



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

ESTUDIO DEL EFECTO DEL SOLVENTE EN EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS
DE PEDOT:PSS PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE
PEROVSKITA

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
LICENCIADO EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA:
CARLOS ARTURO CARREÓN LÓPEZ

DIRECTORES:
DR. ISRAEL VIVALDO DE LA CRUZ
DR. ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ

Puebla, Pue.

Enero 2021

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado con mucho cariño a mi familia. A mi madre, por enseñarme a siempre seguir adelante y brindarme todo su cariño y apoyo de manera incondicional. A mi padre, quien a pesar de la distancia jamás dejó de apoyarme ni de creer en mí. A mis hermanos, que con sus palabras y acciones siempre me inspiraron a cumplir mis objetivos.

Agradecimientos

Estas líneas son para expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que de manera directa o indirecta hicieron posible realizar este trabajo.

Al Dr. Israel Vivaldo de la Cruz, quien me ha alentado a seguir estudiando y trabajando a lo largo de estos años, y por guiarme en este último trabajo como asesor.

Al Dr. Enrique Quiroga González, que desde el comienzo y hasta el final de este trabajo me brindó todo su apoyo como asesor en aras de desarrollar un mejor trabajo.

A mi familia, quienes con ánimo y paciencia siempre estuvieron a mi lado a lo largo de este camino.

Finalmente, un agradecimiento a mi amiga y compañera Michel, quien siempre me ha apoyado tanto en lo académico como en lo personal.

Resumen

El surgimiento de los polímeros conductores trajo consigo un nuevo campo de estudio y aplicaciones en la electrónica, principalmente en la orgánica, los polímeros conductores cobraron importancia en corto tiempo debido a sus propiedades mecánicas, ópticas y, sobre todo, eléctricas. Uno de los polímeros conductores más estudiados y utilizados en el área fotovoltaica es el Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) conocido como PEDOT:PSS, este material permite la formación de películas delgadas con buena estabilidad mecánica y alta transparencia con bajo costo; sin embargo, tiene una conductividad eléctrica baja en comparación con otros polímeros conductores, lo cual ha promovido la realización de diferentes estudios enfocados en mejorar esta propiedad.

En este trabajo se realizó una revisión bibliográfica para estudiar los puntos más importantes sobre los polímeros conductores, con énfasis en el sistema PEDOT:PSS, revisando las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de películas delgadas fabricadas con ese material. Posteriormente se revisaron los efectos del uso de un segundo dopante sobre dichas propiedades pues son comúnmente utilizados para mejorar la conductividad eléctrica.

A partir del fundamento teórico y como parte de esta investigación se fabricaron películas de PEDOT:PSS haciendo uso de solventes como segundo dopante (metanol, 2-propanol, N,N-dimetilformamida [DMF] y clorobenceno, además de combinaciones entre ellos [metanol - DMF, metanol - clorobenceno, 2-propanol – DMF y 2-propanol - clorobenceno]) sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de *spin coating*. La caracterización de las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de las muestras se realizaron mediante espectroscopia Raman, perfilometría y la técnica de cuatro puntas; un estudio comparativo con una muestra de referencia se llevó a cabo para dilucidar el efecto del solvente en las propiedades del material.

Los resultados mostraron que, tras la adición de solventes en el proceso de depósito, se produjo un cambio en la cadena polimérica y una dispersión en las partículas de PSS, y un aumento en el nivel de oxidación del PEDOT. Todos estos cambios finalmente propiciaron un aumento en la conductividad eléctrica de más de nueve veces respecto a la película de referencia, se observó que estos cambios están fuertemente relacionados con el parámetro de polaridad de cada solvente utilizado, siendo mayor cuando el solvente era de naturaleza polar aprótica. Tras realizar estos análisis, la conductividad de cada película fue nuevamente medida tras cinco días, y se observó una pérdida promedio de casi el 25% en todas las muestras.

Índice general

Resumen.....	III
Índice general.....	V
Capítulo I: Introducción.....	1
1.1. Antecedentes.....	2
1.2. Justificación.....	4
1.3. Objetivos.....	7
1.3.1. Objetivo general.....	7
1.3.2. Objetivos específicos.....	7
Capítulo II: Marco teórico.....	8
2.1. Polímeros.....	8
2.1.1. Polimerización.....	8
2.1.2. Clasificación de los polímeros.....	9
2.1.3. Polímeros conductores.....	10
2.2. PEDOT:PSS.....	15
2.2.1. Configuración molecular, estructura y morfología.....	15
2.2.2. Rol de PSS en la solución PEDOT:PSS.....	18
2.2.3. Depósito del PEDOT:PSS.....	18
2.2.4. Aplicación en celdas solares de perovskita.....	18
2.2.5. Dopaje secundario para películas de PEDOT:PSS.....	20
2.2.6. Propiedades de las películas de PEDOT:PSS sometidas a un segundo dopaje.....	¡Error!
Marcador no definido.	
2.2.7. Uso de solventes como segundo dopante.....	21
2.3. Solventes.....	23
2.3.1. Disolventes polares.....	24
2.3.2. Parámetros de solubilidad de Hansen.....	27

Capítulo III: Detalles experimentales	29
3.1. Método de depósito.....	29
3.1.1 Spin coating.....	29
3.2. Equipos y materiales.....	31
3.3. Proceso de fabricación.....	34
3.3.1. Preparación de soluciones de PEDOT:PSS.....	34
3.3.2. Limpieza de sustratos.....	35
3.3.3. Depósito de películas.....	36
3.4. Técnicas de caracterización.....	38
3.4.1. Espectroscopia Raman.....	38
3.4.2. Perfilometría.....	40
3.4.3. Cuatro puntas.....	40
Capítulo IV: Resultados y Discusión	43
4.1. Propiedades estructurales.....	43
4.2. Propiedades morfológicas.....	56
4.3. Propiedades eléctricas.....	61
Capítulo V: Conclusiones	74
Índice de Figuras	76
Índice de tablas	79
Bibliografía	81

Capítulo I: Introducción

Los polímeros, son materiales que están presentes prácticamente en todos los aspectos de la vida cotidiana, sus aplicaciones van desde la fabricación de ropa, envasado, y adhesivos llegando hasta aplicaciones espaciales y médicas; su extendido uso se debe principalmente a las propiedades que presentan como su alta resistencia mecánica, bajo peso, fácil procesabilidad y maleabilidad, además de tener un bajo costo de producción, desplazando así a otros materiales como la madera y algunos metales, estos materiales son de naturaleza aislante, por lo que durante bastante tiempo su participación en la electrónica se había visto limitada a sustratos de circuitos impresos.

Sin embargo, esto cambió, cuando en 1977 se creó el primer polímero conductor [1], en aquel trabajo, se dopó poliacetileno con yodo y se observó como la conductividad eléctrica aumentó más de siete órdenes de magnitud, este hallazgo abrió la puerta a toda una nueva línea de investigación dedicada al desarrollo de polímeros conductores. Con la aparición de los primeros polímeros conductores, surgió también la electrónica orgánica, rama de la electrónica que ha tomado cada vez más fuerza durante la última década, su uso se ha extendido a diferentes aplicaciones como la fabricación de monitores, dispositivos de iluminación y condensadores eléctricos, entre otros; los dispositivos que hacen uso de esta tecnología suelen tener un menor costo de producción debido a los materiales y procesos que se involucran en su fabricación.

Uno de los dispositivos que han aprovechado este tipo de materiales son las celdas solares de perovskita, estas requieren del uso de materiales altamente conductores que permitan el paso de la luz y en algunos casos, que sean flexibles; estas celdas han demostrado tener eficiencias equiparables a las de sus contrapartes elaboradas únicamente con materiales inorgánicos, lo que, aunado a un menor costo de producción, perfilan a estos dispositivos como el futuro de la tecnología solar fotovoltaica.

La mayoría de los polímeros conductores que surgieron se basaron en poliacetileno y presentaban algunas desventajas que no permitieron su mayor desarrollo, los principales inconvenientes fueron su rápida degradación y alta complejidad de producción; en la búsqueda de contrarrestar las limitantes de los polímeros conductores basados en poliacetileno surgieron nuevos polímeros conductores, algunos basados en polipirrol, polianilina o politiofeno. Once años después de la aparición del primer polímero conductor el Departamento de Desarrollo e Investigación de Bayer AG [2], desarrolló un polímero derivado del politiofeno, el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), que presentaba una alta estabilidad y conductividad eléctrica (400-600 S/cm); sin embargo, se trataba de un material difícil de procesar pues es insoluble, lo cual, limita su uso en la electrónica. Dicha limitante se pudo superar al mezclar el PEDOT con un polielectrolito, el ácido poli(estireno sulfonato) (PSS). El complejo PEDOT:PSS resultó tener mejores propiedades de procesabilidad, lo que lo ha llevado a ser uno de los polímeros conductores más utilizados y estudiados en la electrónica orgánica.

A partir de ese material, en esta investigación se propone la fabricación de películas de PEDOT:PSS mediante la técnica *spin coating* haciendo uso de una solución de PEDOT:PSS elaborada por Ossila Ltd., a dicha solución se le añadirán diferentes solventes con la finalidad de estudiar su efecto en las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas.

1.1. Antecedentes

El PEDOT:PSS es uno de los polímeros más estudiados de los últimos años, las propiedades que este material presenta lo hacen una alternativa viable para una amplia gama de aplicaciones. Algunas de estas aplicaciones son: su flexibilidad, conductividad eléctrica y transparencia. Diversos estudios se han llevado a cabo para analizar estas propiedades.

Al analizar películas depositadas a través de huecogrado por medio de pruebas de flexibilidad, incluyendo flexión, torsión y estiramiento. Los resultados mostraron que en la mayoría de las pruebas no se produjeron cambios significativos en la resistencia eléctrica,

además no se observaron grietas, Únicamente se observaron ligeras delaminaciones las cuales produjeron un cambio en la resistencia de la película muy pequeño [3].

La conductividad eléctrica, es la propiedad más estudiada y analizada del PEDOT:PSS, desde los mecanismos físicos que intervienen en ella, hasta métodos para mejorarla. Por si solo el PEDOT tiene una alta conductividad (400-600 S/cm), sin embargo, resulta ser un material quebradizo y con dificultad para la formación de películas, para solucionar esto, se polimerizó en presencia del PSS, lo cual permite un mejor procesamiento, pero afecta a la conductividad eléctrica, pues disminuye a cerca de 1 S/cm. La relación entre PEDOT y PSS puede determinar la conductividad, a medida que la concentración de PSS aumenta, la conductividad disminuye, lo que posiblemente puede ser provocado por cambios en la morfología de las películas [4]. Para mejorar esta propiedad se han analizado diferentes rutas experimentales, estas pueden involucrar procesos antes y/o después del depósito del PEDOT:PSS. La mayoría de estos métodos involucran en uso de agentes externos que en combinación con el PEDOT:PSS provocan un aumento en la conductividad eléctrica, dichos agentes no necesariamente deben permanecer tras la formación de la película.

Dichos métodos muestran resultados bastante diferentes entre ellos. La tabla 1, muestra el aumento en la conductividad eléctrica del PEDOT:PSS utilizando diferentes métodos.

Tabla 1. Conductividad eléctrica del PEDOT:PSS aumentada mediante diferentes agentes.

	Conductividad σ (S/cm)		Referencia
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento	
Solución agua/etanol	0.21	46.07	[5]
Nanopartículas de oro	4.7	8.5	[6]
Nanopartículas de plata	9.76	55.67	[7]
Nanopartículas de grafeno	24.1	106.9	[8]
DMSO y Perclorato de litio	0.3	950	[9]

Finalmente, la transparencia de este material es factor que puede ser crucial en algunas aplicaciones, por ejemplo, en la fabricación de celdas solares. El PEDOT:PSS muestra una transmitancia óptica de entre 80 y 90% [10], por lo tanto resulta ser un material altamente transparente. Cuando se busca aumentar la conductividad eléctrica de este material, se puede esperar que el método empleado para hacerlo no comprometa las propiedades ópticas. Se han analizado películas de PEDOT:PSS que han sido fabricadas haciendo uso de otros materiales, en todos los casos se observan cambios en la transmitancia de la película, en la mayoría de los casos dicho cambio representa una disminución. Sin embargo, esta disminución suele ser menor al 10% [11]–[13], por lo que la adición de materiales en pro de mejorar la conductividad eléctrica no compromete las propiedades ópticas del PEDOT:PSS.

1.2. Justificación

Actualmente los polímeros conductores tienen una amplia gama de aplicaciones, uno de los más sobresalientes es el PEDOT:PSS, esto debido a las propiedades que muestra, las cuales, aunadas a su facilidad de procesamiento y bajo costo, lo convierten en uno de los polímeros conductores más utilizados.

Muchas investigaciones se han enfocado en mejorar las propiedades del PEDOT:PSS, en especial su conductividad. Algunos métodos pueden ser llevados a cabo antes de la formación de la película y otros después de esto. Ambas vías han mostrado resultados positivos, sin embargo, la primera tiene una notable ventaja, esta tiene mayor posibilidad de modificar las propiedades del PEDOT:PSS. Sin mencionar que un tratamiento posterior podría involucrar un factor de riesgo para la fabricación del dispositivo en cuestión, esto al no poder controlar del todo la reacción que podrían tener los otros materiales al nuevo tratamiento, por ejemplo, cuando se emplea un tipo de ácido posterior al depósito del PEDOT:PSS. Finalmente, algunos materiales podrían resultar ser un tanto costosos o con acceso limitado.

Se ha demostrado que el uso de solventes orgánicos como dopantes para el PEDOT:PSS trae consigo mejoras en las propiedades de películas hechas con PEDOT:PSS, algunos solventes como el dimetilsulfóxido (DMSO) [14], [15] y el etilenglicol [16] al ser agregados a la solución de PEDOT:PSS tienen efectos positivos en las propiedades de las películas, sobre todo en la conductividad eléctrica, la cual es una propiedad que puede definir si un material es apto o no para usos electrónicos, otros solventes como el nitrometano o acetonitrilo no muestra alguna mejoría a las propiedades de las películas de PEDOT:PSS.

La adición de diferentes solventes puede causar también reorganización en la geometría molecular del PEDOT [17], esto se puede observar en los espectros Raman, los cuales presentan cambios, la figura 1 muestra el espectro Raman de dos películas de PEDOT:PSS, una que no ha sido modificada y otra que fue tratada con ácido fórmico (FA). El corrimiento al rojo del pico ubicado a 1430 cm^{-1} cuando se adiciona FA indica que la estructura de PEDOT ha cambiado [18]. Este mismo fenómeno ha sido observado tras la adición de otros solventes como el DMSO y el etilenglicol [19]–[21], además este fenómeno suele estar acompañado de un aumento en la conductividad eléctrica.

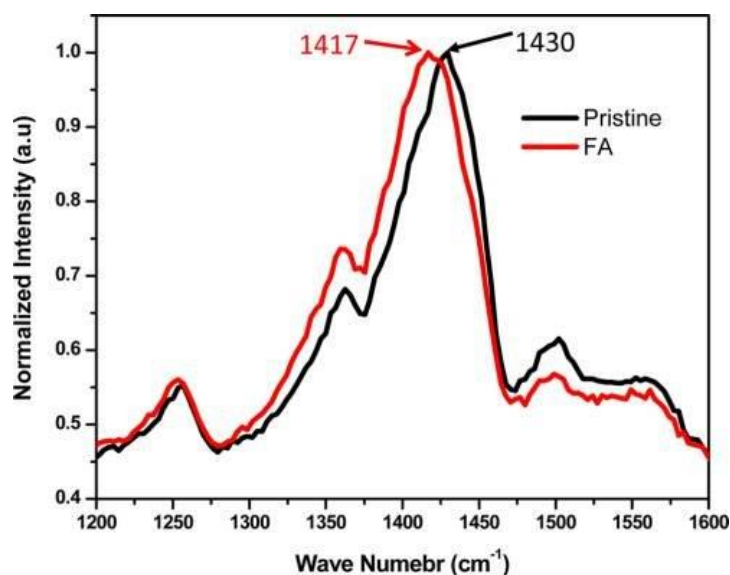


Figura 1. Espectros Raman de PEDOT:PSS prístino y tratado con FA [22].

Analizar y comprender la relación entre el cambio en la estructura polimérica del PEDOT y la mejora de la conductividad es extremadamente importante para seguir avanzando en el desarrollo de los dispositivos fabricados con PEDOT:PSS.

Al utilizar PEDOT:PSS con y sin algún tipo de dopante para la fabricación de celdas solares de perovskita, se ha observado que el uso de dopantes provoca un aumento en la eficiencia de las celdas, el cual puede llegar a ser bastante significativo. La tabla 2 muestra algunos ejemplos de este efecto, y el aumento porcentual de la eficiencia en cada celda después del uso de agentes dopantes en el PEDOT:PSS.

Tabla 2. Uso de PEDOT:PSS dopado en la fabricación de celdas solares de perovskita.

Agente dopante	Eficiencia η (%)		Porcentaje de aumento en la eficiencia (%)	Referencia
	Sin agente	Con agente		
Etilenglicol	3.41	4.39	28	[23]
DMSO	12.5	13.6	8	[24]
Grafeno	11.99	14.20	18	[25]
Yoduro de cesio	16.57	20.22	22	[26]

Como se puede inferir, a pesar de que se han demostrado mejoras al usar diferentes solventes, las mejoras no son 100% controlables. Hasta el momento no se ha realizado un estudio sistemático utilizando diferentes solventes para el depósito de películas de PEDOT:PSS. En particular, no se han estudiado los efectos estructurales y su relación con la conductividad, que son parámetros que definen el funcionamiento de las celdas solares.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Estudiar de forma sistemática los efectos en la conductividad y estructura de películas de PEDOT:PSS al prepararlas usando solventes de diferente naturaleza, para potenciar su uso en celdas solares de perovskita.

1.3.2. Objetivos específicos

1. Identificar en la literatura diferentes solventes que puedan ser utilizados en la fabricación de películas delgadas de PEDOT:PSS y establecer sus propiedades y características.
2. Emplear soluciones de PEDOT:PSS en diferentes solventes para la fabricación de películas delgadas mediante la técnica de spin coating sobre sustratos de vidrio.
3. Determinar las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de las películas depositadas, a través de las técnicas espectroscopia Raman, perfilometría y cuatro puntas respectivamente.
4. Comparar las propiedades de las películas obtenidas con las de una película de referencia para evaluar el efecto provocado por cada solvente.

Capítulo II: Marco teórico

Se presenta información introductoria sobre los polímeros, para ello se les define, se describe su forma de obtención y como se clasifican, posteriormente se hace una revisión sobre los polímeros conductores con énfasis al complejo PEDOT:PSS; se complementa la información con un análisis similar sobre los solventes y su uso como segundos dopantes para el PEDOT:PSS, el capítulo culmina con una descripción sobre los solventes utilizados en esta investigación.

2.1. Polímeros

La palabra polímero se deriva de las palabras griegas *poli* que significa "muchos" y *meros* que significa "partes"; así se tiene que un polímero es una molécula de tamaño grande llamada macromolécula, compuesta de una gran cantidad de moléculas de menor tamaño repetitivas de estructura idéntica llamadas monómeros, los cuales, se agrupan formando cadenas. Algunos polímeros se pueden encontrar en la naturaleza, mientras que otros, se producen solo por rutas sintéticas, en algunos casos los polímeros naturales también se pueden producir sintéticamente.

Los polímeros están presentes en prácticamente todos los materiales y objetos, de forma sintética pueden ser encontrados en la ropa, tuberías de agua, vidrio, componentes de teléfonos celulares, televisores, computadoras, carrocería de automóviles; mientras que en la naturaleza se encuentran en las flores y en los árboles; incluso la comida es polimérica, la carne es un buen ejemplo de la presencia de polímeros en la comida.

2.1.1. Polimerización

La polimerización es la reacción química mediante la cual se producen polímeros, estos pueden producirse a través de diferentes mecanismos de reacción, los cuales pueden variar en complejidad dependiendo de los grupos funcionales de los monómeros y sus efectos,

hay diferentes tipos de polimerización los cuales se pueden clasificar en distintas categorías, pero las principales son:

2.1.1.1. Sistema de adición-condensación.

Este sistema puede subdividirse en dos tipos, polimerización por adición (poliadiciones) y polimerización por condensación (policondensaciones). La que es por adición es aquella que ocurre cuando el monómero pasa a formar parte en su totalidad del polímero, es decir, no se forman subproductos, los polímeros resultantes de estas reacciones son llamados policondensados; y en la polimerización por condensación, los monómeros sí se dividen, dando lugar a la formación de subproductos, los que se denominan poliaductos [27].

2.1.1.2. Sistema de crecimiento de cadena - crecimiento en etapas

Al igual que el sistema anterior, este también se puede subdividir en dos tipos, polimerizaciones por crecimiento de cadena y polimerizaciones por crecimiento en etapas. En una polimerización por crecimiento de cadena el polímero se forma al unir los monómeros uno por vez, mientras que en la polimerización por etapas los monómeros inicialmente reaccionan para formar dímeros, luego trímeros y oligómeros más grandes y eventualmente polímeros de cadena larga [28].

2.1.2. Clasificación de los polímeros

El nacimiento de la ciencia de los polímeros se remonta a mediados del siglo XIX [29], desde esa época y hasta la fecha se han sintetizado miles de polímeros diferentes, para su estudio se pueden clasificar según diferentes parámetros, a continuación, se mencionarán algunos de estos parámetros.

2.1.2.1. Según su origen

Una primera clasificación de los polímeros puede ser dependiendo de su origen, estos pueden ser naturales o sintéticos; los naturales son aquellos que provienen o se encuentran en plantas y seres vivos, las proteínas, los polisacáridos, los ácidos nucleicos son polímeros

naturales que cumplen funciones vitales en los organismos, estos también son llamados biopolímeros; los polímeros sintéticos se obtienen por síntesis [30].

2.1.2.2. Según su estructura

Los monómeros pueden unirse y dar lugar a dos diferentes estructuras, estas pueden ser lineales o ramificadas; los lineales se forman cuando los monómeros que lo conforman tienen dos puntos de unión, de modo que la polimerización ocurre en una sola dirección, pero en ambos sentidos; en los polímeros ramificados, los monómeros que los conforman tienen 3 o más puntos de unión, entonces la polimerización ocurre de manera tridimensional; y en los polímeros ramificados puede haber otras tres subclases que son el de forma de estrella, de red y de dendritas [30].

2.1.2.3. Según el tipo de monómeros

Otra clasificación es según los tipos de monómeros que constituyen el polímero, puede haber homopolímeros o copolímeros; los homopolímeros son aquellos donde solo hay un tipo de monómeros, por ejemplo, el polipropileno, mientras que los copolímeros son aquellos polímeros que están conformados por dos o más clases de monómeros dispuestos ya sea al azar, alternadamente, en bloques o siendo injertados en una cadena principal.

2.1.3. Polímeros conductores

Durante mucho tiempo los polímeros han sido utilizados como material aislante, pero actualmente hay al menos cuatro clases principales de polímeros conductores que se han desarrollado y que son los polímeros conductores conjugados, polímeros de transferencia de carga, polímeros conductores iónicos y polímeros rellenos conductivamente. Uno de los momentos importantes en el descubrimiento e investigación de polímeros conductores ocurre en 1977 cuando Shirakawa [1] publicó un trabajo donde se producía un aumento en la conductividad del poliacetileno de siete órdenes de magnitud al ser “dopado” con yodo, esto condujo a un enorme y cada vez mayor número de publicaciones científicas, resultados técnicos prometedores e incluso diversos usos industriales comerciales.

