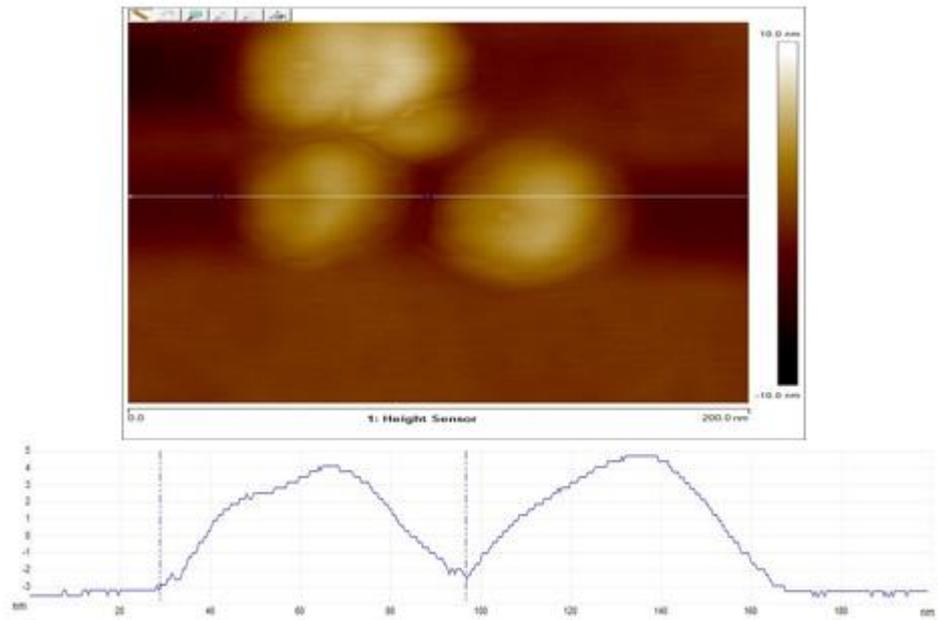


Figura 50. Medida de las nanoparticulas

Campo eléctrico: esta caracterización nos permite obtener una imagen del campo eléctrico que se forma sobre la superficie de la muestra así se logra establecer si los materiales son conductores.

Utilizando el modo eléctrico mediante el modo tapping y la punta de prueba SMC-PIC, se consiguió obtener información de cómo se visualiza el campo eléctrico en la superficie de la película fotoactiva utilizada en la fotocelda

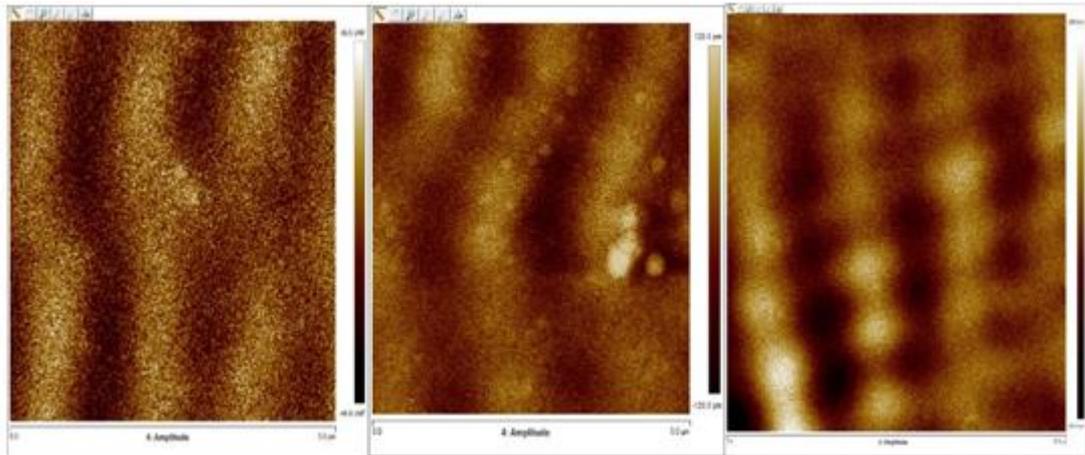


Figura 51. Imagen de AFM del Campo eléctrico cochinilla, cochinilla +NPsAg, Au

En las Fig. 51 se observa el campo eléctrico que producen en la primera imagen cochinilla, tiene un campo eléctrico tenue, al ser dopado con NPsAg en la segunda imagen se observa un picos y valles mucho más claros y definidos, en la tercera imagen tenemos un conductor excelente oro donde apreciamos la amplitud mucho mayor del campo eléctrico.