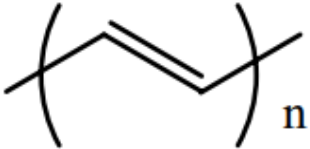
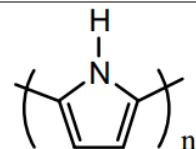
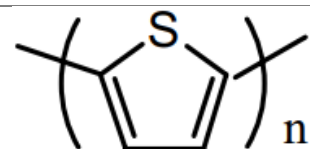
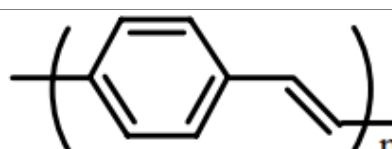
Sin embargo, la historia de los polímeros conductores en un sentido más amplio se remonta probablemente al año 1862, Letheby electropolimerizó sulfato de anilina en una capa sólida de color negro azulado en un electrodo de platino y publicó sus resultados [31]. Otro ejemplo es el de los polímeros rellenos conductivamente, estos fueron fabricados en 1930 para prevenir el efecto corona en los conductores con alta tensión, sin embargo, su falta de homogeneidad y reproducibilidad ha sido una debilidad inherente para los polímeros con relleno conductivo.

Los polímeros conjugados han tenido un especial desarrollo durante los últimos años debido a la deslocalización de electrones en un orbital π continuamente a lo largo de la cadena principal del polímero, estos polímeros conjugados poseen propiedades optoelectrónicas que permiten su uso para diferentes aplicaciones electrónicas como sensores, transistores, dispositivos de iluminación, entre otros; sin embargo muchos de estos polímeros son insolubles, quebradizos e incluso inestables en ambiente de aire.

2.1.3.1. Polímeros conjugados

La Tabla 3 muestra los monómeros de algunos polímeros conjugados, se observa que todos presentan tanto enlaces simples como dobles dentro de su estructura, la alternancia de este tipo de enlaces da lugar a un sistema conjugado. Para que los polímeros sean eléctricamente conductores se necesita además de ser portadores de carga, un sistema orbital que permita el movimiento de los portadores de carga, esto último se logra a través de la estructura conjugada mediante la superposición continua de los orbitales π a lo largo de la cadena polimérica, la Figura 2 muestra la estructura química del poliacetileno y el diagrama del sistema conjugado, los enlaces π se forman debido a la superposición de los orbitales p_z de carbono y las longitudes de enlace carbono-carbono alternadas.

Tabla 3. Ejemplos de polimeros conductores [32].

Polímero	Estructura	Conductividad (S/cm)
Poliacetileno		$10^3 - 1.7 \times 10^5$
Polipirrol		$10^2 - 7.5 \times 10^3$
Politiofeno		$10 - 10^3$
Poli (p-fenileno vinileno)		$3 - 5 \times 10^3$

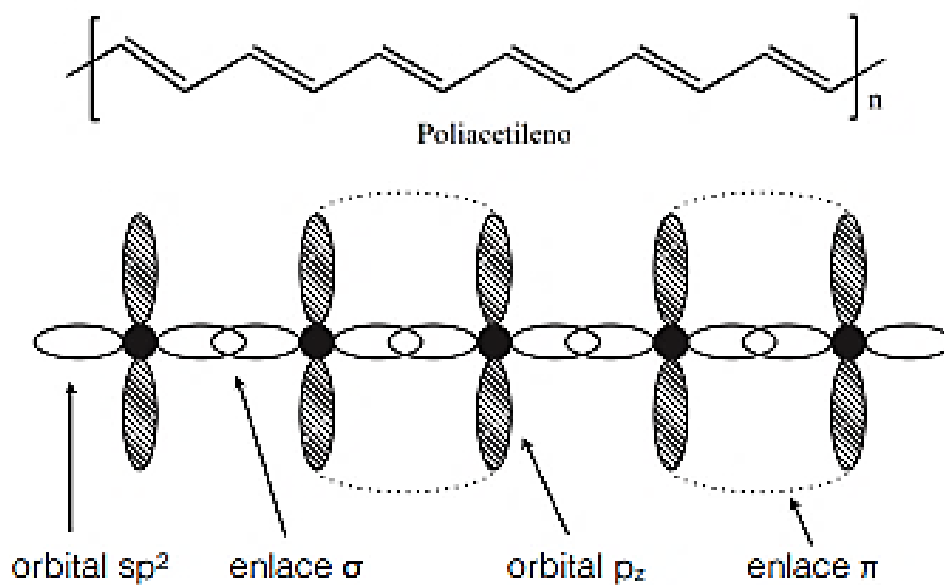
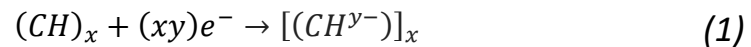


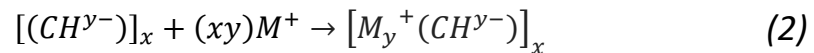
Figura 2 Cadena polimérica del poliacetileno y diagrama de su sistema conjugado [33].

Originalmente los portadores de carga no se encuentran en los polímeros orgánicos, estos se obtienen por medio de reacciones de oxidación o reducción, para describir estos procesos se suele utilizar el término “dopaje”, por su analogía al dopaje en los semiconductores inorgánicos, y al igual que en los semiconductores se utilizan dopantes de tipo n (donante de electrones) y de tipo p (aceptor de electrones) para inducir una transición aislante-conductor en los polímeros.

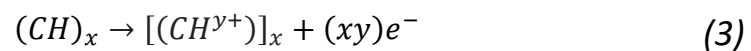
El dopaje-n de un polímero se refiere a la reducción parcial del polímero, por ejemplo:



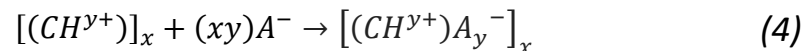
Para conservar la electroneutralidad del sistema se debe agregar un catión M^+ .



Por otro lado, el dopaje-p se refiere a la oxidación del polímero:



En este caso, para mantener la electroneutralidad, un contra – anión A^- es agregado.



A diferencia del dopaje en los semiconductores inorgánicos que es por medio de sustitución, el proceso de dopaje en los polímeros se lleva a cabo de manera electroquímica o al exponer el polímero a soluciones o vapores del dopante en cuestión.

Al igual que en los semiconductores inorgánicos en los polímeros conductores se forman “bandas” de energía que están ocupadas y vacías, pero en el caso de los polímeros estas se

forman debido a los orbitales π , el orbital molecular ocupado de más energía (HOMO de sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) es el análogo a la banda de valencia, mientras que el orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) es análogo a la banda de conducción en los semiconductores inorgánicos, la diferencia entre ambas bandas es llamado *band gap* al igual que en los semiconductores.

2.1.3.2. Transporte de carga en los polímeros conductores

La comprensión de cómo se produce el transporte de carga en los polímeros conductores se ha convertido en un factor de alto interés, para optimizar el diseño de nuevos materiales y procesos. Uno de los modelos más aceptados es el llamado *hopping* o de salto. Al contrario de los semiconductores orgánicos donde se presenta una estructura cristalina definida, en los polímeros conductores no la hay, se trata de estructuras amorfas en donde los enlaces π proporcionan estados electrónicos localizados, los cuales pueden ser ocupados por electrones, o huecos, cada uno de estos estados puede aceptar solo un portador de carga (electrones o huecos) a la vez, y tiene cierta energía vinculada. Debido al desorden en la estructura del material y a las correlaciones energéticas entre cada estado, la energía de cada estado es diferente; y cada estado puede estar de una sola forma, es decir, ocupado o vacío; y el transporte de carga ocurre si los portadores pueden hacer una transición entre los estados [34].

Los portadores de carga se mueven de un estado a otro por medio de saltos como se observa en la Figura 3, este movimiento ocurre por medio de una excitación energética, la cual puede ocurrir por una fuente térmica o eléctrica.

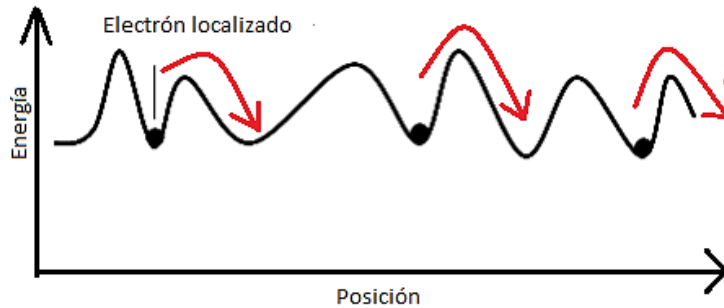


Figura 3. Esquema del transporte de carga por medio de hopping [35].

Los saltos hacia estados lejanos y los radios de localización pequeños reducen la frecuencia del número de saltos, mientras que saltos entre estados cercanos y con un mayor radio favorecen su frecuencia, lo que a la vez favorece a la conductividad eléctrica. El movimiento de los portadores de carga, por lo tanto, consiste en una secuencia de captura y liberación por parte de estados localizados, cada una de estas transiciones es llamada salto, y una secuencia de saltos se le conoce como *hopping*.

Una vez descritos los polímeros, su clasificación y las características de los conductores, a continuación, se describe el que se utiliza como base de esta investigación que es el PEDOT:PSS.

2.2. PEDOT:PSS

2.2.1. Configuración molecular, estructura y morfología

El EDOT (3,4-etilendioxitiofeno) que se muestra en la Figura 4a, es una molécula formada por un anillo 1,4-dioxano (ver Figura 4b) y un resto tiofeno (ver Figura 4c) anillados sobre el enlace sencillo de carbono del tiofeno. La formación del complejo PEDOT:PSS puede producirse mediante el uso de peroxodisulfatos, en particular aquellos con cationes monovalentes como el sodio; uno de ellos es el persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), que es una sal soluble en agua y su potencial de oxidación en medio ácido es suficiente para la polimerización oxidativa de EDOT, que al realizarse en presencia del poli(estireno sulfonato)

(PSS) (ver Figura 4d), forma el complejo PEDOT:PSS que se muestra en la Figura 5. Otro medio de producción es con el uso de compuestos de hierro, sin embargo esto produce la precipitación del PEDOT:PSS en las últimas etapas de la reacción [36].

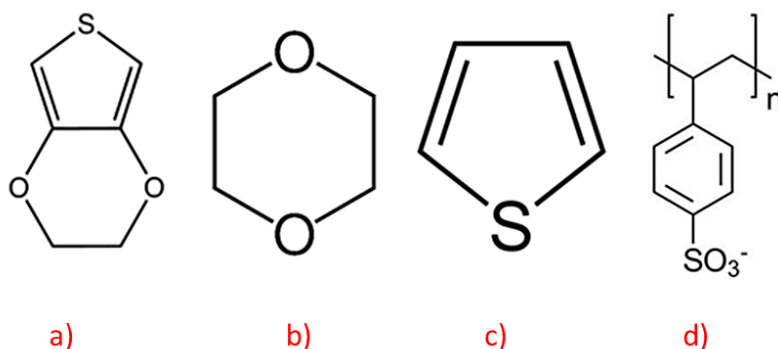


Figura 4. A) EDOT, b) anillo dioxano, c) tiofeno y d) monómero de PSS.

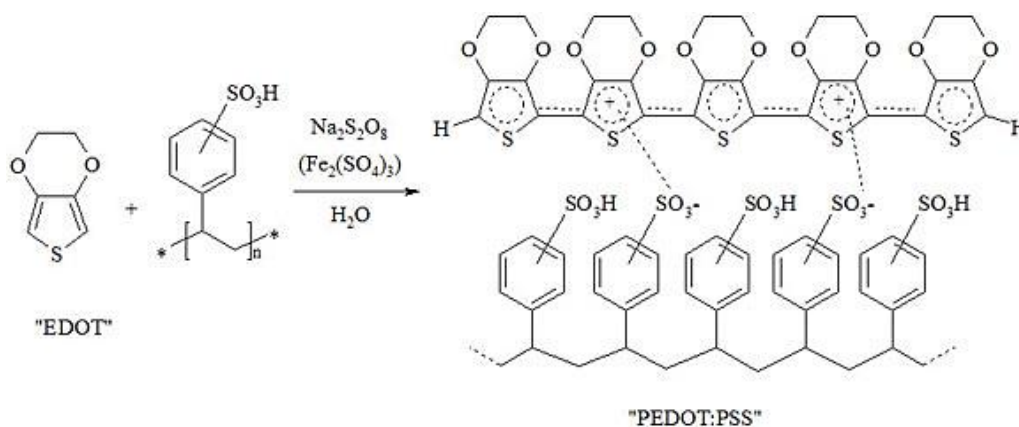


Figura 5. Esquema de polimerización oxidativa para síntesis del complejo PEDOT:PSS [37].

Se ha propuesto un modelo estructural del PEDOT:PSS llamada tipo “huevo revuelto” [38], este consiste en interacciones aleatorias entre grupos polares de una macromolécula y varios otros grupos polares de muchas otras cadenas de polímeros sin ordenar, esto a nivel molecular, en este modelo las partículas de PEDOT se unen a cadenas formadas de PSS de forma desordenada como se observa en la Figura 6.

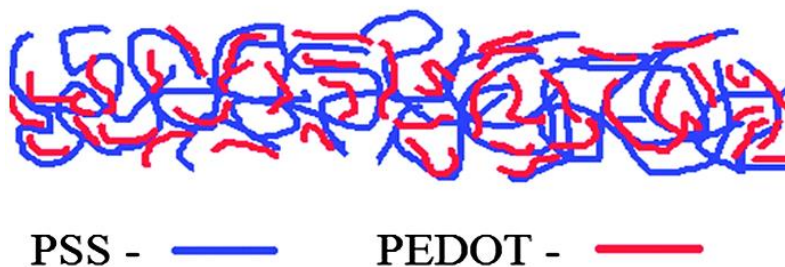


Figura 6. Interacción entre PEDOT y PSS a nivel molecular [39].

El anillo de tiofeno que conforma el monómero de PEDOT está conformada tanto por enlaces carbono – carbono simples ($C - C$) como dobles ($C = C$), estos átomos de carbono han sido denominadas como α o β según el lugar que estos ocupan, los átomos que comparten enlace con el azufre se denominan α , mientras que los átomos que enlazan al tiofeno con el anillo dioxano son llamados β . Para diferenciar los átomos de un monómero de los otros, se utiliza la notación α' y β' [40], [41], la Figura 7 muestra una representación de esta denominación para los átomos de carbono.

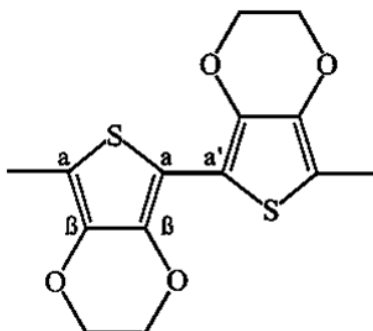


Figura 7. Nomenclatura habitual basada en la posición de los átomos de carbono [42].

Un fenómeno que ocurre entre los átomos que conforman una molécula es la llamada vibración molecular; ésta ocurre debido a que los átomos están moviéndose continuamente, este movimiento puede ser de dos tipos, tensión y flexión. La tensión ocurre cuando los enlaces entre átomos se alargan o acortan, mientras que la flexión ocurre cuando el ángulo del enlace se modifica. A su vez estos movimientos vibratorios pueden ocurrir de dos maneras distintas, la primera simétrica cuando ocurre hacia un mismo sentido y asimétrica si ocurre en sentidos opuestos.

2.2.2. Rol de PSS en la solución PEDOT:PSS

Como se mencionó, el PEDOT resulta de la polimerización oxidativa de EDOT, cuando esta reacción se lleva a cabo en presencia del poli(estireno sulfonato) se obtiene el complejo PEDOT:PSS. El PSS cumple con dos funciones; en primer lugar, actúa como contra ion, cuando un polímero se oxida es necesario agregar un contra ion para asegurar la electroneutralidad del complejo PEDOT:PSS; el PSS como contra ion siempre se utiliza en exceso. La relación molar de PEDOT y PSS se suele encontrar en el rango 1:1.9 a 1:15.2, que corresponde a un rango de relación en peso de 1:2.5 hasta 1:20; el segundo uso es para ayudar a la dispersión del PEDOT en un medio acuoso, es importante señalar que el PEDOT:PSS en realidad no se disuelve en el agua, lo que realmente ocurre es que se produce una micro dispersión de las partículas en forma de gel, lo que facilita su procesamiento [43].

2.2.3. Depósito del PEDOT:PSS.

El PEDOT:PSS puede depositarse mediante las técnicas comunes empleadas para la deposición de recubrimientos a base de agua para la formación de películas delgadas, las técnicas de deposición comunes para obtener recubrimientos uniformes son: slot die coating [44], drop casting [45], bar coating [46] y spin coating [47]. También, puede ser depositado mediante serigrafía, impresión de chorro de tinta o impresión de boquilla, en el caso de que se requiera un depósito selectivo en zonas específicas del sustrato.

La calidad de las películas está influenciada por distintas propiedades tanto del sustrato como del PEDOT:PSS, como la viscosidad, la tensión superficial y la adhesión al sustrato. Estas propiedades pueden ser modificadas, por ejemplo: variando el contenido de sólidos, la relación de PEDOT - PSS, o mediante la adición de aditivos solubles o dispersables en agua.

2.2.4. Aplicación en celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita se han convertido recientemente en un tema de alto interés en los campos de la investigación de las energías renovables debido a su bajo costo de

preparación y alta eficiencia de conversión de energía; desde su aparición en 2009 hasta la fecha han tenido un gran crecimiento, en una década de investigación pasaron del 3% a aproximadamente 23% de eficiencia, colocándose a la par de las celdas convencionales de silicio y telurio de cadmio, las cuales tienen más tiempo en investigación en comparación con las de perovskita.

En general las celdas solares de perovskita están formadas por cinco capas de materiales, dos electrodos, uno en cada extremo de la estructura, dos capas transportadoras de carga, una de electrones y otra de huecos, las cuales se encuentran entre los dos electrodos y separadas entre sí por la capa fotoactiva de perovskita. La forma en la que las celdas de perovskita están fabricadas es un factor importante para el desarrollo y evaluación del dispositivo.

La arquitectura de estas celdas puede dividirse en dos, regulares (n-i-p) e invertidas (p-i-n), esto depende de cual capa transportadora de carga (de huecos o electrones) tenga contacto con la luz incidente, si la primer capa en tener contacto con la luz es la capa transportadora de electrones, entonces se tratar de una estructura n-i-p, por el contrario si la capa transportadora de huecos es la primera en tener contacto con la luz, entonces se trata de una estructura p-i-n [48], la Figura 8 muestra una representación de la estructura de las celdas de perovskita.

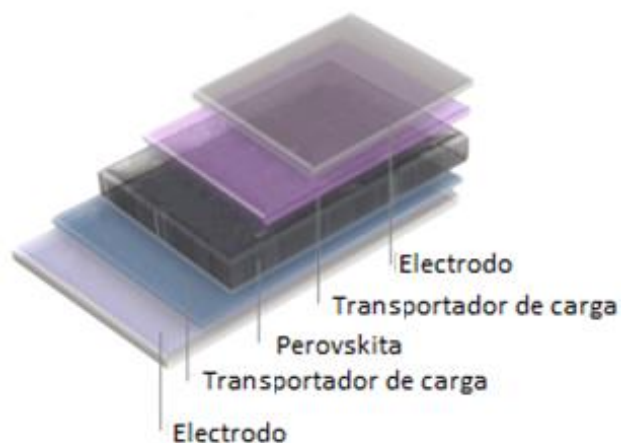


Figura 8. Estructura general de una celda solar de perovskita [49].

El PEDOT:PSS es el material más utilizado en celdas solares de estructura invertida como material transportador de huecos, la función del material transportador de huecos es bloquear el paso de electrones hacia el ánodo, actuando como un contacto selectivo. El PEDOT:PSS es frecuentemente utilizado debido a su buena procesabilidad, alta estabilidad térmica, buena flexibilidad mecánica, alta transparencia óptica y niveles de bandas de energía adecuados, lo que asegura una conducción más eficaz de huecos, para esto, el HOMO debe ser ligeramente más alto en energía que el borde de la banda de valencia de la perovskita para garantizar una extracción eficiente de los huecos fotogenerados.

El PEDOT:PSS tiene un nivel HOMO de entre -5.0 y -5.2 eV, mientras que el de la perovskita de haluro mixto ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, una de las más estudiadas) es aproximadamente de -5.4 eV, esta pequeña diferencia hace que el transporte de electrones sea más eficiente, el diagrama de bandas de una celda de perovskita se observa en la Figura 9.

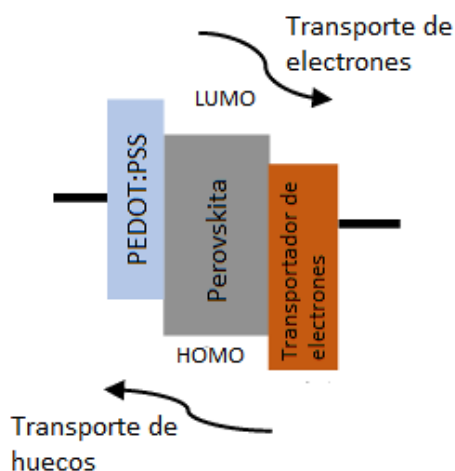


Figura 9. Representación de niveles de energía de las capas de una celda solar de perovskita

2.2.5. Dopaje secundario para películas de PEDOT:PSS

El término dopaje secundario en polímeros conductores fue utilizado la primera vez por MacDiarmid y Epstein, este concepto se refiere a la adición de cantidades no estequiométricas de un material a los polímeros conductores, lo que provoca un aumento

en la conductividad eléctrica de los polímeros conductores [50], la principal diferencia entre el dopaje primario y secundario es que el primero tiene un efecto reversible, mientras que el efecto de este último es permanente y permanece incluso cuando se elimina el aditivo.

Normalmente el agente dopante es agregado a la solución acuosa de PEDOT:PSS y posteriormente se forman las películas, aunado a esto se puede aplicar un tratamiento térmico posterior al depósito del PEDOT:PSS, sin embargo, esto no es estrictamente obligatorio, pero se ha demostrado que un tratamiento también puede aumentar la conductividad eléctrica, además el tratamiento a alta temperatura puede eliminar algunos de los elementos utilizados como segundo dopaje, sin perder ni revertir el aumento de la conductividad.

Otros materiales han sido utilizadas para mejorar la conductividad, como son las sales de litio, que al ser agregadas a la solución acuosa de PEDOT:PSS, permanecen en la superficie de las películas de PEDOT:PSS debido a su baja solubilidad, causando la precipitación de partículas de cristal de sal de las soluciones durante el proceso de secado [51]. Por otro lado, algunos agentes pueden ser agregados cuando la película ya ha secado, Ping Li fabricó películas de PEDOT:PSS, probó el uso de solventes antes y después del depósito y observó que los mejores resultados se obtuvieron cuando los solventes eran agregados después del depósito de las películas [52].

2.2.6. Uso de solventes como segundo dopante

Los solventes son materiales que pueden ser empleados como agentes dopantes para películas de PEDOT:PSS, sin embargo no todos tienen el efecto deseado, se ha observado que solventes como el dimetilsulfóxido (DMSO) [14], [15] y el etilenglicol (EG) [16] tienen efectos positivos en la mejora de la conductividad eléctrica, por otro lado solventes como el nitrometano o acetonitrilo no mostraron mejoras a la conductividad cuando fueron añadidos a la solución acuosa del PEDOT:PSS. Se considera que una alta solubilidad en agua, un alto punto de ebullición y una alta constante dieléctrica son características que hacen a

un solvente un prospecto para ser utilizado como dopante secundario para el PEDOT:PSS [53].

Cuando se utilizan solventes como dopantes secundarios se ha observado se puede lograr el efecto de aumento en la conductividad [53], puesto que después del proceso de secado estos solventes desaparecen de la superficie de la película, el proceso más crítico puede ser el momento del depósito de la película.

Al momento de utilizar solventes un aspecto que debe considerarse es la cantidad de solvente que se emplea, pues esta puede influir en el efecto sobre las propiedades de la película de PEDOT:PSS resultante. La adición de este tipo de materiales puede hacerse en relaciones volumétricas o de peso según la cantidad de solvente que se desea agregar. La tabla 4 muestra la resistencia de hoja de películas de PEDOT:PSS elaboradas con diferentes concentraciones de etilenglicol junto con su resistencia de hoja, se observa que hay una tendencia a que esta última disminuya conforme aumenta la concentración del solvente.

Tabla 4. Resistencia de hoja de películas de PEDOT:PSS elaboradas con diferentes concentraciones de etilenglicol. Obtenida de [54].

Concentración porcentual volumétrica de etilenglicol	Resistencia de hoja (Ω/\square)
1%	470
3%	187
5%	147
6%	195
7%	140
9%	135

Este efecto varía según el solvente utilizado, en algunos casos se puede necesitar de una mayor concentración de solvente para lograr una mayor conductividad, mientras que, en algunos otros, se puede requerir de una menor concentración.

Es de esperarse que las mejoras en la conductividad eléctrica lleguen a un punto máximo después de cierta cantidad de solvente, pues al agregar una cantidad excesiva de solvente, el mismo PEDOT puede verse demasiado disperso, afectando su depósito, o incluso llegar a verse dañado. Sin embargo, este punto máximo tampoco se encuentra definido. Se han observado casos en los que después de un aumento considerable en la conductividad eléctrica esta comienza a descender tras la adición de una baja cantidad de solvente [55], [56]. Mientras tanto, en algunos otros casos al tener relaciones iguales de PEDOT:PSS y solvente, o incluso algunas veces mayor cantidad de solvente que PEDOT:PSS, el aumento en la conductividad eléctrica se mantiene [57], [58].

2.3. Solventes

Un solvente es una sustancia que disuelve un soluto originando una solución, generalmente se trata de sustancias en estado líquido, pero también pueden ser en estado sólido o gaseoso; el agua es el solvente más común. Debido a que existe un gran número de solventes, es necesario agruparlos en categorías para diferenciarlos entre sí, algunas de ellas son:

- a) De acuerdo con su composición química
- b) Carácter ácido – base.
- c) Según su polaridad.

Esta última categoría es de interés para el uso de solventes como segundo dopante para el PEDOT:PSS en diferentes aplicaciones [59]–[61].

La polaridad de una molécula es la propiedad que representa la separación de las cargas eléctricas dentro de la molécula, según el tipo y número de enlaces que posea, los enlaces covalentes entre átomos pueden ser polares o apolares, lo que define si es uno u otro, es el tipo de átomos que lo conforman; esta propiedad influye directamente en otras

propiedades como la solubilidad, el punto de fusión, el punto de ebullición, y las fuerzas intermoleculares, entre otras.

2.3.1. Disolventes polares

Cuando dos átomos iguales se unen se produce un enlace apolar, debido a que ningún átomo atrae con más fuerza los electrones, en el caso de las moléculas con más de dos átomos, la polaridad dependerá de la polaridad de todos sus enlaces y de la geometría de la molécula; y dentro de los solventes polares existe una subdivisión, estos pueden ser próticos o apróticos, los cuales se describen a continuación.

2.3.1.1. Disolventes polares próticos

Los solventes próticos son aquellos que contienen un enlace tipo O-H o N-H dentro de su estructura, el agua y los alcoholes son ejemplos de solventes próticos [62].

Metanol

El metanol es un líquido orgánico perteneciente a la familia de los alcoholes y es el más simple de ellos, es un líquido incoloro, transparente y altamente inflamable, que además presenta propiedades antisépticas; está conformado por un átomo de carbono unido a tres átomos de hidrogeno en su estructura y un grupo hidroxilo (ver Figura 10).

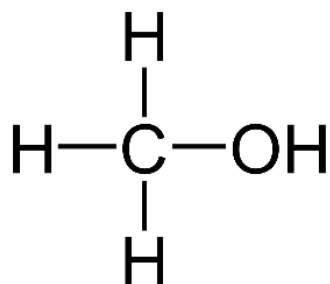


Figura 10. Estructura molecular del metanol.

Dada su composición química, el metanol es totalmente miscible en agua, esto suele ocurrir con aquellos alcoholes que tienen menos de 4 átomos de carbono (metanol, etanol,

propanol); la solubilidad en agua disminuye según aumentan los átomos de carbono en la molécula de alcohol, los alcoholes con diez o más átomos de carbono son prácticamente insolubles en agua.

Propiedades

- Fórmula molecular: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
- Masa molar: 32.04 g/mol
- Densidad: 0.7918 g/cm³
- Punto de ebullición: 65°C
- Soluble en agua: Sí

2-Propanol

El 2-Propanol, llamado también isopropanol es un líquido incoloro, inflamable y cuenta con un olor intenso, pertenece a la familia de los alcoholes, se trata de un alcohol secundario debido a que el grupo hidroxilo está unido a dos carbonos con fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ como se observa en la Figura 11.

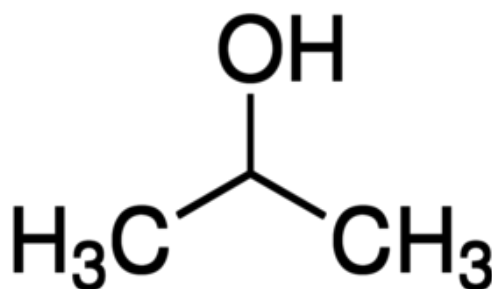


Figura 11. Estructura molecular del 2-propanol.

Al igual que el metanol, el 2-Propanol es totalmente soluble en agua y suele ser utilizado como agente antiséptico y limpiador.

Propiedades

- Fórmula molecular: C_3H_8O
- Masa molar: 60.09 g/mol
- Densidad: 0.7863 g/cm³
- Punto de ebullición: 83°C
- Soluble en agua: Sí

2.3.1.2. Disolventes polares apróticos

Los solventes apróticos son aquellos que no contienen enlaces O-H o N-H dentro de su estructura, el tetrahidrofurano y la dimetilformamida son ejemplos de esta clase de solventes [62].

Dimetilformamida (DMF)

La N,N-dimetilformamida o simplemente dimetilformamida es un compuesto orgánico en forma líquida, con fórmula molecular C_3H_7NO (ver Figura 12), se trata de un solvente con alto punto de ebullición (153°C); es utilizado para la fabricación de fibras acrílicas, plásticos, pesticidas y adhesivos.

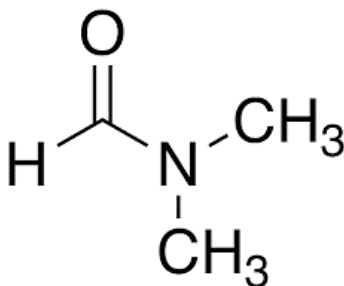


Figura 12. Estructura molecular del DMF.

Propiedades

- Fórmula molecular: C_3H_7NO
- Masa molar: 73.09 g/mol
- Densidad: 0.944 g/cm³

- Punto de ebullición: 153 C
- Soluble en agua: Sí

Clorobenceno

El clorobenceno (C_6H_5Cl) (ver Figura 13) es un líquido incoloro e inflamable, el cual es poco soluble en agua y suele ser utilizado para la fabricación de colorantes e insecticidas.

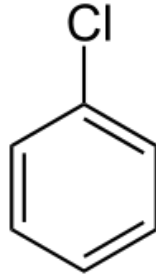


Figura 13. Estructura molecular del clorobenceno.

Propiedades

- Fórmula molecular: C_6H_5Cl
- Masa molar: 112.56 g/mol
- Densidad: 1,11 g/cm³
- Punto de ebullición: 131°C
- Soluble en agua: No

2.3.2. Parámetros de solubilidad de Hansen

Los parámetros de solubilidad de Hansen son un enfoque propuesto para predecir la solubilidad de un líquido, ésta depende de las fuerzas de atracción intermoleculares las cuales unen al material, éstas pueden ser de tres tipos:

- Van der Waals o fuerzas de dispersión.
- Dipolo-dipolo (dipolo permanente) o fuerzas polares.
- Enlace de hidrógeno o fuerzas de puentes de hidrógeno.

De los tres tipos de interacciones mencionados, la más general es la interacción no polar, la cual se deriva de fuerzas atómicas, esta es la fuerza de dispersión, todas las moléculas que se forman a partir de la unión de diferentes átomos contienen este tipo de fuerzas atractivas.

Las interacciones dipolo-dipolo provocan un segundo tipo de energía cohesiva, esta es la energía polar. Estas son interacciones inherentemente moleculares y se encuentran en la mayoría de las moléculas. Una molécula puede tener un carácter principalmente polar sin ser necesariamente soluble en agua, por lo tanto, muchas veces existe un mal uso del término polar en la literatura general.

La tercera fuente principal de energía cohesiva es el enlace de hidrógeno, esta se basa en la atracción entre las moléculas debido a los enlaces de hidrógeno, el parámetro de enlace de hidrógeno se ha utilizado para recolectar las energías de interacciones no incluidas en los otros dos parámetros.

Los materiales con parámetros similares tienen alta afinidad uno con el otro; y la similitud de los parámetros determina el alcance de la interacción que pueden llegar a tener los materiales entre sí.

Capítulo III: Detalles experimentales

Se describe la metodología para la fabricación de películas de PEDOT:PSS haciendo uso de un segundo dopante, se describe el método de depósito empleado, los materiales y equipos utilizados, la preparación de las soluciones, las condiciones en las que fueron depositadas para la formación de películas y se describen las técnicas de caracterización utilizadas.

3.1. Método de depósito

3.1.1 Spin coating

El *spin coating* es un procedimiento utilizado para aplicar una capa uniforme plana de un material acuoso sobre un sustrato plano, para esto se coloca una cantidad del material a depositar en el centro del sustrato, ese sustrato se hace girar a alta velocidad, la fuerza centrífuga provoca que el material colocado se extienda por toda la superficie del sustrato, (no todo el material colocado se adhiere a la superficie, una parte caerá por el borde del sustrato), finalmente la muestra es puesta a secar para solidificar la capa depositada, la Figura 14 es una representación gráfica de este proceso [63].

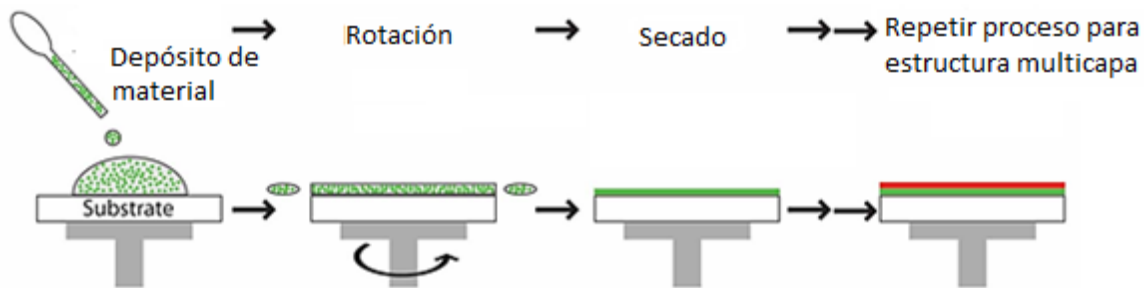


Figura 14. Esquema de depósito de materiales mediante spin coating [64].

El espesor de la capa de material extendido por la superficie depende de dos factores, las propiedades del material que se deposita como son la viscosidad, porcentaje de sólidos, tensión superficial, entre otros y los parámetros elegidos para el proceso de centrifugado como velocidad de rotación y aceleración, entre otros. El equipo utilizado es llamado *spin*

coater o simplemente *spinner*. La Figura 15 muestra las tendencias para la velocidad y el tiempo de giro, el espesor de la película es inversamente proporcional a la velocidad y tiempo de giro.

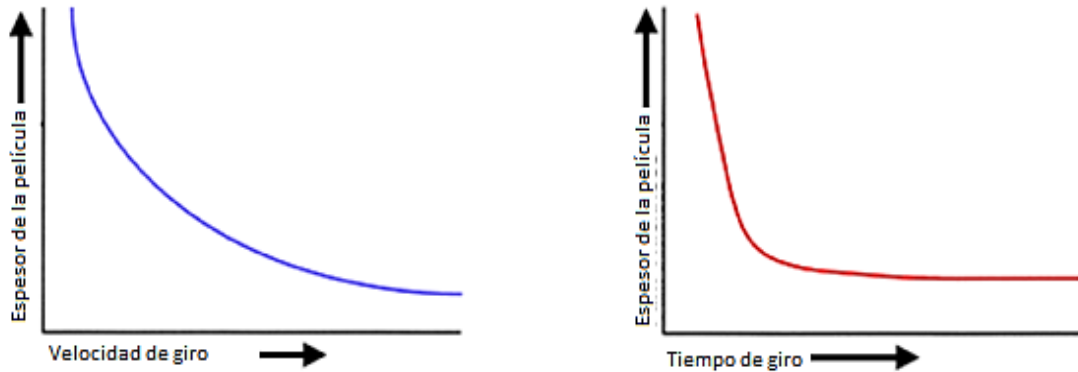
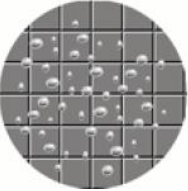



Figura 15. Relación entre espesor de película, velocidad y tiempo de giro [65].

Hay dos métodos principales para hacer los depósitos del material sobre el sustrato, la dispersión estática y la dispersión dinámica; la dispersión estática consiste en colocar el material a depositar en el centro del sustrato, una vez colocado el material, se hace girar el sustrato para esparcir el material, por otro lado, la dispersión dinámica consiste en colocar el material mientras el sustrato está en movimiento, este segundo método puede dar como resultado menor desperdicio de material [63].

Como se mencionó, hay diversos factores que influyen en el proceso de recubrimiento, los parámetros de cada proceso varían según las necesidades, por lo que no hay reglas fijas que aseguren el correcto depósito de los materiales sobre el sustrato. La Tabla 5 muestra algunos puntos a considerar para problemas comunes en el proceso de *spin coating*.

Tabla 5. Problemas frecuentes en el método de depósito por spin coating [65].

Problema	Posible causa
Película muy delgada	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de giro demasiado alta. • Tiempo de giro demasiado prolongado.
Película muy gruesa	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de giro demasiado baja. • Tiempo de giro demasiado corto.
Burbujas de aire en la superficie de la película	<ul style="list-style-type: none"> • La punta de dispensación está cortada de manera desigual, tiene rebabas o defectos. • Existen partículas en la superficie del sustrato antes del depósito.
	
Efecto cometa	<ul style="list-style-type: none"> • La velocidad de suministro del fluido es demasiado alta. • Existen partículas en la superficie del sustrato antes del depósito. • No se dispensa fluido en el centro de la superficie del sustrato.
	
Baja reproducibilidad	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicación inapropiada del material. • Balance inestable en los parámetros de velocidad / tiempo.

3.2. Equipos y materiales

A continuación, se describen los materiales y equipos utilizados para el depósito de las películas de PEDOT:PSS. Para hacer los depósitos de materiales se utilizó un *spinner* marca Ossila versión 3.0 (L2001A3) (ver Figura 16), este equipo permite hacer girar los sustratos en un rango de velocidades de entre 120 a 6,000 rpm, con un margen de error menor al 2%.

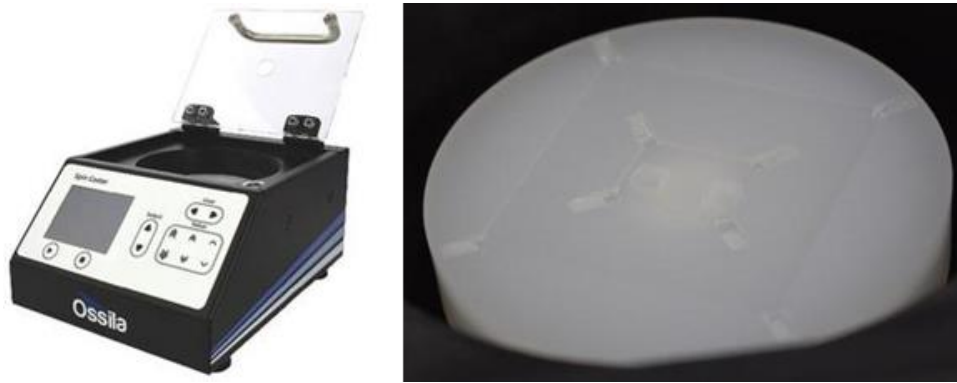


Figura 16. Spinner utilizado para depósito de materiales y base para colocar los sustratos [66].

Para el proceso de secado de las películas se utilizó una parrilla de calentamiento y agitación marca Cole-Parmer, modelo STABLETEMP 10X10, como la mostrada en la Figura 17, esta parrilla permite mantener la temperatura constante durante el tiempo que se requiera para el proceso de fabricación.



Figura 17. Parrilla de calentamiento y agitación STABLETEMP 10X10 utilizada para fabricación de las celdas solares de perovskita [67].

Para tomar los materiales empleados y colocarlos sobre los sustratos se utilizaron pipetas desechables (ver Figura 18), éstas son utilizadas una vez y para un solo material, de esta manera se evita la contaminación de uno o más materiales por mezclarse entre sí o con algún otro material o sustancia ajena al proceso.



Figura 18. Pipetas desechables utilizadas.

Se utilizó vidrio flotado como sustrato para las películas, como los mostrados en la Figura 19, se utilizó este tipo debido a que posee una menor rugosidad en comparación al vidrio estándar, los sustratos tienen un tamaño de 20 mm x 15 mm, con un espesor de 1.1 mm los cuales fueron adquiridos con Ossila y según la información proporcionada, cuentan con una rugosidad RMS de 1nm.

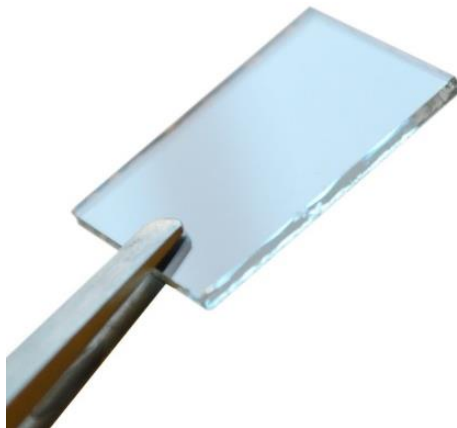


Figura 19. Sustratos de vidrio utilizados para el depósito de películas [68].

3.3. Proceso de fabricación

A continuación, se describe el proceso de fabricación de las películas, comenzando con la preparación de las soluciones empleadas. Todos los procesos que intervienen en la fabricación fueron realizados dentro de una campana de extracción, para un manejo seguro de las sustancias ya que algunas de ellas pueden ser dañinas.

3.3.1. Preparación de soluciones de PEDOT:PSS

Se utilizó la solución de PEDOT:PSS Al 4083 de Ossila, en la Tabla 6 se muestran las propiedades de esta solución proporcionadas por el fabricante.

Tabla 6. Propiedades de la solución PEDOT:PSS proporcionadas por Ossila [69].

Resistencia	500-5000 Ω .cm
Contenido de sólidos	1.3 a 1.7% en peso (en solución acuosa)
Viscosidad	5-12 mPa.s
Relación PEDOT:PSS	1:6
Distribución de tamaño de partícula	D ₉₀ = 100nm; D ₅₀ = 80nm
Función de trabajo	5.0 - 5.2 eV

Las soluciones fueron preparadas con una relación de volumen 1:1, además de utilizar los solventes mencionados anteriormente, se prepararon soluciones mezclando dos de esos solventes, para el caso la proporción de cada solvente fue del 50%, para conservar la proporción de volumen 1:1. Posterior a la preparación de las soluciones estas fueron filtradas mediante un filtro PVDF de 0.45 μ m (ver Figura 20), y agitadas para una mejor mezcla de las sustancias.



Figura 20. Filtro PVDF utilizado para la preparación de soluciones.

3.3.2. Limpieza de sustratos

Como se mencionó, algunos problemas frecuentes en el depósito mediante *spin coating* están relacionados con la existencia de partículas en la superficie de los sustratos por lo que el proceso de limpieza debe realizarse con especial atención y cuidado. Esta etapa fue llevada a cabo en un recipiente especial, el cual se muestra en la Figura 21, y que permite mantener los sustratos de pie, evitando que estos se peguen entre sí para asegurar una mejor limpieza.



Figura 21. Recipiente utilizado para la limpieza de sustratos de vidrio.

El proceso de limpieza para los sustratos se realizó de la siguiente manera:

- a) Limpieza con jabón diluido en agua desionizada y enjuague con agua desionizada.
- b) Inmersión en alcohol isopropílico (2-propanol), puestos en baño ultrasónico durante 10 minutos, y enjuague con agua desionizada.
- c) Inmersión en metanol y puestos en baño ultrasónico durante 10 minutos y enjuague con agua desionizada.
- d) Inmersión en acetona y puestos en baño ultrasónico durante 10 minutos, y enjuague con agua desionizada.
- e) Secado con nitrógeno.

3.3.3. Depósito de películas

Los parámetros empleados para llevar a cabo este proceso fueron seleccionados basándose en la guía que Ossila proporciona para la fabricación de celdas solares de perovskita [70], en concreto la sección correspondiente al PEDOT:PSS. Tras una serie de pruebas, variando la velocidad de depósito, se seleccionaron los parámetros finales. Los depósitos de las películas se realizaron en forma dinámica depositando 0.1 ml de solución sobre el sustrato, a una velocidad de 4,000 rpm (ver Figura 22) durante 35 segundos, y secadas a una temperatura de 120°C durante 20 minutos, esto para eliminar el agua de la solución, todo el proceso se realizó en ambiente de aire.

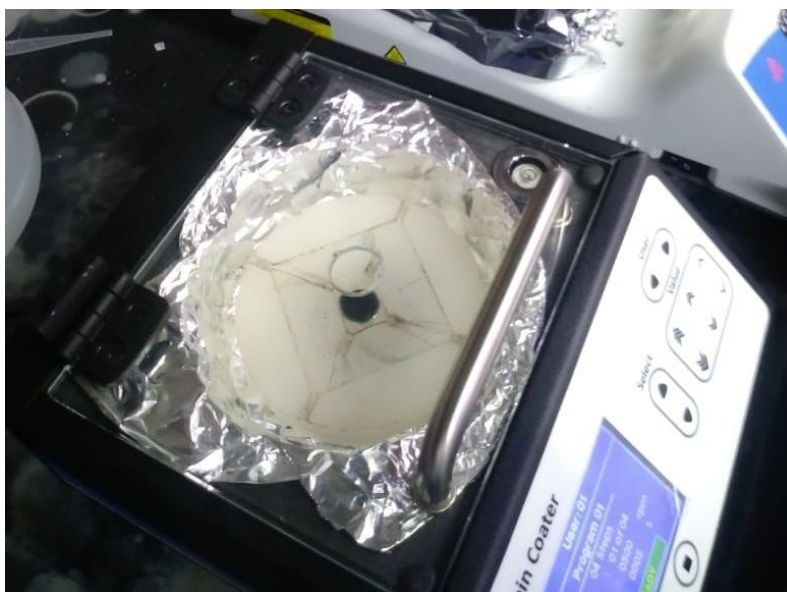


Figura 22. Sustrato en spin coater con PEDOT:PSS a punto de ser esparcido.

La Tabla 7 resume las condiciones en las que fue llevado el proceso experimental y los materiales utilizados para el mismo.

Tabla 7. Condiciones experimentales y materiales utilizados.