Conductividad: la conductividad de una muestra se mide por la capacidad para dejar pasar libremente la corriente eléctrica.

Mediante el modo de conductividad eléctrica en el modo de tapping, con la punta de prueba MESP, se analizó la conductancia de la película fotoactiva superficialmente y se tuvo los siguientes resultados

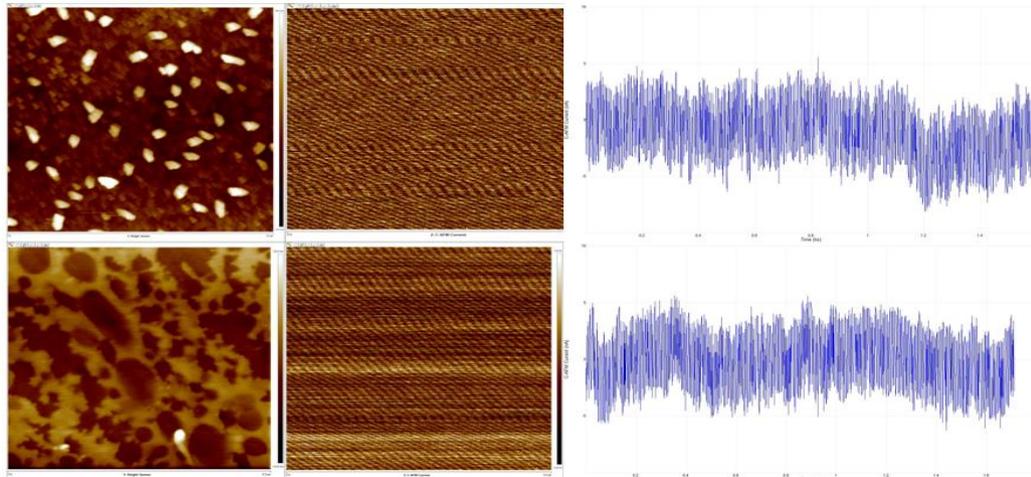


Figura 52. Imagen de AFM conductividad cochinilla y cochinilla + NPsAg

En las primeras imágenes se observa la cochinilla y la cochinilla dopada con NPsAg, en la segunda columna se observa la conductividad de cada una de las superficies.

En la Fig. 53, se observa una comparación de la cantidad de corriente que transporta cada una de las superficies se aprecia que las superficie de cochinilla dopada con NPsAg presenta una mayor conductividad a la superficie de cochinilla.

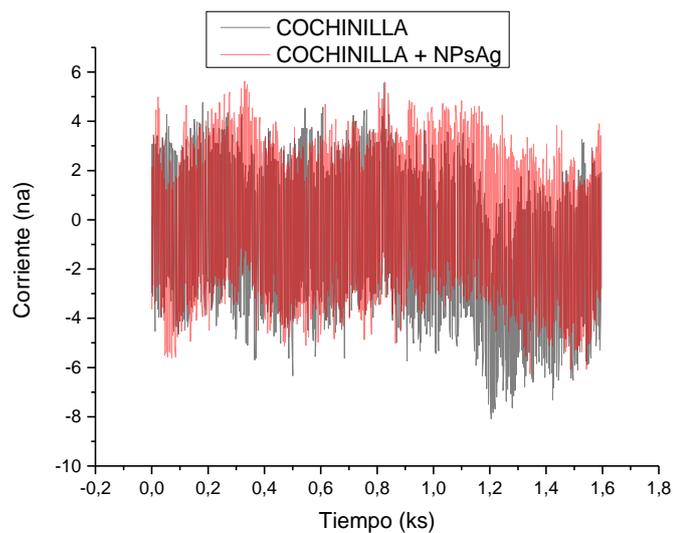


Figura 53. Comparación de la conductividad

Este aumento se debe a la presencia de las NPsAg, que aumentan las características en lo referente a la conductividad de la cochinilla como semiconductor orgánico.