Temperatura ambiente	23°C aprox.
Tipo de sustrato	Vidrio flotado
Dimensiones del sustrato	20 mm X 15 mm X 1.1 mm
Velocidad de depósito	4,000 rpm
Tiempo de giro	35 s.
Temperatura de secado	120°C
Tiempo de secado	20 min
Solución de PEDOT:PSS	Al 4083 fabricado por OSSILA
Solventes utilizados	Metanol, 2-Propanol, DMF y Clorobenceno
Relación PEDOT:PSS y solvente	1:1 en volumen

La figura 23 muestra una representación esquemática de todos los procesos involucrados en el proceso experimental para la obtención de películas delgadas de PEDOT:PSS (preparación de soluciones, limpieza de sustratos y fabricación de la película).

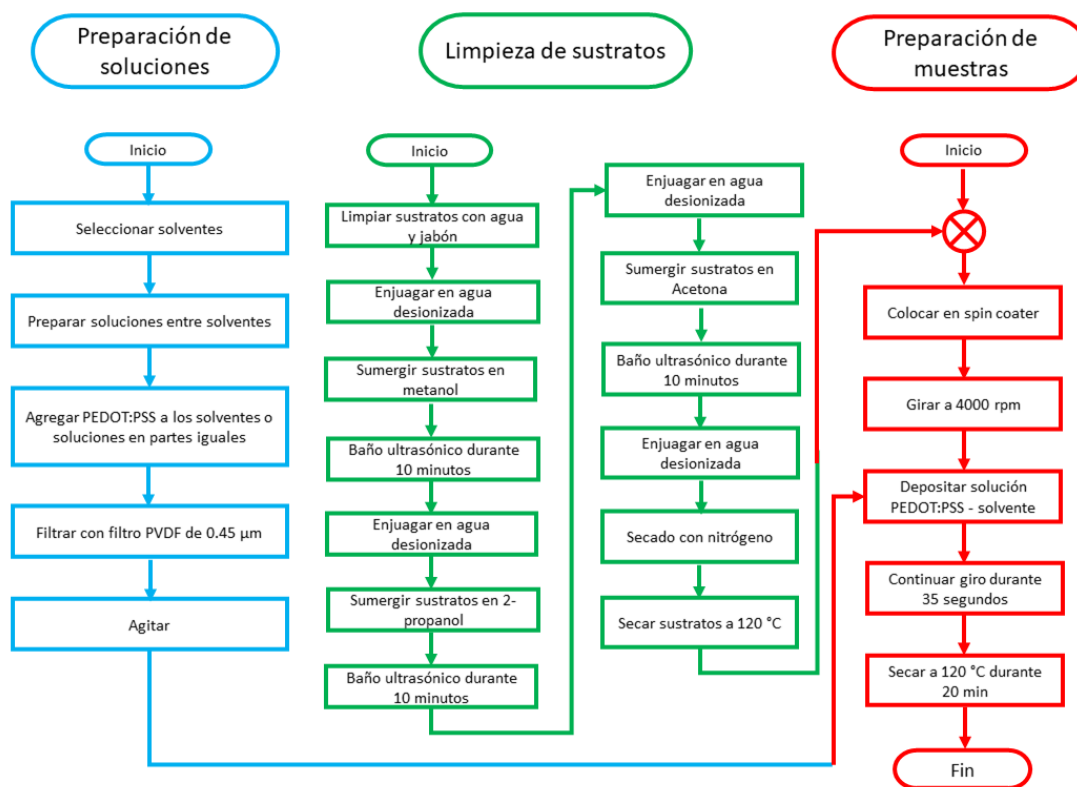


Figura 23. Esquema de procesos para la fabricación de las películas delgadas.

3.4. Técnicas de caracterización

Se emplearon diferentes técnicas de caracterización para estudiar las propiedades eléctricas, morfológicas y estructurales de cada película, estas se describen a continuación.

3.4.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis químico que proporciona información sobre la estructura química y cristalinidad de un material, esta se basa en la interacción de la luz con los enlaces químicos del material en cuestión. Cuando un fotón incide en una molécula, pueden suceder tres cosas:

1. La luz puede dispersarse elásticamente sin pérdida de energía (Rayleigh).
2. La molécula puede utilizar parte de la energía para vibrar, emitiendo residuos de energía en forma de un fotón de menor energía (Raman Stokes).
3. La energía vibracional de la molécula se puede agregar a la energía del fotón incidente, dispersando un fotón de mayor energía (Raman anti-Stokes).

La diferencia de energía entre el fotón dispersado inelásticamente y el fotón original corresponde a la energía del modo vibratorio, esta diferencia de energía se conoce como el cambio Raman y se informa en números de onda relativos. La dispersión de Raman Stokes tiene una mayor probabilidad de aparición que Raman anti-Stokes y, por lo tanto, se usa con mayor frecuencia en los estudios.

Para excitar las muestras se utilizan láseres visibles, los más comunes son de 532 nm Nd – YAG, (acrónimo del inglés *neodymium-doped y ttrium aluminum garnet*), ND YAG (granate de itrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio), de 514 nm de iones de argón o 633 nm de helio – neón. Además del láser de excitación se requiere de un equipo de cómputo tanto para el control del instrumental como el procesamiento de los datos. Para el estudio de polímeros se suele utilizar la microscopía Raman, esta hace uso de un microscopio para enfocar el láser incidente sobre un área más pequeña, permitiendo el estudio de la composición, orientación, cristalinidad, inclusiones y estrés en la estructura polimérica.

Un espectro Raman presenta una serie de picos, que muestran la intensidad y la posición de la longitud de onda de la luz dispersa, cada pico corresponde a una vibración de enlace molecular específica, que incluye enlaces individuales como C-C, C=C, N-O, C-H, etc.; algunas de las ventajas que presenta esta técnica es que no requiere una gran preparación de las muestras para su aplicación, puede analizar algunas sumamente delgadas y no existe un límite de grosor, sin embargo, esto sí puede representar una limitante, pues solo puede excitar a la muestra tan lejos como la luz pueda penetrar en el material. Esta investigación

se llevó a cabo con un equipo LabRAM HR marca Horiba, utilizando un láser helio-neón de excitación color rojo con una longitud de onda de 633 nm.

3.4.2. Perfilometría

La perfilometría es una técnica utilizada para realizar mediciones superficiales, esta técnica consiste en la medición del desplazamiento vertical de una aguja mientras ésta realiza un barrido lineal a lo largo de la superficie que se desea analizar mientras se aplica una fuerza constante para mantener siempre el contacto de la aguja con la muestra, tanto la distancia de barrido como la fuerza aplicada a la aguja pueden ser variadas según las características de la muestra. El tamaño de la aguja puede variar según se requiera, puede ir desde 50nm a 25 μ m, lo cual ayuda a una mejor identificación de valles o crestas en la superficie. Este estudio se llevó a cabo con un equipo Dektak 150 marca Veeco, realizando un barrido a lo largo de 3.5 mm y aplicando una fuerza sobre la aguja de 3 mg, este equipo cuenta con una precisión del 99.9% en sus mediciones [71].

3.4.3. Cuatro puntas

La técnica de cuatro puntas es utilizada para determinar la resistividad de un material, a partir de este dato y conociendo su espesor, es posible determinar la conductividad eléctrica. La Figura 23 muestra un esquema del funcionamiento de esta técnica, la cual consiste en colocar una sonda colineal de cuatro puntas igualmente separadas en contacto con el material a evaluar, se hace circular una corriente en DC a través de las puntas externas mientras un voltímetro mide la diferencia de voltaje entre las dos sondas internas [72], [73].

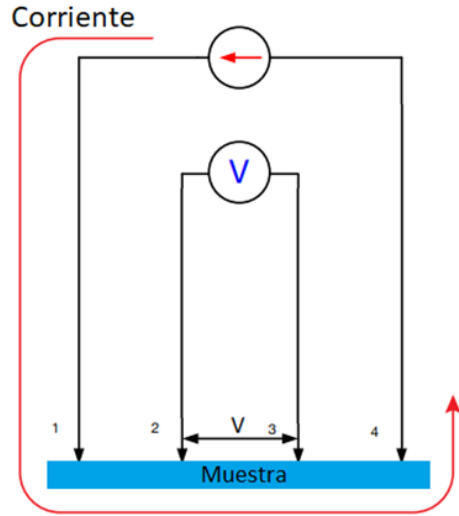


Figura 24 Esquema de funcionamiento técnica de cuatro puntas.

El valor que se obtiene directamente tras esta medición es la llamada resistencia de lámina o de hoja (R_s , por sus siglas en inglés *sheet resistance*), cuya unidad es el ohm por cuadro, denotado Ω/sq o Ω/\square . Esta se puede determinar con la siguiente ecuación:

$$R_s = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \left(\frac{v}{i} \right) \quad (5)$$

Donde:

R_s = Resistencia de hoja (Ω/\square)

v = Voltaje medido (v)

i = Corriente que se hace circular (A)

Cabe señalar que esta ecuación sólo es válida si el espacio entre las puntas colineales es constante, el espesor de la película conductora es inferior al 40% del espacio entre las puntas, y los bordes de la película son más de 40 veces la distancia de separación desde el punto de medición. De no cumplirse con estos parámetros, es necesario realizar un ajuste según la geometría de la película analizada [72].

A partir de la resistencia de hoja es posible determinar la resistividad del material, para eso se debe multiplicar el valor de la resistencia de hoja por el espesor de la película, entonces la resistividad se puede calcular de la siguiente manera:

$$\rho = R_s t \quad (6)$$

Donde:

ρ = Resistividad (Ω/m)

t = Espesor de la muestra (m)

La conductividad (σ) se obtiene del inverso de la resistividad ($\sigma = 1/ \rho$), y se mide en S/m (siemens sobre metro)

Para medir la resistencia de hoja de cada película se utilizó un equipo RM3000 marca Jandel, este equipo tiene un rango de medición de $1 \text{ m}\Omega/\square$ (10^{-3}) hasta $5 \times 10^8 \Omega/\square$ con una precisión del 0.3%.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos, así como la discusión de estos.

Capítulo IV: Resultados y Discusión

Se presentan los resultados obtenidos tras aplicar las diferentes técnicas de caracterización, todas éstas fueron llevadas a cabo en el laboratorio central del Instituto de Física Ing. Luis Rivera Terrazas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP).

4.1. Propiedades estructurales

Uno de los efectos que puede provocar la adición de solventes es la reorganización estructural en los nanocristales de PEDOT, para determinar si este fenómeno ocurre o no, y de ser así en qué medida, se utilizó la espectroscopia Raman.

La Figura 25 muestra el espectro Raman de la película de PEDOT:PSS que no fue sometida al uso de solventes, junto con la estructura química con la nomenclatura habitual para los átomos de carbono que conforman el PEDOT, esta película será utilizada como referencia para analizar el efecto que tienen los solventes sobre las películas de PEDOT:PSS, cada uno de los picos han sido nombrados con letras (A-H) para futuras referencias.

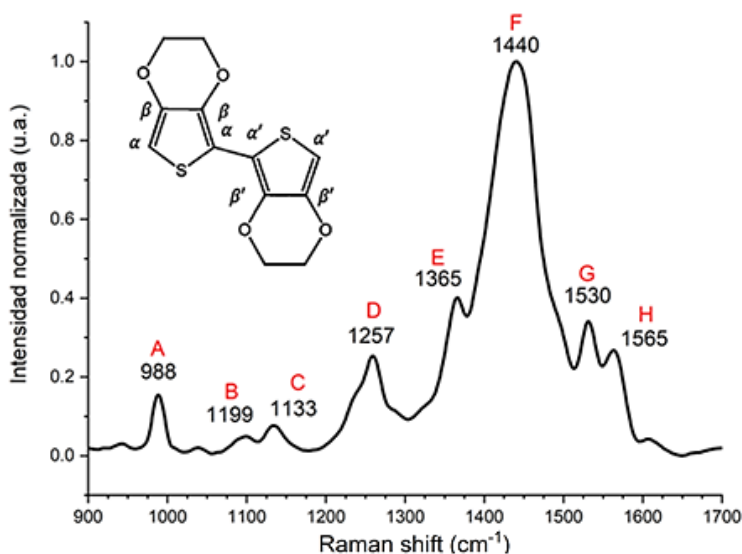


Figura 25. Espectro Raman medido de la película de referencia (prístino), la cual no recibió ningún tratamiento, y cadena polimérica de PEDOT con la nomenclatura habitual basada en la posición de los átomos de carbono.

Los picos *D* a *G* son asociados a los modos de vibración del PEDOT de estiramiento entre anillos, estiramiento, vibración simétrica y asimétrica como se muestra en la Tabla 8, por otro lado, los picos *A* *C* y *H* son asociados a los modos de vibración del PSS.

Tabla 8. Designación alfabética de cada pico correspondiente al PEDOT, ubicación en el espectro Raman, fenómeno que lo produce y tipo de enlace [40], [41].

Nombre	Ubicación (cm ⁻¹)	Asignación	Enlace
D	1257	Estiramiento entre anillos	(C _α -C _{α'})
E	1365	Estiramiento	(C _β -C _β)
F	1440	Vibración simétrica	(C _α = C _β)
G	1530	Vibración asimétrica	(C _α = C _β)

La Figura 26 muestra el espectro Raman de la película de referencia (PEDOT-PSS) y la deconvolución de los picos asociados a los enlaces de carbono que conforman el PEDOT. El pico nuevo que puede observarse es provocado por la banda que se observa alrededor de 1500 cm⁻¹, y el cual suele ser atribuido al nivel de oxidación del PEDOT [74].

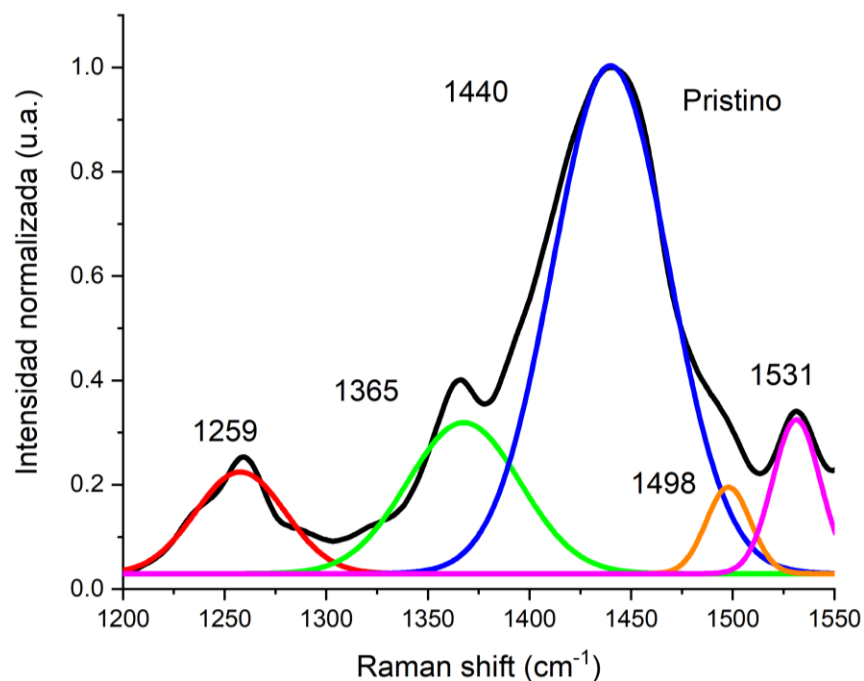


Figura 26. Espectro Raman deconvolucionado de la película de referencia.

La Figura 27 muestra los espectros Raman de las dos películas haciendo uso de los solventes próticos (metanol y 2-propanol) junto con el espectro de la película de referencia (prístino); se observan ligeros cambios en la mayoría de los picos, tanto en los asociados al PEDOT como en los de PSS.

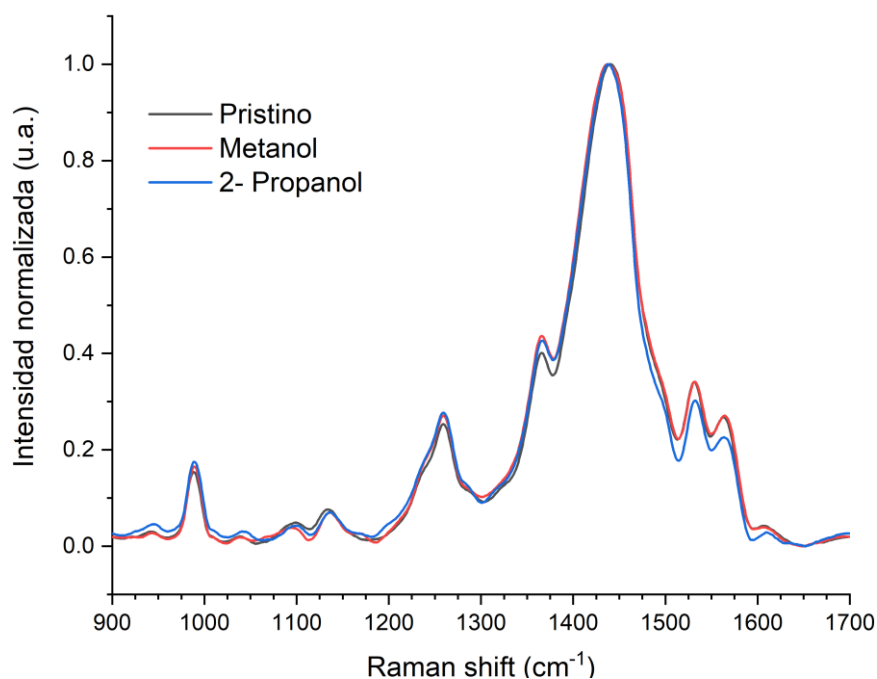


Figura 27. Espectro Raman de la película de referencia y de las películas elaboradas con metanol y 2-propanol.

La Figura 28 muestra la deconvolución de los espectros Raman de estas películas, la Figura 28a muestra el espectro la película fabricada con metanol, mientras que la 27b muestra el espectro de la muestra fabricada con 2-propanol, uno de los cambios más analizados es el del pico principal ($1,440\text{ cm}^{-1}$), el cual ha cambiado mostrando un leve corrimiento hacia el rojo, pasando de $1,440\text{ cm}^{-1}$ a $1,436\text{ cm}^{-1}$ y $1,437\text{ cm}^{-1}$ tras el uso de metanol y 2-propanol respectivamente, al igual que los otros cambios, estos son debidos a que los enlaces han pasado de $(C_{\alpha}-C_{\alpha'})$ y $(C_{\beta}-C_{\beta})$ a $(C_{\alpha} = C_{\alpha'})$ y $(C_{\beta} = C_{\beta})$ respectivamente, estos cambios en las Figuras 28b y 26c indican que la cadena de PEDOT se ha transformado, pasando de una estructura benzoide a una estructura quinoide [75]–[78] (ver Figura 28c).

El cambio en la estructura polimérica, pasando de benzoide a quinoide indica que la estructura ha pasado de tener una forma tipo espiral a una más lineal, esto aumenta el tamaño de los “granos” de PEDOT y los acerca entre sí, además los anillos de tiofeno son orientados hacia el mismo plano, permitiendo que los electrones pueden localizarse en toda la cadena, por lo tanto, la estructura quinoide es más favorable. Caso contrario a las estructuras benzoide donde los anillos de tiofeno se desvían debido a la formación de la estructura tipo espiral, por lo que los electrones no están completamente localizados en la cadena y como resultado, las películas PEDOT: PSS tendrán una baja movilidad [79].

Por su parte el pico asociado al radio de oxidación no muestra cambios significativos, por lo que se puede inferir que el uso de los alcoholes no influye en este aspecto del PEDOT.

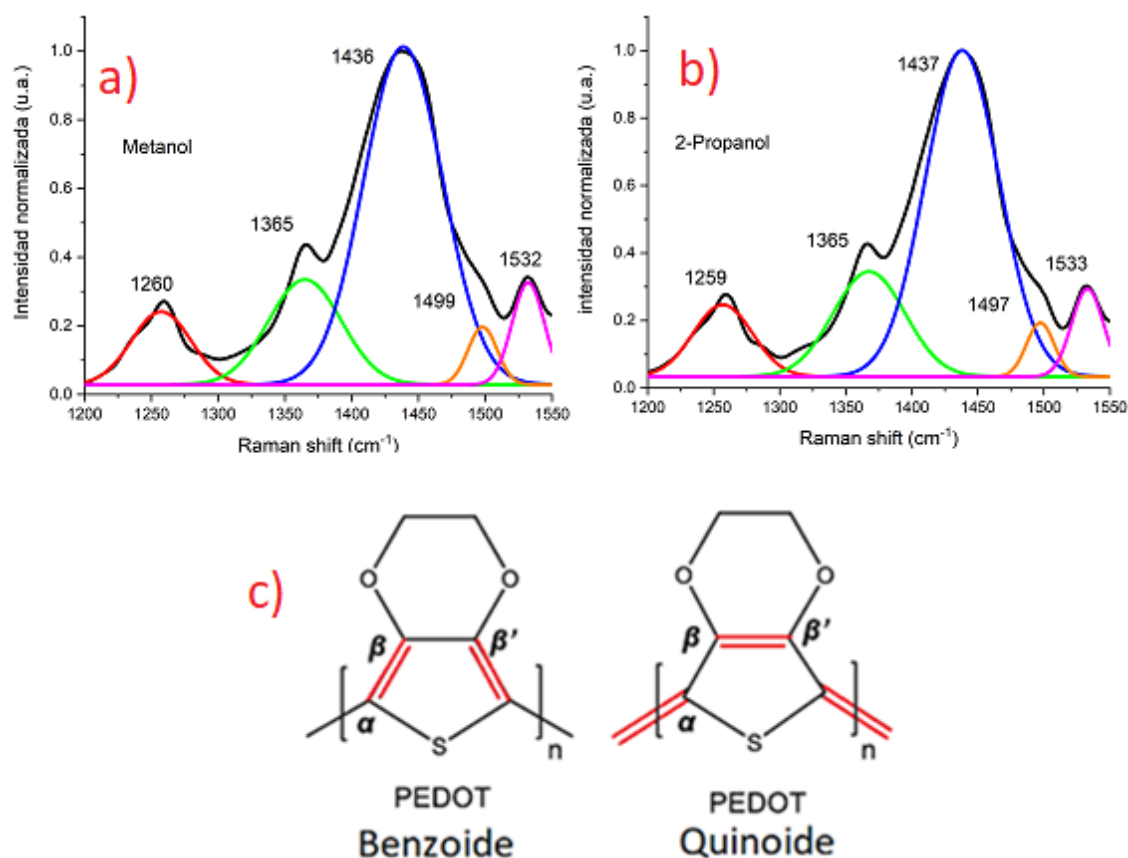


Figura 28. Espectros Raman deconvolucionados de las películas preparadas con a) Metanol, b) 2-Propanol, y c) estructuras benzoide y quinoide de la cadena polimérica del PEDOT [80].

Además de los cambios mencionados anteriormente, otro aspecto importante que se puede observar al comparar los espectros, son los cambios en los picos asociados al PSS, en especial el del pico C, la disminución en la intensidad de este pico puede ser atribuida a una dispersión de las partículas de PSS [5], [40]. Se ha observado que a medida que la concentración de PSS aumenta en la solución PEDOT:PSS, la conductividad eléctrica decrece [4], [81], [82], por lo que una mayor dispersión de estas partículas, puede inducir a una mejora en la conductividad eléctrica.

La Tabla 9 muestra el cociente entre la intensidad del pico F y C, el pico F fue utilizado como referencia para normalizar los valores de la intensidad debido a que es el que presenta la mayor intensidad, la normalización de los datos ayuda a tener una escala igual en todas las mediciones, en este caso de 0 a 1, esto facilita la comparación de datos entre diferentes grupos de mediciones.

Tabla 9. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas con solventes próticos.

Muestra	Cociente F/C
Película de referencia	13.12
Metanol	14.3
2-Propanol	14.2

Los resultados muestran que el metanol provoca una dispersión apenas ligeramente mayor que la provocada por el 2-propanol en las partículas de PSS.

A continuación, se muestra el espectro correspondiente de las películas hechas con los solventes apróticos, DMF y clorobenceno, en la Figura 29 se observa que estos espectros muestran cambios más significativos a los mostrados por las películas elaboradas con los solventes próticos, tanto en el PEDOT como en el PSS.

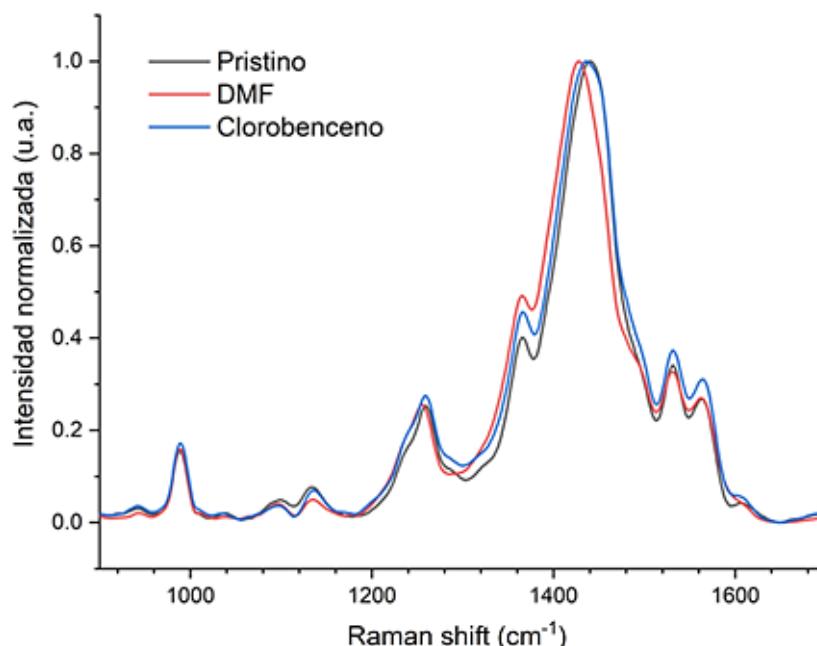


Figura 29. Espectro Raman de la película de referencia y de las películas elaboradas con DMF y clorobenceno.

Posteriormente se realiza un análisis en las mismas zonas que para los solventes próticos, en la Figura 30 se muestra la deconvolución de ambos espectros. El clorobenceno (ver Figura 30), presenta un corrimiento hacia el rojo en el pico F, este es apenas mayor al mostrado por los alcoholes (5 cm^{-1}) y en cuanto al radio de oxidación del PEDOT, el clorobenceno muestra un ligero aumento en comparación con la película de referencia y el mostrado por los alcoholes.

Por su parte, en la película de DMF, Figura 30b, muestra un mayor corrimiento en la banda principal, cambiando a $1,427 \text{ cm}^{-1}$, siendo este movimiento de 13 cm^{-1} hacia el rojo, un movimiento parecido a este ha sido observado por el efecto de otros solventes como el ácido trifluoroacético, dimetilsulfóxido y ácido fórmico [21], [39], [83], de igual modo se observan cambios más significativos en los picos D y E. Finalmente la banda asociada al nivel de oxidación del PEDOT se pronuncia mucho más, lo cual provoca que el pico en la deconvolución aumente sus dimensiones significativamente.

Todos estos cambios pueden señalar que el cambio en las estructuras del PEDOT se ha hecho más notable en comparación a la provocada por los otros solventes

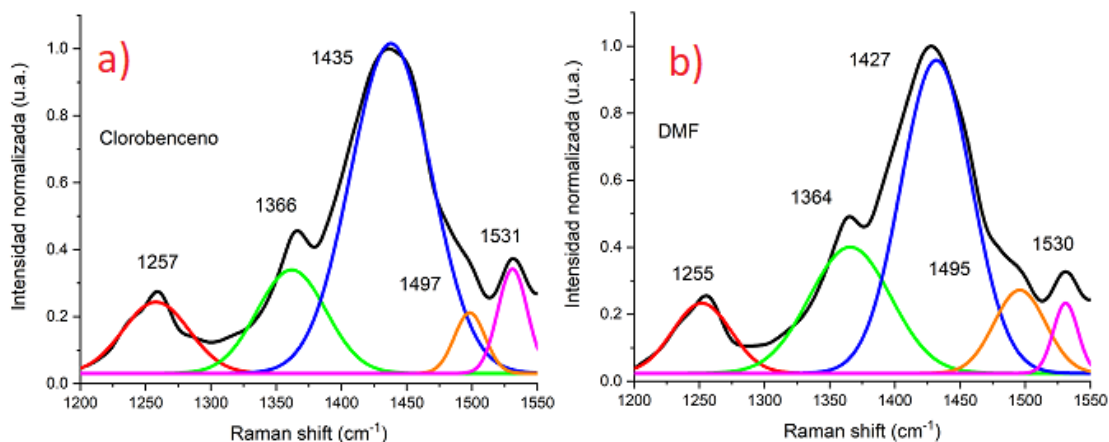


Figura 30. Espectros Raman deconvolucionados de las películas preparadas con a) Clorobenceno, b) DMF.

En cuanto a la dispersión de las partículas de PSS se utilizó el mismo análisis, dividir la intensidad del pico de referencia (F) y la del pico asociado al PSS (C); en el caso del DMF el cociente es considerablemente mayor al de los alcoholes (ver Tabla 10), lo que demuestra que tanto para el cambio en la cadena polimérica como en la dispersión de PSS, el DMF usado de forma individual promueve resultados más significativos; mientras que en el caso del clorobenceno, al igual que cambio de estructura, es apenas ligeramente mayor que el de los alcoholes.

Tabla 10. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas con solventes apróticos.

Muestra	Cociente F/C
Película de referencia	13.12
DMF	20.04
Clorobenceno	14.43

Las Tablas 11 y 12 resumen el corrimiento del pico de referencia hacia el rojo y el cociente entre este pico y el asociado al PSS en los espectros de las muestras elaboradas únicamente utilizando un solvente.

Tabla 11. Posición del pico asociado a la vibración simétrica del enlace ($C_{\alpha} = C_{\beta}$) y su corrimiento hacia el rojo respecto a la película de referencia de las películas elaboradas con un solo solvente.

Solvente	Posición (cm⁻¹)	Desplazamiento respecto a la película de referencia (cm⁻¹)
DMF	1427	-13
Clorobenceno	1435	-5
Metanol	1436	-4
2-propanol	1437	-3

Tabla 12. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas utilizando un solo solvente.

Muestra	Cociente F/C
DMF	20.04
Clorobenceno	14.43
Metanol	14.30
2-Propanol	14.20
PEDOT:PSS prístino	13.12

Los cambios promovidos por los alcoholes y el clorobenceno muestran ser bastante parecidos y no tan significativos, en contraste el DMF demostró un mayor impacto, es de esperarse que este cambio se vea reflejado en las propiedades eléctricas de la película.

A continuación, se muestran los espectros de las películas fabricadas con mezclas entre solventes, en primer lugar, se muestra la combinación de solventes próticos y DMF, comparados con la película de referencia (ver Figura 31).

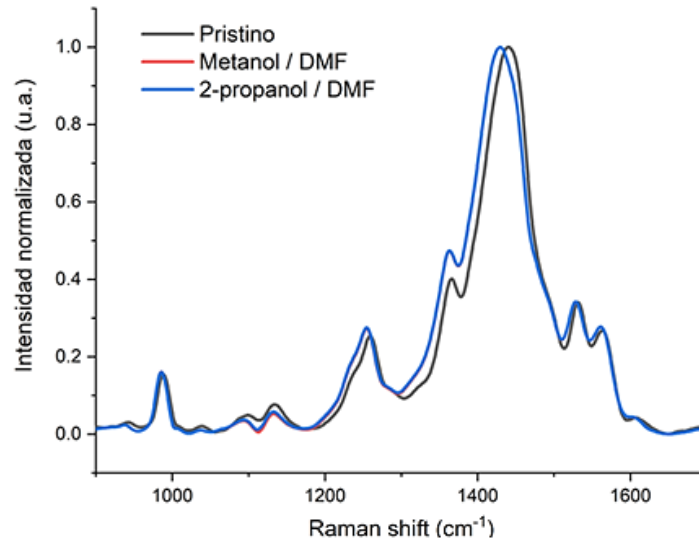


Figura 31. Espectros Raman de la película de referencia y las películas elaboradas con la combinación de solventes prácticos y DMF.

Los resultados de las mezclas entre solventes son bastante similares entre sí, mostrando resultados con una variación menor al 1%, al igual que en los casos anteriores, se observa un corrimiento hacia el rojo, el cual es considerablemente mayor al del uso de los alcoholes de manera individual (11 cm⁻¹), pero ligeramente menor al DMF.

Por su parte, la deconvolución de los espectros, reveló que el nivel de oxidación ha aumentado ligeramente, lo cual, en contraste por lo mostrado por los alcoholes, muestra que este aumento es únicamente provocado por el uso de DMF.

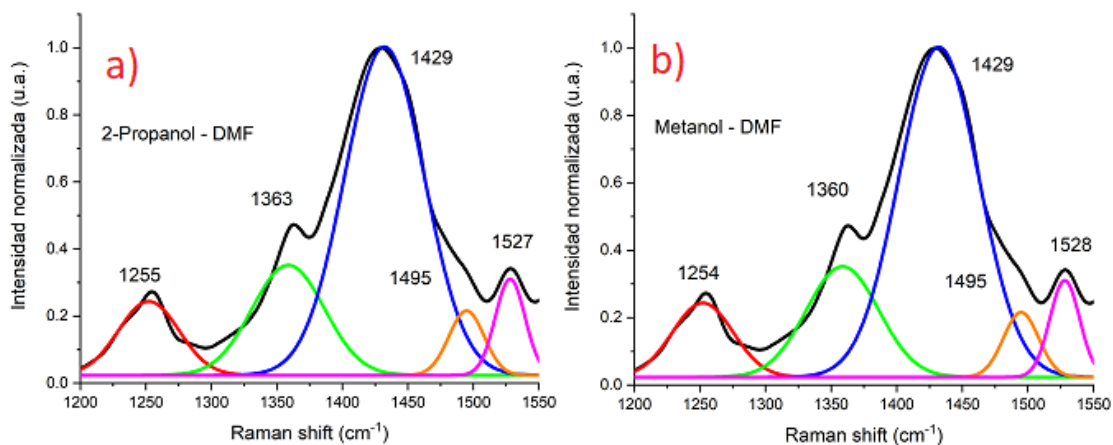


Figura 32 Espectros Raman deconvolucionados de las películas preparadas con a) 2-Propanol - DMF, b) Metanol - DMF.

La Tabla 13 muestra el cociente relacionado a la dispersión de PSS en ambas muestras, se observa un mayor efecto que el mostrado por los alcoholes de forma individual y menor al del DMF, y al igual que el uso de manera individual, el metanol muestra una mayor dispersión de partículas de PSS que el 2-propanol.

Tabla 13. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas con soluciones de los solventes próticos y el aprótico.

Muestra	Cociente F/C
Película de referencia	13.12
Metanol/DMF	18.93
2-Propanol/DMF	17.30

En la Figura 33 se muestra el espectro de las películas resultantes de la combinación de los solventes polares próticos y el clorobenceno. Nuevamente el metanol muestra tener un mayor impacto sobre la transformación de la cadena polimérica.

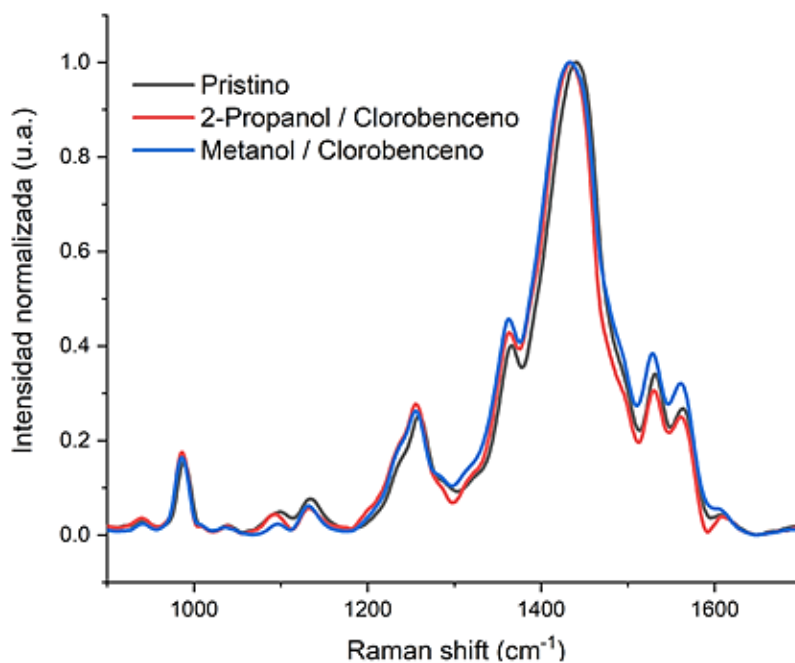


Figura 33. Espectros Raman de la película de referencia y las películas elaboradas con la combinación de solventes próticos y clorobenceno.

Al observar la deconvolución de los espectros, figura 34, nuevamente se puede observar un ligero cambio en el nivel de oxidación, el cual pudo ser promovido por el uso del clorobenceno.

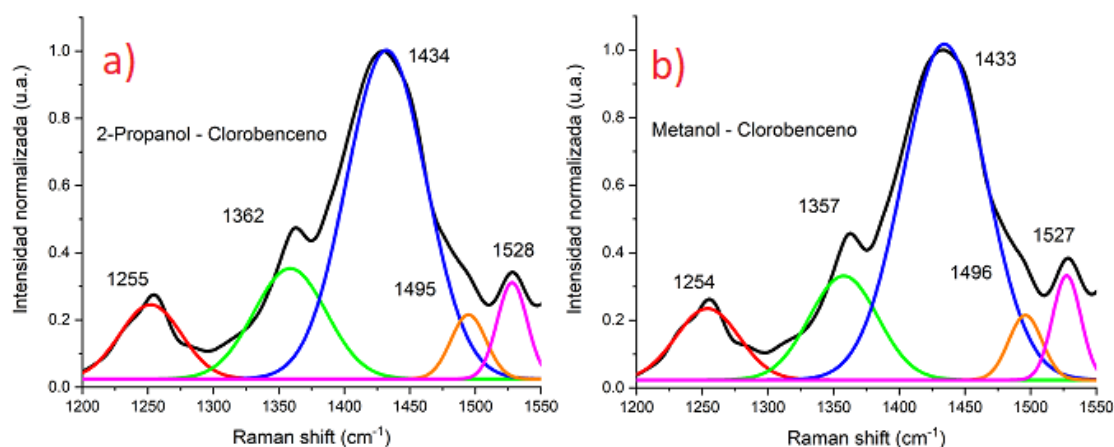


Figura 34. Espectros Raman deconvolucionados de las películas preparadas con a) 2-Propanol - Clorobenceno, b) Metanol - Clorobenceno.

En cuanto a la dispersión de PSS, esta es mayor al uso de los solventes de manera individual y comparable con las mezclas entre alcoholes y DMF como se refleja en la Tabla 14.

Tabla 14. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas con soluciones de los solventes próticos y clorobenceno.

Muestra	Cociente F/C
Película de referencia	13.12
Metanol/Clorobenceno	16.20
2-Propanol/Clorobenceno	17.73

La Tabla 15 resume todos los cambios de manera descendente en el pico *F*, el cual representa la transformación de las estructuras benzoide a quinoide, los mayores cambios se observan en las muestras que utilizaron DMF para su fabricación, siendo la mejor la elaborada con DMF de forma individual, por el contrario, la muestra que presentó el menor

impacto es la elaborada únicamente con 2-propanol. Por su parte, las mezclas de solventes resultan tener mejores efectos en aquellas en las que el clorobenceno está presente, mostrando mejoras significativas a los resultados en los que se utilizó únicamente metanol y 2-propanol, mientras que las muestras con clorobenceno tanto de forma individual como en solución con otros solventes no muestran cambios significativos.

Tabla 15. Posición del pico asociado a la vibración simétrica del enlace ($C_{\alpha} = C_{\beta}$) y corrimiento hacia el rojo respecto a la película de referencia de todas las películas elaboradas.

Solventes	Posición (cm^{-1})	Desplazamiento respecto a la película de referencia (cm^{-1})
DMF	1427	-13
Metanol / DMF	1429	-11
2-propanol / DMF	1429	-11
Metanol / Clorobenceno	1433	-7
2-propanol / Clorobenceno	1434	-6
Clorobenceno	1435	-5
Metanol	1436	-4
2-propanol	1437	-3

La Tabla 16 muestra todos los cocientes entre el pico de referencia F y el asociado al PSS, C, al igual que la transformación en la cadena de PEDOT, el uso de DMF continúa mostrando los resultados más sobresalientes, y la muestra elaborada con 2-propanol continúa siendo la que presenta el menor impacto. Por un lado, el uso de solventes en forma individual presenta los resultados menos sobresalientes (a excepción del DMF), mientras que la combinación entre solventes promueve un mayor efecto que el de estos tres solventes de manera individual.

El uso de clorobenceno en combinación con otros solventes muestra un mayor impacto en la dispersión de PSS que el mostrado en el cambio estructural, mientras que las muestras

con DMF tanto en combinación como de forma individual resulta más eficaz para la dispersión de PSS.

Los resultados Raman muestran que hay una relación entre el efecto que tienen los solventes tanto en el cambio en la cadena de PEDOT, como en la dispersión de PSS, por un lado, las muestras preparadas con DMF tanto en forma individual como en solución con otros solventes presenta los mayores efectos para ambos casos, mientras que los alcoholes muestran los impactos más bajos para ambos fenómenos.

Tabla 16. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de todas las películas elaboradas.

Muestra	Cociente F/C
DMF	20.04
Metanol/DMF	18.93
2-Propanol/Clorobenceno	17.73
2-Propanol/DMF	17.3
Metanol/Clorobenceno	16.2
Clorobenceno	14.43
Metanol	14.3
2-Propanol	14.2
Película de referencia	13.12

En cuanto al aumento de la oxidación del PEDOT, el uso de DMF de manera individual, al igual que en los otros fenómenos, presenta un mayor impacto, el otro solvente que mostró provocar un aumento en el nivel de oxidación es el clorobenceno, aunque en una medida mucho menor al del DMF. Esto puede sugerir el aumento en el nivel de oxidación puede ser únicamente promovido por los solventes apróticos, esto debido a que las muestras elaboradas con alcoholes no mostraron cambios en este aspecto.

4.2. Propiedades morfológicas.

Para determinar la conductividad eléctrica de cada película, es necesario primero determinar el espesor de cada película. Ossila proporciona el gráfico mostrado en la Figura 35, el cual presenta la relación entre velocidad de depósito y el espesor de la película de PEDOT:PSS, según esta información, la película de referencia debería tener un espesor de cerca de 50 nm, tras ser depositada a 4,000 rpm, al igual que las demás películas.

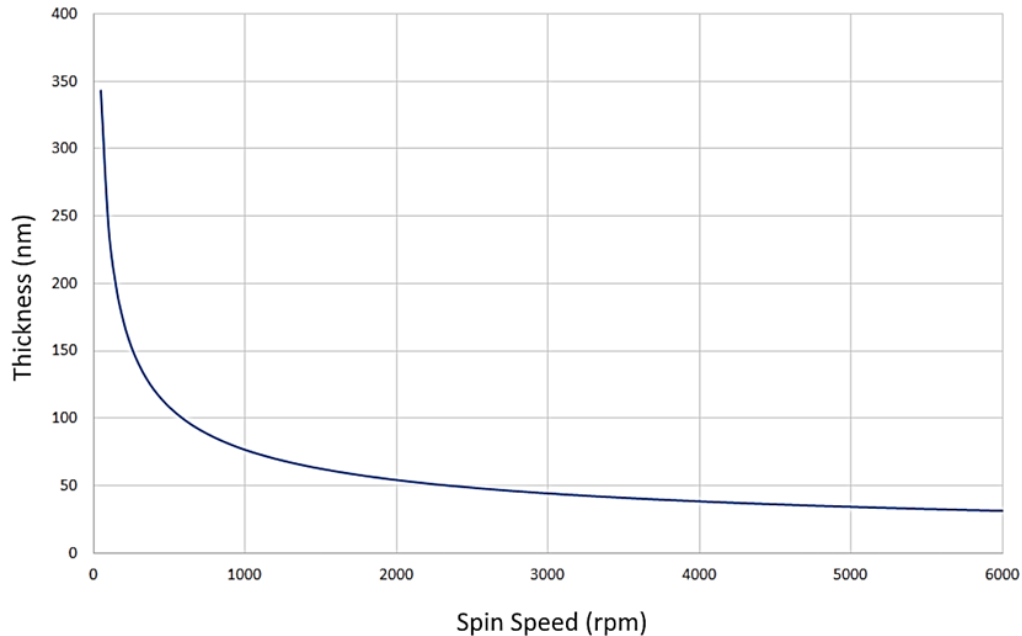


Figura 35. Relación espesor contra velocidad de giro para la fabricación de películas de PEDOT:PSS proporcionada por Ossila Ltd [69].

Para determinar el espesor de cada película fue necesario remover una parte de la película con el fin de crear un “escalón” que pueda detectar el perfilómetro (ver Figura 36), una vez hecho esto, el equipo entrega una gráfica como la mostrada en la Figura 37, la cual presenta el desplazamiento vertical y horizontal de la aguja que realiza el mapeo de la superficie.

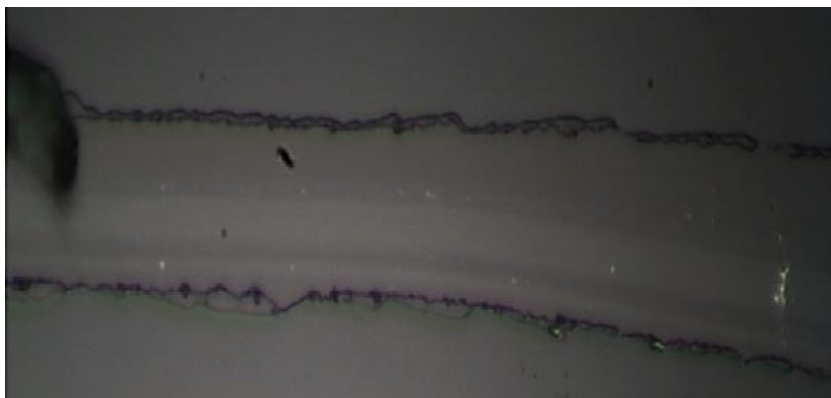


Figura 36. Ejemplo de marca utilizada para determinar el espesor de las películas vista a través de un microscopio óptico.