5.2.3. LAMPARA SOLAR

Nos permite obtener la curva I-V, se observa que al someterlo a la luz el dispositivo tiene una mayor amplitud en corriente, con los datos obtenidos se realizan los cálculos para obtener la eficiencia.

En la Fig. 54 se puede observar las curvas I-V del dispositivo, al ser sometido con luz y sin luz.

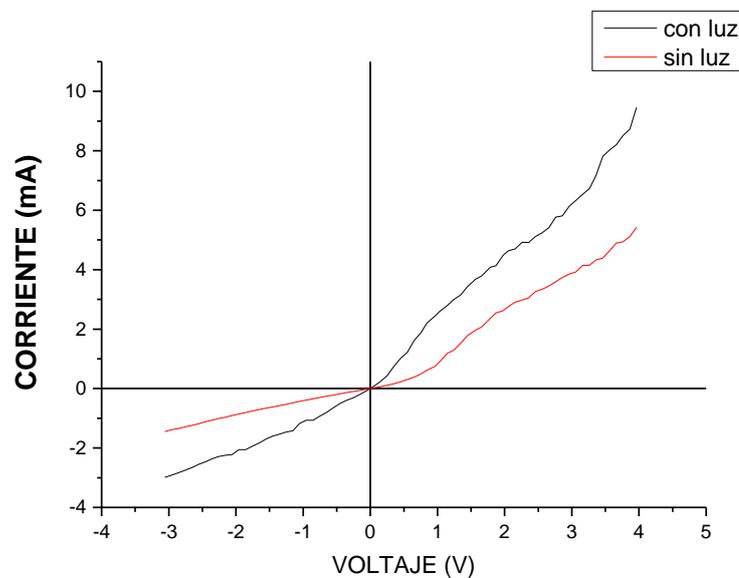


Figura 54. Curva característica I-V

Realizando los cálculos de eficiencia mediante la ecuación (1), con los datos obtenidos de las curvas I – V de la figura tenemos los siguientes resultados:

$$\eta = \frac{P_{max}}{E_{tot} * A} \quad (1)$$

η Eficiencia

P_{max} Potencia máxima con luz mW 58,49246

E_{tot} Energía total transferida por la lámpara $78 \frac{mW}{cm^2}$

A Área en cm^2

Para medir el área se realizó procesamiento de imágenes para obtener mejores contrastes para realizar la medición Fig. 55.

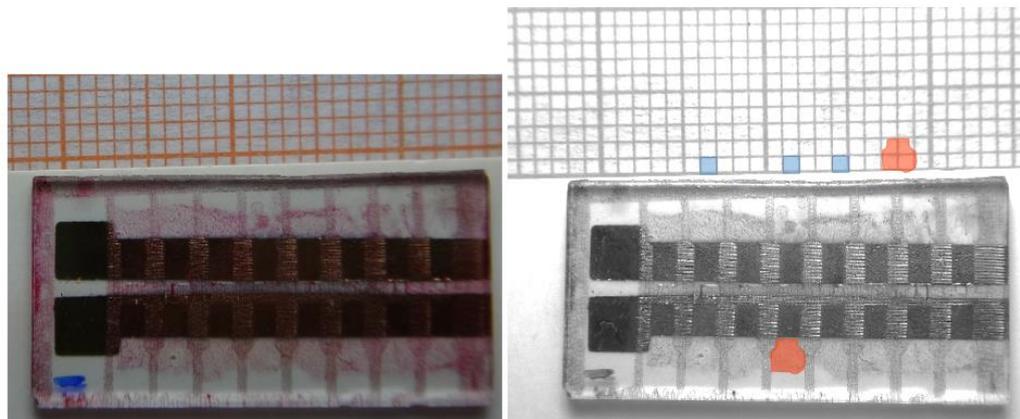


Figura 55. Medición del área activa

Se realiza la calibración de cuantos pixeles ocupan un mm^2 :

Con los recuadros azules se marcan los mm^2 de un papel milimetrado dando los siguientes valores los que se promedian para obtener una media de los pixeles que tiene un mm^2 :

Mediciones pixeles	Promedio
218	217,66 pixeles/ mm^2
225	
210	

A continuación marcamos el área que deseamos conocer su área, con rojo, al tener una forma irregular no la podemos comparar directamente con los cuadros del papel milimetrado por lo que se obtiene el número de pixeles y con una regla de tres obtenemos el área que corresponde al dispositivo, para mejorar los resultados se repite tres ocasiones la medición del número

de pixeles, se obtiene un promedio de 859 pixeles en el área que deseamos conocer.

Se realiza la regla de tres con esta referencia obteniendo un área de $3,94 * 10^{-3} \text{ cm}^2$

Obtenida el área del dispositivo reemplazamos los valores en la ecuación para obtener la eficiencia así:

$$\eta = \frac{58,49246}{78 * 0,003949}$$

$$\eta = 1,89$$

Esta eficiencia fue obtenida de un solo dispositivo, con los otros dispositivos no se obtuvo resultados, que después de los análisis se determina que el tamaño de las nanopartículas son grandes y no se recubren con el material orgánico. Sin esta eficiencia nos indica que es una respuesta favorable para un dispositivo básico de celda solar fabricada en este proyecto y que la calibración de las películas finas de cochinilla es de un promedio de 95,10 nm, esta crecida con la técnica de spin coating, la película fina de oro crecida por la técnica de sputtering tenemos en promedio de 117,94 nm. Se espera que mejorando la geometría del dispositivo se pueda elevar el valor de la eficiencia utilizando como película fotoactiva la cochinilla nanoestructurada.

En la siguiente Fig. 56 del voltaje Vs el Campo eléctrico, nos permite realizar comparaciones con otros dispositivos de diferentes áreas.

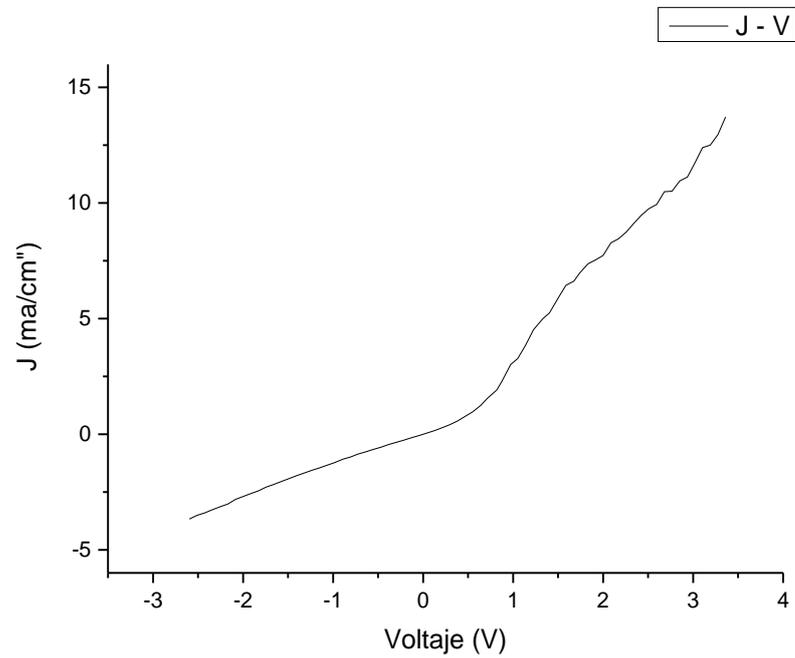


Figura 56. Densidad de corriente vs voltaje

Densidad de corriente J (mA/cm^2), es corriente que atraviesa un área determinada, para nuestro caso se presenta esta grafica para ser comparada con otras y realizar una comparación real con dispositivos semejantes.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

Al finalizar las pruebas prácticas de la fabricación de una celda solar, donde se tomó como base una geometría OPV de homojuntura que se modificó al dopar la película activa de cochinilla con nanopartículas de plata, NPsAg, se pueden concretar las siguientes conclusiones:

- Se obtuvo de las mediciones y los cálculos realizados una eficiencia de 1,89%, con la geometría de homojuntura planteada en este estudio.
- De treinta y dos (32) dispositivos analizados tenemos un solo dispositivo que permitió realizar los cálculos necesarios para obtener la eficiencia. Este alto porcentaje de pérdidas de los dispositivos se debe a diferentes circunstancias en el proceso de fabricación o limpieza que se van a analizar junto a cada uno de los procedimientos realizados.
- La limpieza se realizó con el procedimiento recomendado pero al momento de secar los sustratos para iniciar con el procedimiento de crecimiento de las películas, se realiza al ambiente con la ayuda de una secadora de cabello, siendo lo más eficiente hacerlo en un ambiente controlado y con ayuda de nitrógeno presurizado.
- Al tener una sola solución de cochinilla con AgNPs, su densidad no permite obtener el espesor esperado, por lo que se dividió el crecimiento de la capa activa del dispositivo, Cochinilla, en dos pasos, la deposición de la capa fina de cochinilla y la deposición

de la capa de NPsAg, se obtienen una película fina de 96 a 101 nm, que se encuentra dentro de la tolerancia esperada 100 ± 4 nm.

- Por los surcos en los sustratos, producto de la litografía láser, se decide colocar la cochinilla extendida sobre todo el sustrato y dar inicio al proceso de spin coating, ya que la presencia de surcos elevan la solución y no permiten la distribución homogénea de la capa activa de la celda solar.
- Se fabricó una máscara de acrílico para realizar el crecimiento de esta película, con la geometría esperada. Así en este procedimiento de sputtering, se obtiene una capa de 120 nm de una película fina de oro.
- Se comprueba que la resistencia del ITO no presenta variaciones, con el procedimiento de grabado láser o con el procedimiento químico, pero el mayor inconveniente es las irregularidades que deja el láser en la superficie en la que se remueve el ITO.
- El tamaño de las nanopartículas tienen un promedio entre 70 y 72,4 nm, tamaño que no permite que sean cubiertas en su totalidad por la película de cochinilla, lo que genera un corto circuito al estar en contacto directo con la película de oro.
- Se planteó un cátodo común dentro del dispositivo, debido a este factor se produce varias pérdidas de dispositivos, o no permite una medición conveniente al tener varios terminales que presentan menor resistencia.
- El pigmento orgánico se extiende por todos los ánodos, no existe una separación, esto representa otro problema, ya que afecta en las mediciones.

6.2. RECOMENDACIONES

Una vez dado cumplimiento con los objetivos planteados en esta tesis y con el juicio de que esta área del conocimiento es nueva y amplia, me permito hacer las siguientes recomendaciones con el fin de dar continuidad

en esta investigación para mejorar los parámetros de eficiencia de las celdas solares orgánicas nanoestructuradas:

- Independizar cada una de los dispositivos con el fin de evitar cortos circuitos, y reducir el número de pérdidas que se tuvo al tener un cátodo común.
- A pesar de no obtener resultados satisfactorios en la eficiencia de la celda tenemos una plataforma de inicio para ir mejorando los parámetros en búsqueda de mejores resultados.
- Reducir el tamaño de las nanopartículas para que puedan ser recubiertas por en su totalidad por el material orgánico.
- Realizar el secado con nitrógeno comprimido en un ambiente estéril, para mejorar lo que se hace con la secadora de cabello.
- Se calibro de forma correcta los equipos para obtener el espesor de las capas finas que formaran nuestro dispositivo. Al tener calibrado los equipos, se recomienda continuar con el estudio de las celdas OPVs, en la parte de nuevas geometrías, aumento o reducción del espesor de las capas finas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Marta Jofra Pep Puig, Energía Solar Fotovoltaica, http://ekobide.cl/wp-content/uploads/2014/04/3.-Energias_Renovables_Fotovoltaica.pdf
- [2] Oracio Barbosa-Garcia, Jose Luis Maldonado, Gabriel Ramos-Ortiz, Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable, 8 de junio de 2012, <http://www.actauniversitaria.ugto.mx/index.php/acta/article/view/330/pdf>.
- [3] Solar Photon Conversio. (2010). Chem Rev 110
- [4] Hardin, B. E., Hoke, E.T., Armstrong, P.B. Yum, J.-H., Comte, P., Torres, T., Fréchet, J. M. J., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. and McGehee, M. D. (2009). Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes. Nature Photonics, july: pp. 406-411
- [5] Tang, C. W. and Albrecht, A. C. (1975). Photovoltaic effects of metal-chloro-phyll-a-metal sandwich cells. J. Chem. Phys.62: pp. 2139-2149.
- [6] Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. Appl. Phys. Lett. 48: pp. 183-185
- [7] Kim, J. Y., Kim, S. H., Lee, H.-H., Lee, K., Ma, W., Gong, X. and Heeger, A. J. (2006). New architecture for high efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer. Adv. Mater. 18: pp. 572-576
- [8] Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S., Cho, S., Coates, N., Moon, J. S., Moses, D., Leclerc, M., Lee, K. and Heeger, A. J. (2009). Bulk heterojunction solar cell with internal quantum efficiency approaching 100%. Nature Photonics 3: pp. 297-302.