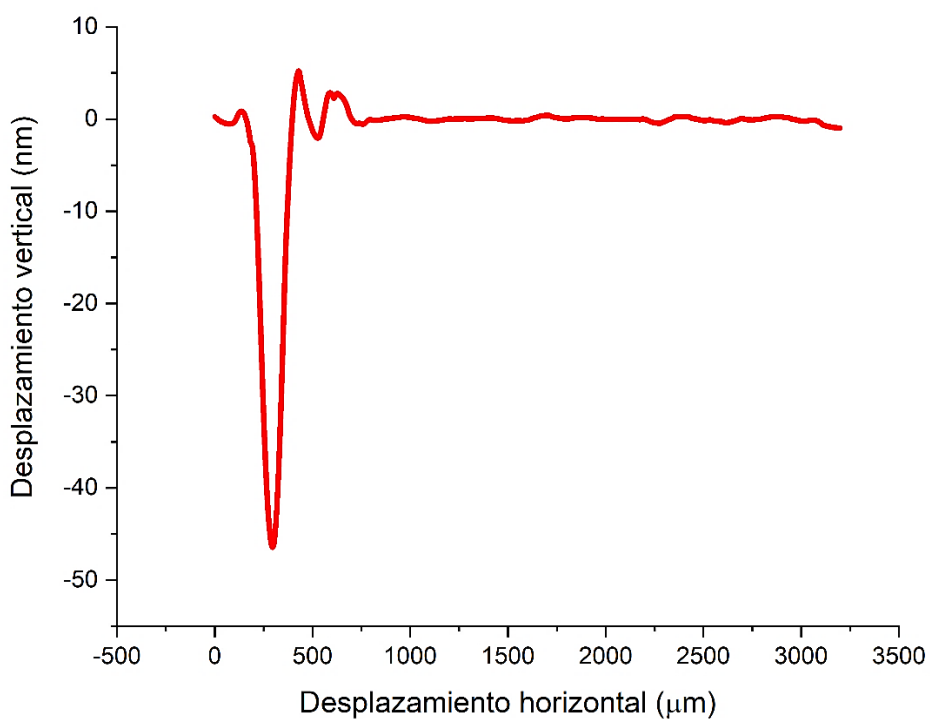


Figura 37. Ejemplo de gráfica entregada por el perfilómetro.

La Tabla 17 muestra el espesor de cada película fabricada de manera descendente, éstas van desde 35 nm hasta 75 nm, la película con el mayor espesor es la fabricada con DMF, mientras que la película fabricada únicamente con clorobenceno tiene el menor espesor, esta es la única película que mostró un espesor menor a la película de referencia.

Tabla 17. Espesor de las películas fabricadas.

Muestra	Espesor (nm)
DMF	75
2-Propanol / Clorobenceno	71
2-Propanol / DMF	68
Metanol / DMF	67
2-Propanol	63
Metanol / Clorobenceno	53
Metanol	50
Referencia	45
Clorobenceno	35

Diversos factores pueden influir en la formación de las películas, éstos pueden ser por parte del sustrato o del material que se ha depositado, en este caso debido a que el sustrato es el mismo en todas las muestras, se hará un enfoque únicamente en las propiedades de los solventes y las soluciones utilizadas. Entre los factores que pueden destacarse se encuentra la viscosidad y el parámetro de solubilidad de dispersión, por un lado, la viscosidad describe la resistencia de un fluido a la deformación, mientras que el parámetro de dispersión describe la fuerza con la que se atraen o repelen los átomos que conforman los solventes, la Tabla 18 muestra ambos parámetros de los solventes utilizados.

El 2-propanol posee una viscosidad mayor a la de los otros solventes, sin embargo, la película fabricada con este material no es la que presenta un mayor espesor, de igual forma el clorobenceno posee una alta viscosidad, pero mostró el espesor más bajo en la formación de películas, esto puede sugerir que la viscosidad no es un parámetro que predomina en la formación de películas; por otro lado, el parámetro de dispersión muestra una mayor relación con el espesor de cada película.

De los solventes utilizados de manera individual, el DMF tuvo el mayor espesor seguido por el 2-propanol y el metanol, lo que va de acuerdo con sus parámetros de dispersión; y a pesar de que el clorobenceno tiene un parámetro de dispersión mayor, al no ser soluble en agua, dificulta la formación de una mezcla uniforme con la solución de PEDOT:PSS, esto provoca que, al momento de realizar el depósito sobre el sustrato, la solución acuosa no se logre esparcir de manera uniforme por toda la superficie.

Tabla 18. Viscosidad y parámetro de dispersión de los solventes utilizados [84], [85].

Solvente	Viscosidad a 20 °C (cP)	Parámetro de dispersión
Metanol	0.59	15.1
2-Propanol	1.37	15.8
DMF	0.92	17.4
Clorobenceno	0.756	19

La Tabla 19 muestra el parámetro de dispersión de cada solución utilizadas para la formación de películas, los valores de las soluciones de solventes fueron obtenidos siguiendo el modelo.

$$\delta D = A\delta D_a + B\delta D_b \quad (7)$$

Donde A y B son las fracciones volumétricas de cada solvente, y δD es el parámetro de dispersión de cada solvente [86].

Tabla 19. Parámetro de dispersión de cada solución utilizada [84], [85].

Solvente/solución	Parámetro de dispersión
Metanol	15.1
2-Propanol	15.8
DMF	17.4
Clorobenceno	19
Metanol - DMF	16.25
Metanol - clorobenceno	17.05
2-propanol - DMF	16.6
2-propanol - clorobenceno	17.4

La Figura 38 muestra la relación entre el espesor de cada película y el parámetro de dispersión de la solución utilizada para su fabricación, se observa que el espesor de las películas tiende a aumentar según lo hace el parámetro de dispersión en la mayoría de los casos.

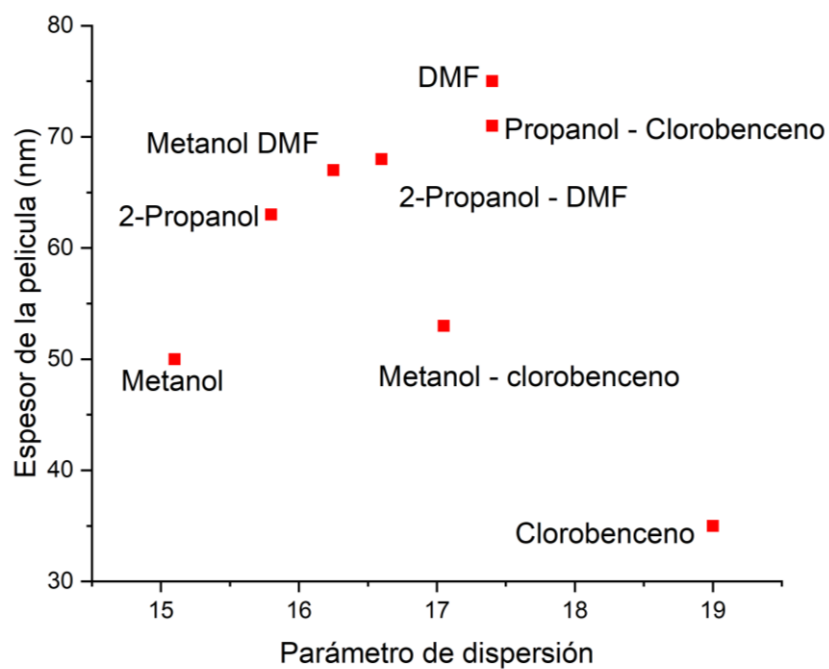


Figura 38. Relación entre parámetro de dispersión de cada solución y espesor de la película fabricada con dicha solución.

4.3. Propiedades eléctricas

Como se mencionó anteriormente, la conductividad eléctrica resulta crucial para las aplicaciones electrónicas del PEDOT:PSS, en este caso se determinó a través de la técnica de cuatro puntas, para esto se realizaron mediciones en diferentes zonas de la película, como se muestra en la Figura 39 esto puede ayudar a determinar si hay uniformidad en la superficie de la película, estas mediciones fueron realizadas el mismo día en que las películas fueron fabricadas.

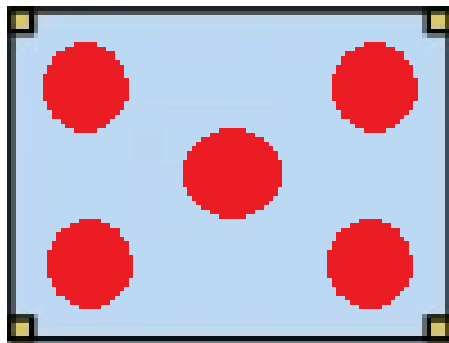


Figura 39. Zonas de la película en donde se realizaron las mediciones de la técnica de 4 puntas.

La Tabla 20 muestra todas las mediciones de la resistencia de hoja de cada película, el promedio de éstas, el espesor de cada película y su conductividad, tanto para la resistencia como para conductividad, también se muestra la desviación estándar, la cual permite establecer un rango de valores aceptados para dichos parámetros.

Tabla 20. Mediciones de la resistencia de hoja de cada película y su promedio.

Muestra	Medición	Medición	Medición	Medición	Medición	Promedio	Espesor	Conductividad
	1	2	3	4	5			
	$K\Omega/\square$						nm	S/cm
Metanol	196	205	183	226	186	199.2 ± 17.31	50	1.01 \pm 0.08
2-propanol	125	105	115	127	132	120.8 ± 10.78	63	1.32 \pm 0.12
DMF	47	53	72	48	34	50.8 ± 13.77	75	2.78 \pm 0.75
Clorobenceno	486	495	540	470	465	491.2 ± 29.83	35	0.58 \pm 0.03
Metanol - DMF	53	60	76	45	55	57.8 ± 11.52	68	2.66 \pm 0.49
Metanol - clorobenceno	183	205	160	144	160	170.4 ± 23.82	53	1.12 \pm 0.15
2-propanol - DMF	45	53	66	76	86	65.2 ± 16.63	67	2.38 \pm 0.64
2-propanol - clorobenceno	95	85	90	69	77	83.2 ± 10.35	70	1.71 \pm 0.22
PEDOT:PSS prístino	743	725	736	758	727	737.8 ± 13.41	45	0.30 \pm 0.01

La Figura 40 muestra una comparación del promedio en la resistencia de hoja de cada película. La película de referencia muestra la mayor resistencia, mientras que la película de DMF muestra la menor resistencia, esto es un indicativo de la conductividad, al ser opuestas, una baja resistencia indica una alta conductividad, caso contrario, una alta resistencia implica una baja conductividad.

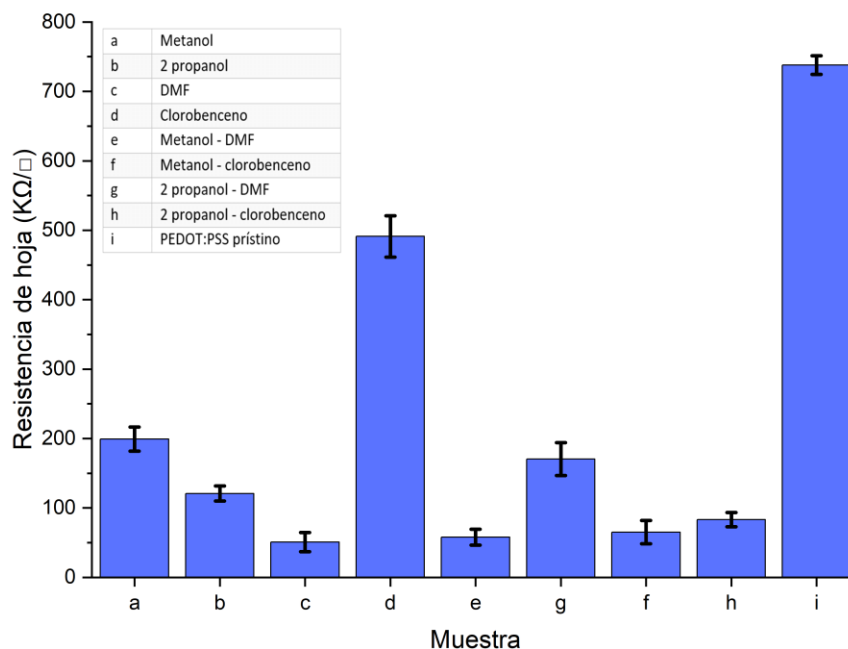


Figura 40. Resistencia de hoja promedio de cada película.

Por su parte, los valores de conductividad para cada película muestran un incremento en todas las muestras llegando a un máximo aumento de más de nueve veces y un mínimo de casi dos (ver Figura 41). El aumento en la conductividad eléctrica se debe a dos fenómenos mencionados, la dispersión de PSS en la película y el cambio de la cadena de PEDOT. Entonces, el cambio en la estructura de la cadena polimérica, aunado a una dispersión de PSS en las películas favorece el aumento la conductividad en las películas de PEDOT:PSS.

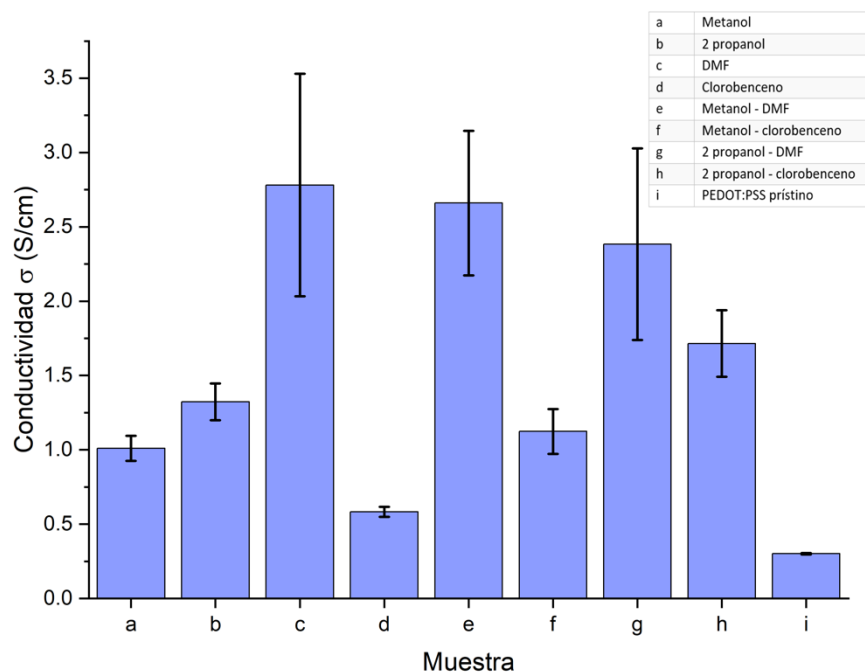


Figura 41. Conductividad eléctrica de cada película.

Los resultados concuerdan con lo esperado tras los análisis Raman, las muestra de DMF mostraron la mayor dispersión de PSS además aunado a una mayor transformación de la cadena polimérica, provoca un mayor aumento en la conductividad de más de nueve veces con respecto a la película de referencia (2.78 y 0.3 S/cm respectivamente). Por su parte las otras películas fabricadas con una solución de solventes próticos y apróticos muestran también un aumento significativo concordante con lo mostrado en los espectros Raman. La película de Metanol/Clorobenceno muestra una transformación ligeramente mayor en la cadena polimérica que la mostrada por la película de 2-Propanol /Clorobenceno, pero una menor dispersión de las partículas de PSS, lo que resultó en una menor conductividad eléctrica.

La Figura 42 muestra el comportamiento de la conductividad según se intensifica la dispersión de PSS en la muestra, recordando que un mayor cociente sugiere una mayor dispersión en las partículas de PSS; se observa una tendencia al aumento de la conductividad conforme aumenta el cociente asociado a la dispersión de PSS mostrado por el estudio Raman.

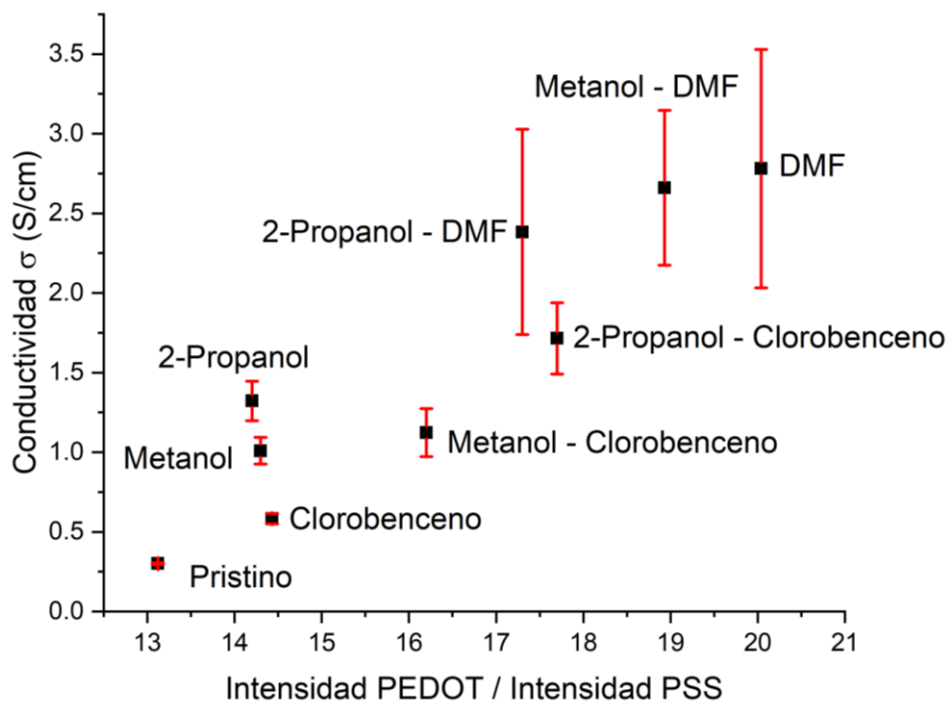


Figura 42. Conductividad eléctrica en función de la dispersión de PSS observado en los espectros Raman.

La Figura 43 muestra la conductividad de cada película en relación con el desplazamiento del pico principal en los espectros Raman ($1,440 \text{ cm}^{-1}$), movimiento que es provocado por la transformación de la cadena polimérica.

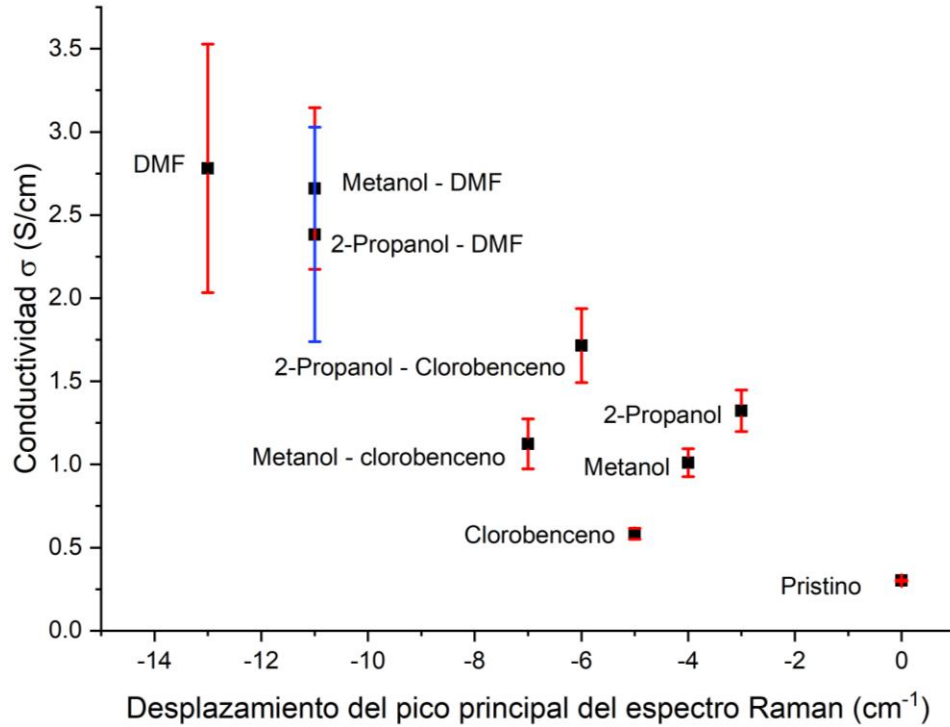


Figura 43. Conductividad eléctrica en función del desplazamiento en los espectros Raman provocado por el cambio estructural en la cadena polimérica de PEDOT.

Cuando el desplazamiento es significativamente mayor, se observa un alto impacto en el aumento de la conductividad, mientras que cuando el desplazamiento es menor, no hay un comportamiento especialmente claro. Esto sugiere que la dispersión de las moléculas de PSS tiene un mayor impacto en la mejora en la conductividad eléctrica que la transformación de la cadena polimérica.

Para un mejor análisis del impacto de cada solvente sobre la conductividad, se correlacionó el aumento en la conductividad y el parámetro polar de cada solvente y solución utilizadas, la Tabla 21 muestra estos valores, los parámetros polares de las mezclas de solventes fueron determinados de la misma manera que los parámetros de dispersión.

Tabla 21. Aumento porcentual en la conductividad y parámetro de polaridad de cada solvente y solución [84].

Muestra	Aumento porcentual de la conductividad (%)	Parámetro de polaridad
Metanol	336	12.3
2-Propanol	440	6.1
DMF	926	13.7
Clorobenceno	194	4.3
Metanol - DMF	886	13
Metanol - clorobenceno	374	8.3
2-propanol - DMF	794	9.9
2-propanol - clorobenceno	571	5.2

La Figura 44 muestra que en la mayoría de las películas hay una tendencia a aumentar la conductividad eléctrica conforme lo hace el parámetro polar del solvente o solución empleada. El DMF muestra el mayor parámetro de polaridad, lo que provocó tanto una mayor transformación de la cadena polimérica, como la mayor dispersión de PSS, esto derivó en una mayor conductividad eléctrica.

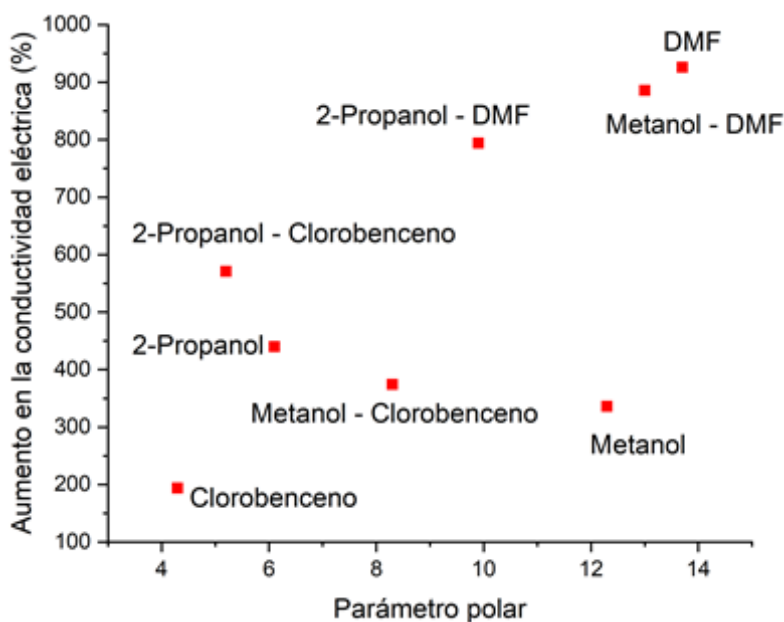


Figura 44. Aumento porcentual en la conductividad contra parámetro polar de cada solución.

La Figura 45 muestra un gráfico en donde se comparan la conductividad eléctrica y el espesor de cada película, se observa que hay una proporcionalidad entre la conductividad y el espesor de cada película, las películas que muestran el mayor espesor también muestran la mayor conductividad.

Este comportamiento puede deberse a una transición en el transporte de carga que ocurre al aumentar el espesor de la película. Se puede plantar la idea que en el caso de las películas PEDOT:PSS, los portadores de carga se transportan principalmente en trayectorias casi bidimensionales entre las partículas de PEDOT adyacentes, mientras que a medida que aumenta el espesor de la película, se transportan entre partículas de PEDOT de manera tridimensional [87]. Una representación esquemática de este fenómeno se muestra en la Figura 46, al aumentar el grosor y la acumulación de partículas de PEDOT las interacciones entre regiones conductoras se mejoran, lo que produce un efecto de percolación, aumentando el número de interconexiones y la conectividad, lo que finalmente produce un aumento en la conductividad [88].