- [9] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y. and Warta, W. (2011). Prog. Photo – voltaics 19(84).
- [10] Merino, L., Las Energías renovables <http://www.fenercom.com/pdf/publicaciones/cuadernos-energias-renovables-para-todos.pdf>
- [11] JMA Martín, Laminas delgadas y recubrimientos: preparación propiedades y aplicaciones, Madrid 2003
- [12] <http://www.nrel.gov/>
- [13] J Narvaez M., Crecimiento y caracterización de películas delgadas de YMnO_3 , Santiago de Cali 2008
- [14] A Naupa, M Quintana, M Gomez, Celdas solares de óxido de titanio comercial sensibilizado con colorante, XVIII Simposio Peruano de Energía Energía Solar y del Ambiente, 14 - 19 /11 / 2011
- [15] N Abril, J A Bárcena, Espectrofotometría: espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas, Córdoba 2012
- [16] E Barea, Nanotecnología para Energías en Latinoamérica, Castelló España 2012
- [17] R J Candal, J Rodríguez, G Colón, Materiales para fotocátalisis y Electrofotocátalisis, España 2013
- [18] D Martínez, C Córdoba, construcción y calibración de un equipo para la deposición de nanopartículas Sol-Gel por el método de rotación o Spin Coating, Pasto Colombia 2011
- [19] W Chamorro, S Urrego, Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro, Bogotá Colombia 2011

- [20] G Bjorklund, T Baer, Investigación sobre celdas solares de película delgada orgánica en la Universidad de Stanford, EEUU 2007
- [21] O Barbosa, J Maldonado, G Ramos, Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable, México 2012
- [22] A Mejía, N Bautista, C Ortiz, Elaboración de películas por el método de Sol-Gel, Colombia 2011
- [23] J Játiva, Crecimiento y caracterización de películas delgadas sobre sustratos por la técnica magnetron Sputtering, Colombia 2013
- [24] E Nieto, J F Fernández, P Duran, Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, España 2005
- [25] R Ornelas, Películas delgadas de Cu(In, Al), por métodos no tóxicos para aplicación en celdas solares, España 2011
- [26] L Arambula, A Loera, Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación, México 2009
- [27] Dialnet, Celdas solares orgánicas: energía alternativa ecológica, 2014
- [28] J Tejedor, B Córdoba, G Blanco, Método de Nanoestructuración de láminas ultra finas de un oxido dieléctrico de alta permitividad, España 2013
- [29] C Brunatti, A Martin, Introducción a la Espectroscopia de absorción molecular ultravioleta, visible e infrarrojo cercano.
- [30] P Chamorro, J Gil, P Ramos, Fundamentos de la tecnología oled, España 2012
- [31] F Martinez, G Neculqueo, J Bernéde, Síntesis y propiedades fotovoltaicas de oligómerohexatienilenovinileno ramificado en celdas

orgánicas con heterounión planas.

- [32] J Narvaez, Crecimiento y caracterización de películas delgadas, Colombia 2008
- [33] N Arias, M Molina, J Meneses, A reconstruction of objects by interferometric profilometry with positioning system of labeled target periodic, Colombia 2015
- [34] M Rivera, M Reyes, La rugosidad de las superficies: topometría, México 2001
- [35] J Ceballos, Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema Al Ti O por RF Sputtering, México 2009
- [36] S Santibañez, Síntesis de nanopartículas plata y sílice a través de un método organometálico, España 2012