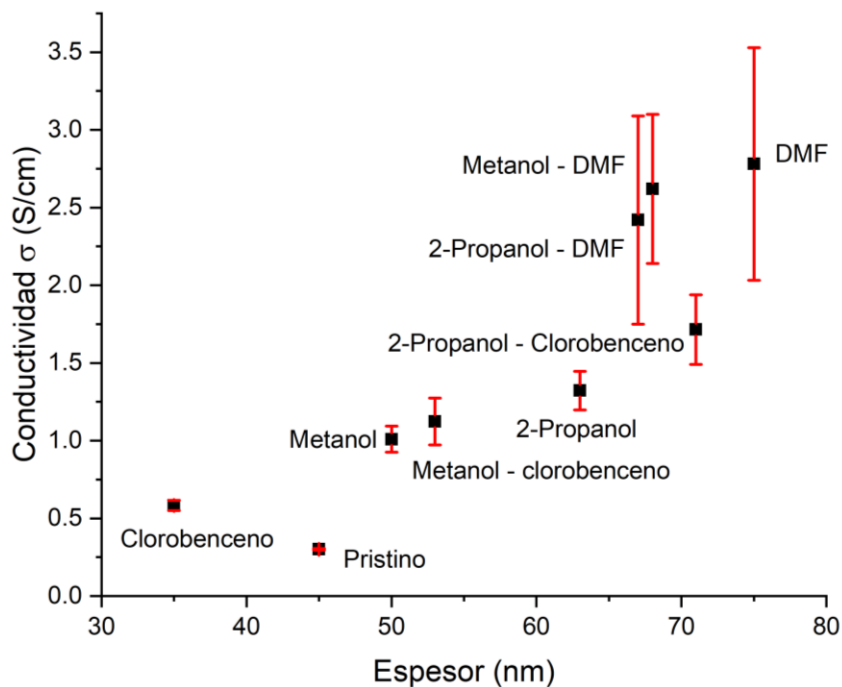


Figura 45. Conductividad eléctrica y espesor de cada película.

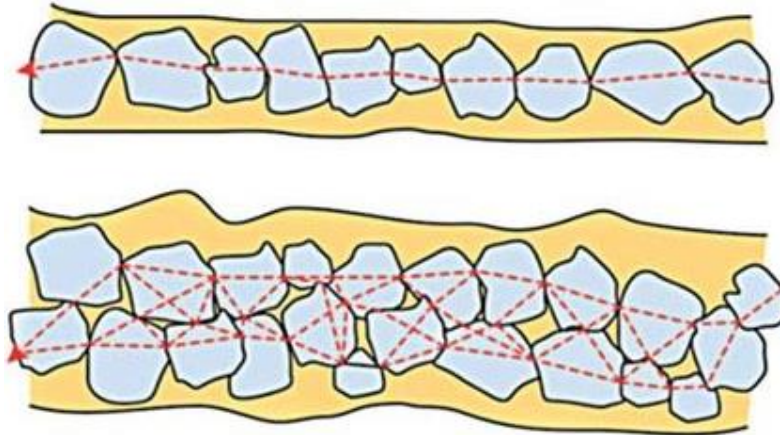


Figura 46. Representación esquemática de la estructura de la película formada por partículas de PEDOT. Se muestra el mecanismo de percolación sugerido en las películas a medida que aumenta su grosor [88].

Posterior al análisis de cuatro puntas, las películas fueron almacenadas en ambiente de aire y tras cinco días se realizó un segundo análisis de cuatro puntas, nuevamente el análisis se realizó en cinco puntos de la película, la Figura 47 muestra una comparación entre la conductividad medida el día en que se depositaron y 5 días después, de las películas sometidas al uso de solventes, aquellas que se depositaron con uso de solventes próticos tienen la menor pérdida de conductividad, por lo tanto, se infiere que su degradación es menor, por su parte la conductividad de las películas de DMF a pesar de su mayor conductividad presentan la mayor pérdida de conductividad (0.43 S/cm), la película de referencia muestra la menor pérdida de conductividad (0.06 S/cm).

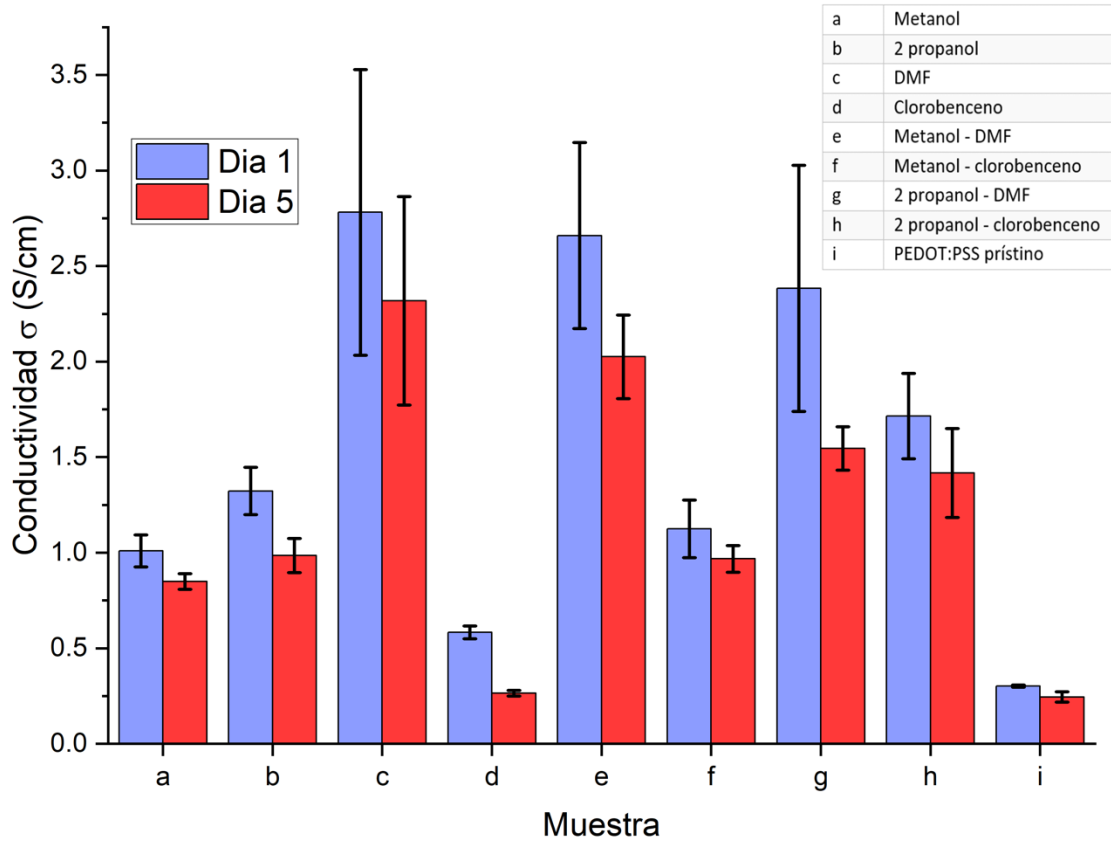


Figura 47. Comparación de las conductividades de cada película el día en que fueron depositadas y cinco días después.

A partir del gráfico anterior se podría inferir que el uso de solventes podría potencializar la degradación de las películas de PEDOT:PSS, para un mejor análisis se analizó la pérdida porcentual de la conductividad eléctrica de cada película, la Figura 48 muestra dicha pérdida en cada una de las películas, la mayor pérdida se observa en la película de clorobenceno, casi 55%, la cual es más del doble que el de la mayoría de películas, esto puede deberse a su espesor, el cual es notablemente inferior al de las otras películas. Por otro lado, en el resto de películas, la pérdida en la conductividad eléctrica es del 24.6%, por lo tanto, el uso de solventes no potencializa la degradación de películas.

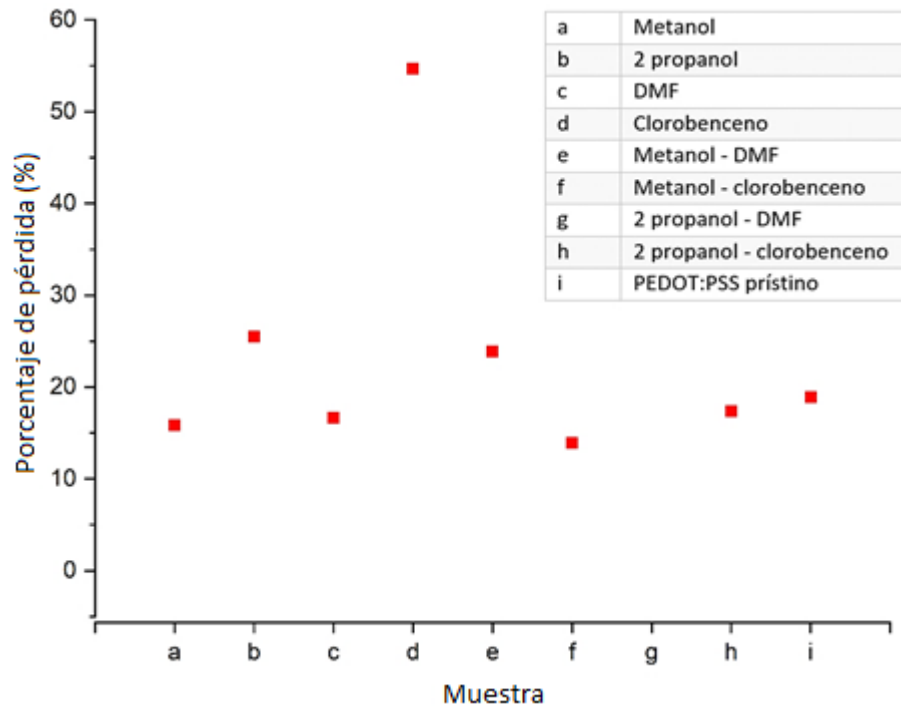


Figura 48. Pérdida porcentual de la conductividad eléctrica de cada película tras un periodo de cinco días.

La Tabla 19 muestra los valores de resistencia de hoja y conductividad respectivamente, junto con la desviación estándar de cada conjunto de mediciones, éstas últimas pueden variar de acuerdo con la uniformidad de cada superficie; debido a las propiedades de cada solución, se forman películas con diferentes rugosidades, el cambio en la rugosidad de cada película es lo que provoca la diferencia entre una medición y otra, cuanto menor es la uniformidad en la superficie de la muestra, mayor son las variaciones en las mediciones.

La Figura 49 muestra la conductividad eléctrica y la desviación porcentual entre las mediciones de cada película, este gráfico señala que conforme aumenta la conductividad eléctrica también lo hace la desviación entre mediciones, esto puede señalar que las películas con mayor conductividad son también las menos uniformes, lo cual puede ser provocado por mayores acumulaciones de granos de PEDOT a lo largo de la película.

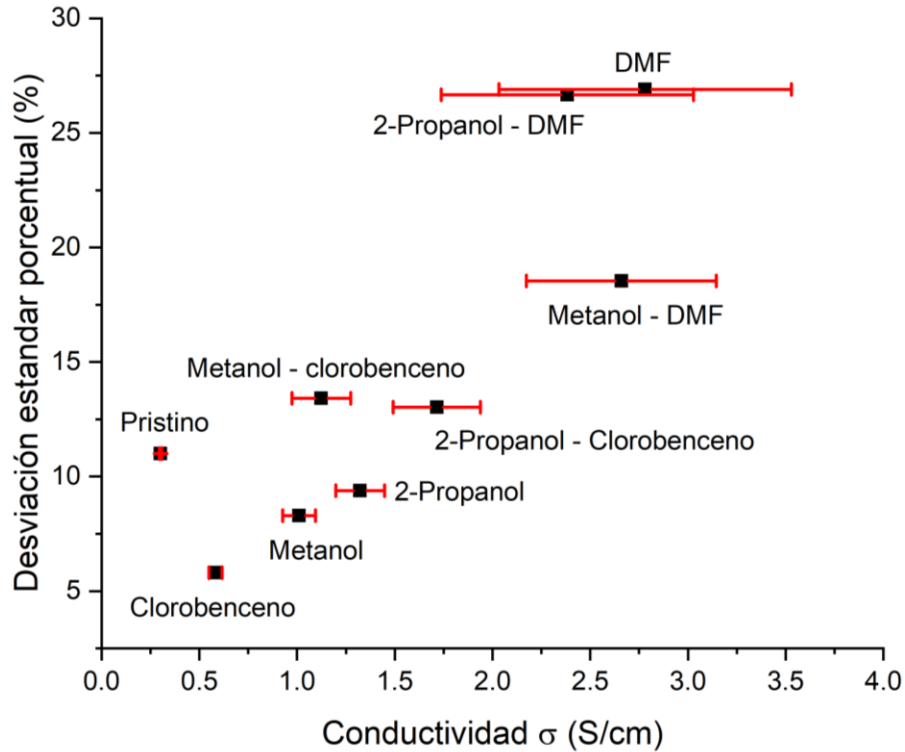


Figura 49. Conductividad eléctrica y desviación porcentual del grupo de mediciones.

Los cambios en la uniformidad de cada película pueden deberse a distintos factores, uno de ellos el parámetro de dispersión de cada solvente empleado, la Tabla 22 muestra el parámetro de dispersión y la desviación de cada solución y película.

Tabla 22. parámetro de dispersión de cada solvente y solución empleadas para la elaboración de películas [84] y desviación porcentual en la conductividad de cada película.

Solvente/solución	Parámetro de dispersión	Desviación porcentual del conjunto de mediciones (%)
Metanol	15.1	8.29
2-Propanol	15.8	9.38
DMF	17.4	26.90
Clorobenceno	19	5.80
Metanol - DMF	16.25	18.54
Metanol - clorobenceno	17.05	13.41
2-propanol - DMF	16.6	26.66
2-propanol - clorobenceno	17.4	13.02

A partir de estos datos se puede realizar un análisis complementario al análisis morfológico, la película que muestra la mayor desviación es aquella elaborada con DMF (26.9%), caso contrario a la película de referencia, la cual mostró la menor desviación entre resultados (1.8%) y una mayor uniformidad. Las muestras elaboradas con soluciones de DMF y en combinación con metanol y 2-Propanol también presentan una alta desviación (18.54 y 26.66 % respectivamente).

Por otro lado, de las películas elaboradas utilizando clorobenceno, cuando se utilizó de manera individual mostró la menor desviación (5.8%), por su parte las combinaciones con alcoholes mostraron una desviación mucho mayor que su uso en forma individual. La Figura 50 muestra la relación entre el parámetro de dispersión de cada solución y la desviación entre cada grupo de mediciones debido a la uniformidad de cada película.

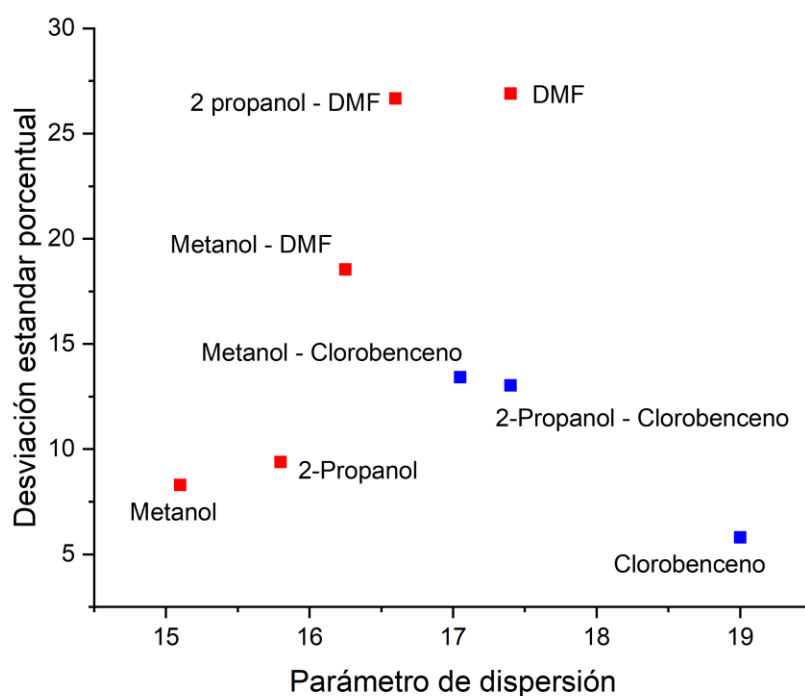


Figura 50. Desviación estándar de cada película en función del parámetro de dispersión de cada solvente.

Lo anterior señala que la adición de solventes provoca un aumento en la desuniformidad de las películas, lo cual en el caso de las soluciones preparadas únicamente de los solventes completamente miscibles con la solución PEDOT:PSS aumenta conforme lo hace el parámetro de polaridad (puntos rojos), mientras que en las soluciones que involucran el uso de clorobenceno (no miscibles) la variación entre mediciones tiende a disminuir (puntos azules).

Capítulo V: Conclusiones

Se estudió el efecto en las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas que tiene la adición de diferentes solventes y sus mezclas a la solución acuosa de PEDOT:PSS. Los estudios Raman revelaron que la adición de solventes provoca un corrimiento en la banda principal (1440 cm^{-1}) debido a un cambio estructural en la cadena polimérica, este efecto es más notable según aumenta la polaridad del solvente utilizado; el DMF demostró provocar el mayor cambio estructural. Otro efecto que reveló el estudio Raman fue la dispersión de las partículas de PSS en las películas, donde nuevamente el DMF demostró tener el mayor efecto. Este estudio también demostró que en algunos casos la adición de los solventes provoca la aparición de una nueva banda aproximadamente a 1490 cm^{-1} , la cual puede ser atribuida a un aumento en el nivel de oxidación del PEDOT, y al igual que en los otros casos, este fenómeno es considerablemente más notable cuando se utiliza DMF de manera individual. Este cambio es observado cuando se hace uso de solventes próticos, siendo mayor en aquellos casos en donde se utilizaron de manera individual, por lo que se puede inferir, que este cambio es únicamente provocado por los solventes próticos.

Con relación a las propiedades eléctricas, se observa un aumento en la conductividad debido a la adición de los diferentes solventes, de entre todos el DMF mostró un mayor aumento en la conductividad, la cual fue de 2.7 S/cm , más de nueve veces respecto a la película de referencia (0.3 S/cm), y que además mostró también tener la película con mayor espesor (75 nm), caso contrario el del clorobenceno, el cual mostró el aumento menor en la conductividad (0.58 S/cm) y el menor espesor (35 nm).

Tanto las películas fabricadas haciendo uso de un solo solvente como las fabricadas con dos de ellos, mostraron estos comportamientos en mayor o menor medida, la combinación entre solventes no mostró alguna mejora que sobresaliera sobre el uso de solventes en forma individual, quedando siempre por debajo de los resultados provocados por DMF, lo que señala que la combinación de grupos funcionales no promueve mayores cambios en las propiedades de las películas.

Para futuros estudios relacionados con el tema de esta tesis se recomienda complementar con análisis UV-Vis y AFM. Tanto la transmitancia de luz, como la rugosidad de la película son factores que influyen en gran medida en el funcionamiento de las celdas solares.

Índice de Figuras

Figura 1. Espectros Raman de PEDOT:PSS prístino y tratado con FA [22].	5
Figura 2 Cadena polimérica del poliacetileno y diagrama de su sistema conjugado [33]. ..	12
Figura 3. Esquema del transporte de carga por medio de hopping [35].	15
Figura 4. A) EDOT, b) anillo dioxano, c) tiofeno y d) monómero de PSS.....	16
Figura 5. Esquema de polimerización oxidativa para síntesis del complejo PEDOT:PSS [37].	16
Figura 6. Interacción entre PEDOT y PSS a nivel molecular [39].	17
Figura 7. Nomenclatura habitual basada en la posición de los átomos de carbono [42]. ...	17
Figura 8. Estructura general de una celda solar de perovskita [49].	19
Figura 9. Representación de niveles de energía de las capas de una celda solar de perovskita	20
Figura 10. Estructura molecular del metanol.	24
Figura 11. Estructura molecular del 2-propanol.	25
Figura 12. Estructura molecular del DMF.	26
Figura 13. Estructura molecular del clorobenceno.	27
Figura 14. Esquema de depósito de materiales mediante spin coating [64].	29
Figura 15. Relación entre espesor de película, velocidad y tiempo de giro [65].	30
Figura 16. Spinner utilizado para depósito de materiales y base para colocar los sustratos [66].	32
Figura 17. Parrilla de calentamiento y agitación STABLETEMP 10X10 utilizada para fabricación de las celdas solares de perovskita [67].	32
Figura 18. Pipetas desechables utilizadas.	33
Figura 19. Sustratos de vidrio utilizados para el depósito de películas [68].	33
Figura 20. Filtro PVDF utilizado para la preparación de soluciones.	35
Figura 21. Recipiente utilizado para la limpieza de sustratos de vidrio.	35
<i>Figura 22. Sustrato en spin coater con PEDOD:PSS a punto de ser esparcido.</i>	<i>37</i>
Figura 23. Esquema de procesos para la fabricación de las películas delgadas.	38
Figura 24 Esquema de funcionamiento técnica de cuatro puntas.	41

Figura 25. Espectro Raman medido de la película de referencia (prístino), la cual no recibió ningún tratamiento, y cadena polimérica de PEDOT con la nomenclatura habitual basada en la posición de los átomos de carbono.	43
Figura 26. Espectro Raman deconvolucionado de la película de referencia.	44
Figura 27. Espectro Raman de la película de referencia y de las películas elaboradas con metanol y 2-propanol.	45
Figura 28. Espectros Raman deconvolucionados de las películas preparadas con a) Metanol, b) 2-Propanol, y c) estructuras benzoides y quinoide de la cadena polimérica del PEDOT [76].	46
Figura 29. Espectro Raman de la película de referencia y de las películas elaboradas con DMF y clorobenceno.	48
Figura 30. Espectros Raman deconvolucionados de las películas preparadas con a) DMF, b) Clorobenceno.	49
Figura 31. Espectros Raman de la película de referencia y las películas elaboradas con la combinación de solventes próticos y DMF.	51
Figura 32. Espectros Raman deconvolucionados de las películas preparadas con a) 2-Propanol - DMF, b) Metanol - DMF.	51
Figura 33. Espectros Raman de la película de referencia y las películas elaboradas con la combinación de solventes próticos y clorobenceno.	52
Figura 34. Espectros Raman deconvolucionados de las películas preparadas con a) 2-Propanol - Clorobenceno, b) Metanol - Clorobenceno.	53
Figura 35. Relación espesor contra velocidad de giro para la fabricación de películas de PEDOT:PSS.	56
Figura 36. Ejemplo de marca utilizada para determinar el espesor de las películas vista a través de un microscopio óptico.	57
Figura 37. Ejemplo de gráfica entregada por el perfilómetro.	57
Figura 38. Relación entre parámetro de dispersión de cada solución y espesor de la película fabricada con dicha solución.	60

Figura 39. Zonas de la película en donde se realizaron las mediciones de la técnica de 4 puntas.	61
Figura 40. Resistencia de hoja promedio de cada película.	62
Figura 41. Conductividad eléctrica de cada película.	63
Figura 42. Conductividad eléctrica en función de la dispersión de PSS observado en los espectros Raman.	64
Figura 43. Conductividad eléctrica en función del desplazamiento en los espectros Raman provocado por el cambio estructural en la cadena polimérica de PEDOT.....	65
Figura 44. Aumento porcentual en la conductividad contra parámetro polar de cada solución.....	66
Figura 45. Conductividad eléctrica y espesor de cada película.....	67
Figura 46. Representación esquemática de la estructura de la película formada por partículas de PEDOT. Se muestra el mecanismo de percolación sugerido en las películas a medida que aumenta su grosor [84].	68
Figura 47. Comparación de las conductividades de cada película el día en que fueron depositadas y cinco días después.....	69
Figura 48. Pérdida porcentual de la conductividad eléctrica de cada película tras un periodo de cinco días.....	70
Figura 49. Conductividad eléctrica y desviación porcentual del grupo de mediciones.	71
Figura 50. Desviación estándar de cada película en función del parámetro de dispersión de cada solvente.....	72

Índice de tablas

Tabla 1. Conductividad eléctrica del PEDOT:PSS aumentada mediante diferentes agentes.	3
Tabla 2. Uso de PEDOT:PSS dopado en la fabricación de celdas solares de perovskita.	6
Tabla 3. Ejemplos de polimeros conductores [32].	12
Tabla 4. Resistencia de hoja de películas de PEDOT:PSS elaboradas con diferentes concentraciones de etilenglicol. Obtenida de [54].	22
Tabla 5. Problemas frecuentes en el método de depósito por spin coating [65].	31
Tabla 6. Propiedades de la solución PEDOT:PSS proporcionadas por Ossila [69].	34
Tabla 7. Condiciones experimentales y materiales utilizados.	37
Tabla 8. Designación alfabética de cada pico correspondiente al PEDOT, ubicación en el espectro Raman, fenómeno que lo produce y tipo de enlace [40], [41].	44
Tabla 9. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas con solventes próticos.	47
Tabla 10. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas con solventes apróticos.	49
Tabla 11. Posición del pico asociado a la vibración simétrica del enlace ($C\alpha = C\beta$) y su corrimiento hacia el rojo respecto a la película de referencia de las películas elaboradas con un solo solvente.	50
Tabla 12. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas utilizando un solo solvente.	50
Tabla 13. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas con soluciones de los solventes próticos y el aprótico.	52
Tabla 14. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de las películas elaboradas con soluciones de los solventes próticos y clorobenceno.	53
Tabla 15. Posición del pico asociado a la vibración simétrica del enlace ($C\alpha = C\beta$) y corrimiento hacia el rojo respecto a la película de referencia de todas las películas elaboradas.	54
Tabla 16. Cociente entre intensidades del pico de referencia y el C asociado al PSS de todas las películas elaboradas.	55

Tabla 17. Espesor de las películas fabricadas.....	58
Tabla 18. Viscosidad y parámetro de dispersión de los solventes utilizados [80], [81].....	59
Tabla 19. Parámetro de dispersión de cada solución utilizada [80], [81].	60
Tabla 20. Mediciones de la resistencia de hoja de cada película y su promedio.....	62
Tabla 21. Aumento porcentual en la conductividad y parámetro de polaridad de cada solvente y solución [80].....	66
Tabla 22. parámetro de dispersión de cada solvente y solución empleadas para la elaboración de películas [80] y desviación porcentual en la conductividad de cada película.	71

Bibliografía

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, y A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ ", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, núm. 16, pp. 578–580, 1977, doi: 10.1039/C39770000578.
- [2] R. A. J. Meskers, J. K. J. van Duren, "Bayer AG, Eur. Patent 440957", 440957, 1991.
- [3] C. K. Cho, W. J. Hwang, K. Eun, S. H. Choa, S. I. Na, y H. K. Kim, "Mechanical flexibility of transparent PEDOT:PSS electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, núm. 12, pp. 3269–3275, dic. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.07.009.
- [4] T. Stöcker, A. Köhler, y R. Moos, "Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, núm. 14, pp. 976–983, jul. 2012, doi: 10.1002/polb.23089.
- [5] S. Rwei, Y. Lee, J. Shiu, y R. Sasikumar, "Characterization of Solvent-Treated PEDOT : PSS Thin Films with Enhanced Conductivities", 2019, doi: 10.3390/polym11010134.
- [6] M. Aleksandrova, V. Videkov, R. Ivanova, A. K. Singh, y G. S. Thool, "Highly flexible, conductive and transparent PEDOT:PSS/Au/PEDOT:PSS multilayer electrode for optoelectronic devices", *Mater. Lett.*, vol. 174, pp. 204–208, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.03.127.
- [7] A. C. Bhowal, H. Talukdar, y S. Kundu, "Preparation, characterization and electrical behaviors of PEDOT:PSS-Au/Ag nanocomposite thin films: an ecofriendly approach", *Polym. Bull.*, vol. 76, núm. 10, pp. 5233–5251, 2019, doi: 10.1007/s00289-018-2652-z.
- [8] F. Soltani-kordshuli, F. Zabihi, y M. Eslamian, "Graphene-doped PEDOT:PSS nanocomposite thin films fabricated by conventional and substrate vibration-assisted spray coating (SVASC)", *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, vol. 19, núm. 3, pp. 1216–1223, sep. 2016, doi: 10.1016/j.jestch.2016.02.003.
- [9] Z. Zhu, C. Liu, J. Xu, Q. Jiang, H. Shi, y E. Liu, "Improving the electrical conductivity of

- PEDOT:PSS films by binary secondary doping”, *Electron. Mater. Lett.*, vol. 12, núm. 1, pp. 54–58, 2016, doi: 10.1007/s13391-015-5272-x.
- [10] H. Choi *et al.*, “Conjugated polyelectrolyte hole transport layer for inverted-type perovskite solar cells”, *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1038/ncomms8348.
- [11] W. Zhang *et al.*, “Strongly enhanced efficiency of polymer solar cells through unzipped SWNT hybridization in the hole transport layer”, *RSC Adv.*, vol. 10, núm. 42, pp. 24847–24854, jul. 2020, doi: 10.1039/d0ra03461d.
- [12] B. Xu *et al.*, “Improving air-stability and performance of bulk heterojunction polymer solar cells using solvent engineered hole selective interlayer”, *Materials (Basel)*, vol. 11, núm. 7, pp. 1–12, 2018, doi: 10.3390/ma11071143.
- [13] Z. Zhao *et al.*, “Efficiency enhancement of polymer solar cells via zwitterion doping in PEDOT:PSS hole transport layer”, *Org. Electron.*, vol. 27, pp. 232–239, dic. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2015.09.022.
- [14] Y. Du, X. Cui, L. Li, H. Tian, W. X. Yu, y Z. X. Zhou, “Dielectric Properties of DMSO-Doped-PEDOT:PSS at THz Frequencies”, *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 255, núm. 4, p. 1700547, abr. 2018, doi: 10.1002/pssb.201700547.
- [15] L. V. Lingstedt *et al.*, “Effect of DMSO Solvent Treatments on the Performance of PEDOT:PSS Based Organic Electrochemical Transistors”, *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, núm. 3, p. 1800804, mar. 2019, doi: 10.1002/aelm.201800804.
- [16] A. Pasha, S. Khasim, O. A. Al-Hartomy, M. Lakshmi, y K. G. Manjunatha, “Highly sensitive ethylene glycol-doped PEDOT-PSS organic thin films for LPG sensing”, *RSC Adv.*, vol. 8, núm. 32, pp. 18074–18083, 2018, doi: 10.1039/c8ra01061g.
- [17] Y. J. Lin, W. S. Ni, y J. Y. Lee, “Effect of incorporation of ethylene glycol into PEDOT:PSS on electron phonon coupling and conductivity”, *J. Appl. Phys.*, vol. 117, núm. 21, jun. 2015, doi: 10.1063/1.4921930.
- [18] S. Garreau, J. L. Duvail, y G. Louarn, “Spectroelectrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium”, *Synth. Met.*, vol. 125, núm. 3, pp. 325–329, dic. 2001, doi: 10.1016/S0379-6779(01)00397-6.

- [19] X. Wang *et al.*, “Enhancement of thermoelectric performance of PEDOT:PSS films by post-treatment with a superacid”, *RSC Adv.*, vol. 8, núm. 33, pp. 18334–18340, 2018, doi: 10.1039/c8ra02058b.
- [20] J. Ouyang, Q. Xu, C. W. Chu, Y. Yang, G. Li, y J. Shinar, “On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4- ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment”, *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, núm. 25, pp. 8443–8450, nov. 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.10.001.
- [21] T. R. Chou, S. H. Chen, Y. Te Chiang, Y. T. Lin, y C. Y. Chao, “Highly conductive PEDOT: PSS films by post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, núm. 15, pp. 3760–3766, abr. 2015, doi: 10.1039/c5tc00276a.
- [22] D. A. Mengistie, C. H. Chen, K. M. Boopathi, F. W. Pranoto, L. J. Li, y C. W. Chu, “Enhanced thermoelectric performance of PEDOT:PSS flexible bulky papers by treatment with secondary dopants”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, núm. 1, pp. 94–100, ene. 2015, doi: 10.1021/am507032e.
- [23] Z. Hu, J. Zhang, Z. Hao, y Y. Zhao, “Influence of doped PEDOT:PSS on the performance of polymer solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, núm. 10, pp. 2763–2767, oct. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.04.040.
- [24] S. Pang, C. Zhang, D. Chen, y Y. Hao, “Improved planar perovskite solar cells using the modified hole transporting layer and solvent annealing”, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 864, núm. 1, 2017, doi: 10.1088/1742-6596/864/1/012008.
- [25] J. Niu *et al.*, “Graphene-oxide doped PEDOT:PSS as a superior hole transport material for high-efficiency perovskite solar cell”, *Org. Electron.*, vol. 48, pp. 165–171, 2017, doi: 10.1016/j.orgel.2017.05.044.
- [26] K. Jiang *et al.*, “Inverted planar perovskite solar cells based on CsI-doped PEDOT:PSS with efficiency beyond 20% and small energy loss”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, núm. 38, pp. 21662–21667, oct. 2019, doi: 10.1039/c9ta08995k.
- [27] Ariadna Hinojosa Ramos, “Síntesis y propiedades de poliesteramidas aromáticas basadas en DMT y 1,6-Aminohexanol”, Universitat Politècnica de Catalunya, 2012.

- [28] B. Dominguez, "Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials Cowie", *Polym. Chem. Phys. Mod. Mater. Cowie*.
- [29] W. Ross, *Introduction to Polymers*, núm. January 2010. 2001.
- [30] Élide Hermida, "Polímeros", Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2011.
- [31] H. Letheby, "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline", *J. Chem. Soc.*, vol. 15, núm. 0, pp. 161–163, ene. 1862, doi: 10.1039/JS8621500161.
- [32] Springer, "Chapter 2 Conducting Polymers", *Intell. Macromol. Smart Devices*, vol. 1980, 1975.
- [33] C. Omar Ramírez Quiroz, "Caracterización óptica y eléctrica de películas de PEDOT/PSS tratados con dopantes secundarios.", 2011.
- [34] J. O. Oelerich y M. Thesis, "Theoretical Description of Charge Transport in Organic Semiconductors", 2012.
- [35] C. P. Pokhrel y B. Ellman, "CRYSTAL GROWTH AND CHARGE CARRIER TRANSPORT IN LIQUID CRYSTALS AND OTHER NOVEL ORGANIC SEMICONDUCTORS", 2009.
- [36] M. Lefebvre, Z. Qi, D. Rana, y P. G. Pickup, "Chemical synthesis, characterization, and electrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ Poly(styrene-4-sulfonate) composites", *Chem. Mater.*, vol. 11, núm. 2, pp. 262–268, 1999, doi: 10.1021/cm9804618.
- [37] "Conducting Polymer Materials for Flexible OPV Applications | Sigma-Aldrich". <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/organic-electronics/agfa-opv.html> (consultado may 29, 2020).
- [38] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, y K. Reuter, *PEDOT. Principles And Applications Of An Intrinsically Conductive Polymer*. CRC Press, 2010.
- [39] J. E. McCarthy, C. A. Hanley, L. J. Brennan, V. G. Lambertini, y Y. K. Gun'Ko, "Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment", *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, núm. 4, pp. 764–770, ene. 2014, doi: 10.1039/c3tc31951b.
- [40] S. H. Chang, C. H. Chiang, F. S. Kao, C. L. Tien, y C. G. Wu, "Unraveling the Enhanced

- Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics”, *IEEE Photonics J.*, vol. 6, núm. 4, ago. 2014, doi: 10.1109/JPHOT.2014.2331254.
- [41] P. V. Almeida, C. M. S. Izumi, H. F. Dos Santos, y A. C. Sant’Ana, “Spectroscopic characterization of pedot:pss conducting polymer by resonance raman and serrs spectroscopies”, *Quim. Nova*, vol. 42, núm. 9, pp. 1073–1080, 2019, doi: 10.21577/0100-4042.20170417.
- [42] J. K. Park, T. G. Kang, B. H. Kim, H. J. Lee, H. H. Choi, y J. G. Yook, “Real-time Humidity Sensor Based on Microwave Resonator Coupled with PEDOT:PSS Conducting Polymer Film”, *Sci. Rep.*, vol. 8, núm. 1, pp. 1–8, dic. 2018, doi: 10.1038/s41598-017-18979-3.
- [43] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, y K. Reuter, *PEDOT: Principles and applications of an intrinsically conductive polyme*. 2010.
- [44] K.-H. Choi, G. Ponniah, N. Duraisamy, y Y.-H. Doh, “Web tension optimization of slot die coated PEDOT: PSS based on resistance characteristics”, vol. 2, pp. 1497–1502, Consultado: feb. 05, 2020. [En línea]. Disponible en: www.ijera.com.
- [45] M. F. F. Das Neves *et al.*, “Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/PEDOT:PSS electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics”, *J. Appl. Phys.*, vol. 126, núm. 21, dic. 2019, doi: 10.1063/1.5124619.
- [46] H. Yan *et al.*, “Thin films of PEDOT/PSS bar-coated on transparent plastic substrates”, *Chem. Lett.*, vol. 42, núm. 11, pp. 1352–1354, 2013, doi: 10.1246/cl.130652.
- [47] A. Broski, Y. Guo, W. A. Khan, y W. Li, “Characteristics of PEDOT:PSS thin films spin-coated on ITO”, en *2017 IEEE 12th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, NEMS 2017*, ago. 2017, pp. 243–247, doi: 10.1109/NEMS.2017.8017016.
- [48] I. Hussain, H. P. Tran, J. Jaksik, J. Moore, N. Islam, y M. J. Uddin, “Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell”, *Emergent Mater.*, vol. 1, núm. 3–4, pp. 133–154, 2018, doi: 10.1007/s42247-018-0013-1.
- [49] D. Luo, R. Su, W. Zhang, Q. Gong, y R. Zhu, “Minimizing non-radiative recombination

- losses in perovskite solar cells”, *Nature Reviews Materials*, vol. 5, núm. 1. Nature Research, pp. 44–60, ene. 01, 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0151-y.
- [50] A. G. Macdiarmid y A. J. Epstein, “Secondary doping: A new concept in conducting polymers”, *Macromol. Symp.*, vol. 98, núm. 1, pp. 835–842, jul. 1995, doi: 10.1002/masy.19950980170.
- [51] Z. Zhu, H. Song, J. Xu, C. Liu, Q. Jiang, y H. Shi, “Significant conductivity enhancement of PEDOT:PSS films treated with lithium salt solutions”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, núm. 1, pp. 429–434, 2014, doi: 10.1007/s10854-014-2417-x.
- [52] P. Li, M. I. Omer Mohamed, C. Xu, X. Wang, y X. Tang, “Electrical property modified hole transport layer (PEDOT:PSS) enhance the efficiency of perovskite solar cells: Hybrid co-solvent post-treatment”, *Org. Electron.*, vol. 78, núm. November 2019, p. 105582, 2020, doi: 10.1016/j.orgel.2019.105582.
- [53] X. Crispin *et al.*, “The origin of the high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) plastic electrode”, *Chem. Mater.*, vol. 18, núm. 18, pp. 4354–4360, 2006, doi: 10.1021/cm061032.
- [54] H. Q. Cui *et al.*, “Optimization of Ethylene Glycol Doped PEDOT:PSS Transparent Electrodes for Flexible Organic Solar Cells by Drop-coating Method”, *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, vol. 37, núm. 8, pp. 760–766, ago. 2019, doi: 10.1007/s10118-019-2257-5.
- [55] Q. Li, J. Yang, S. Chen, J. Zou, W. Xie, y X. Zeng, “Highly Conductive PEDOT:PSS Transparent Hole Transporting Layer with Solvent Treatment for High Performance Silicon/Organic Hybrid Solar Cells”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2276-5.
- [56] S. Zhang, P. Kumar, A. S. Nouas, L. Fontaine, H. Tang, y F. Cicoira, “Solvent-induced changes in PEDOT:PSS films for organic electrochemical transistors”, *APL Mater.*, vol. 3, núm. 1, 2015, doi: 10.1063/1.4905154.
- [57] E. Hosseini, V. Ozhukil Kollath, y K. Karan, “The key mechanism of conductivity in PEDOT:PSS thin films exposed by anomalous conduction behaviour upon solvent-

- doping and sulfuric acid post-treatment”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, núm. 12, pp. 3982–3990, 2020, doi: 10.1039/c9tc06311k.
- [58] F. M. Tarmidzi y S. B. Sasongko, “Highly Conductive PEDOT: PSS Flexible Film with Secondary Doping and Spray Pyrolysis Method”, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, vol. 13, núm. 12, pp. 10234–10239, 2018, [En línea]. Disponible en: <http://www.ripublication.com>.
- [59] P. T. Wu, M. C. Tsai, T. F. Guo, y Y. S. Fu, “The impact at polar solvent treatment on p-contact layers (PEDOT:PSS or NiOx) of hybrid perovskite solar cells”, *Org. Electron.*, vol. 73, pp. 273–278, oct. 2019, doi: 10.1016/j.orgel.2019.04.041.
- [60] C. S. Pathak, S. S. Gill, J. P. Singh, y R. Singh, “Effect of solvents on electrical properties of PEDOT:PSS/n-Si heterojunction diodes”, oct. 2017, doi: 10.1109/ICEmElec.2016.8074603.
- [61] X. Y. Li *et al.*, “The solvent treatment effect of the PEDOT:PSS anode interlayer in inverted planar perovskite solar cells”, *RSC Adv.*, vol. 6, núm. 29, pp. 24501–24507, mar. 2016, doi: 10.1039/c5ra25787e.
- [62] “CLASSIFICATION OF SOLVENTS”. Consultado: may 29, 2020. [En línea]. Disponible en: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?>
- [63] M. D. Tyona, “A theoretical study on spin coating technique”, *Adv. Mater. Res.*, vol. 2, núm. 4, pp. 195–208, 2013, doi: 10.12989/amr.2013.2.4.195.
- [64] S. A. Kandjani, S. Mirershadi, y A. Nikniaz, “Inorganic–Organic Perovskite Solar Cells”, en *Solar Cells - New Approaches and Reviews*, InTech, 2015.
- [65] “Spin Coating Process Theory Spin Coating Process Description”.
- [66] “Spin Coater, Low Price Compact Spin Coater Machine | Ossila”. <https://www.ossila.com/products/spin-coater?variant=1200242585> (consultado may 29, 2020).
- [67] “StableTemp Ceramic Top Stirring Hot Plate 10x10 from Cole-Parmer | Lab.Equipment”. <https://lab.equipment/stabletemp-ceramic-top-stirring-hot-plate-10x10-from-cole-parmer> (consultado may 29, 2020).
- [68] “Ultra-flat Quartz-Coated Glass | Ossila”. <https://www.ossila.com/products/ultra->

flat-quartz-coated-glass?_pos=6&_sid=c1faed127&_ss=r&variant=31273603989600
(consultado may 29, 2020).

- [69] "PEDOT:PSS | PH 1000, AI 4083, HTL Solar & HTL Solar 3 | Ossila".
https://www.ossila.com/products/pedot-pss?_pos=5&_sid=40e54f4c3&_ss=r&variant=30366225301600 (consultado mar. 31, 2020).
- [70] "Perovskite Precursor Ink (for Nitrogen Processing) | Ossila".
https://www.ossila.com/products/perovskite-ink-nitrogen?_pos=57&_sid=50953b1da&_ss=r&variant=1200243997 (consultado nov. 25, 2020).
- [71] V. Instruments, "Dektak 150 Surface Profiler High-Performance".
- [72] "Sheet Resistance Equations and Theory | Complete Guide | Ossila".
<https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory> (consultado nov. 28, 2020).
- [73] "Sheet Resistance and the Calculation of Resistivity or Thickness Relative to Semiconductor Applications". <http://four-point-probes.com/sheet-resistance-and-the-calculation-of-resistivity-or-thickness-relative-to-semiconductor-applications/> (consultado nov. 28, 2020).
- [74] C. Wang *et al.*, "Enhancement of Conductivity and Thermoelectric Property of PEDOT:PSS via Acid Doping and Single Post-Treatment for Flexible Power Generator", *Adv. Sustain. Syst.*, vol. 2, núm. 12, p. 1800085, dic. 2018, doi: 10.1002/adsu.201800085.
- [75] D. McGillivray, J. P. Thomas, M. Abd-Allah, N. F. Heinig, y K. T. Leung, "Performance Enhancement by Secondary Doping in PEDOT:PSS/ Planar-Si Hybrid Solar Cells", 2016, doi: 10.1021/acsami.6b09704.
- [76] J. Yang *et al.*, "Modulating resistive switching by diluted additive of poly(vinylpyrrolidone) in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)", *J. Appl. Phys.*, vol. 110, núm. 11, dic. 2011, doi: 10.1063/1.3666057.
- [77] J. S. Yeo *et al.*, "Significant vertical phase separation in solvent-vapor-annealed

poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) composite films leading to better conductivity and work function for high-performance indium tin oxide-free optoelectronics”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, núm. 5, pp. 2551–2560, may 2012, doi: 10.1021/am300231v.

- [78] A. J. Olivares *et al.*, “Nanostructural modification of PEDOT:PSS for high charge carrier collection in hybrid frontal interface of solar cells”, *Polymers (Basel)*, vol. 11, núm. 6, jun. 2019, doi: 10.3390/polym11061034.
- [79] S. Funda *et al.*, “Correlation between the fine structure of spin-coated PEDOT:PSS and the photovoltaic performance of organic/crystalline-silicon heterojunction solar cells”, *J. Appl. Phys.*, vol. 120, núm. 3, p. 033103, jul. 2016, doi: 10.1063/1.4958845.
- [80] B. R. Pistillo *et al.*, “One step deposition of PEDOT films by plasma radicals assisted polymerization: Via chemical vapour deposition”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, núm. 24, pp. 5617–5625, jun. 2016, doi: 10.1039/c6tc00181e.
- [81] H. Park, S. H. Lee, F. S. Kim, H. H. Choi, I. W. Cheong, y J. H. Kim, “Enhanced thermoelectric properties of PEDOT:PSS nanofilms by a chemical dedoping process”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, núm. 18, pp. 6532–6539, may 2014, doi: 10.1039/c3ta14960a.
- [82] H. Bednarski *et al.*, “The Influence of PEDOT to PSS Ratio on the Optical Properties of PEDOT:PSS Thin Solid Films-Insight from Spectroscopic Ellipsometry”, *Jaszowiec*, vol. 130, 2016, doi: 10.12693/APhysPolA.130.1242.
- [83] P.-W. Sze, K.-W. Lee, P.-C. Huang, D.-W. Chou, B.-S. Kao, y C.-J. Huang, “The Investigation of High Quality PEDOT:PSS Film by Multilayer-Processing and Acid Treatment”, *Energies*, vol. 10, núm. 5, p. 716, may 2017, doi: 10.3390/en10050716.
- [84] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: A user’s handbook: Second edition*. 2007.
- [85] “PROTECCIÓN DE MATERIALES UNIDAD 1.IV SOLVENTES Y DILUYENTES 1”.
- [86] “Design of solvents mixture by Hansen Solubility Parameter”.
<https://pirika.com/NewHP/PirikaE2/GSDesigner.html> (consultado may 21, 2020).
- [87] P. Kumar, Z. Yi, S. Zhang, A. Sekar, F. Soavi, y F. Cicoira, “Effect of channel thickness,

electrolyte ions, and dissolved oxygen on the performance of organic electrochemical transistors”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, núm. 5, p. 053303, ago. 2015, doi: 10.1063/1.4927595.

- [88] F. Greco *et al.*, “Ultra-thin conductive free-standing PEDOT/PSS nanofilms”, *Soft Matter*, vol. 7, núm. 22, pp. 10642–10650, 2011, doi: 10.1039/c1sm06174g.