



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

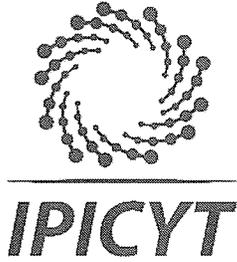
**Modificación y evaluación de polímeros  
semiconductores para su potencial uso en  
dispositivos fotovoltaicos.**

Tesis que presenta  
**Aracely Sarai Cruz Zavala**

Para obtener el grado de  
**Doctora en Nanociencias y Materiales**

Director de la Tesis:  
**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

San Luis Potosí, S.L.P., Noviembre del 2019



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis ***“Modificación y evaluación de polímeros semiconductores para su potencial uso en dispositivos fotovoltaicos”*** presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Aracely Sarai Cruz Zavala** y aprobada el **quince de noviembre de dos mil diecinueve** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**  
Director de la tesis

**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dra. Fátima Pérez Rodríguez**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Enrique Pérez Gutiérrez**  
Miembro del Comité Tutorial



## Créditos Institucionales



Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Polímeros de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios.



Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (296830) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



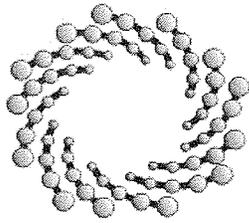
Se agradece a las técnicas M en C. Ana Iris Peña y M. en C. Beatriz Rivera del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por el apoyo con el microscopio electrónico de barrido y el difractor de rayos X.



Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) y a su personal I.Q. Ma. del Carmen Rocha Medina por el apoyo recibido en las caracterizaciones de los polímeros estudiados.



Al Center for Hybrid and Organic Solar Energy (CHOSE) de la Universidad de Roma Tor Vergata por la estancia de investigación bajo la tutela del Dr. Aldo DiCarlo durante el periodo octubre 2018 – abril 2019.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 013 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 15 días del mes de noviembre del año 2019, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. Fátima Pérez Rodríguez</b>	<b>Secretaria</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Enrique Pérez Gutiérrez</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>BUAP</b>
<b>Dra. Alma Berenice Jasso Salcedo</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>CIQA</b>
<b>Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTORA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Aracely Sarai Cruz Zavala**

sobre la Tesis intitulada:

***Modificación y evaluación de polímeros semiconductores para su potencial uso en dispositivos fotovoltaicos***

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

El Jurado, después de deliberar, determinó

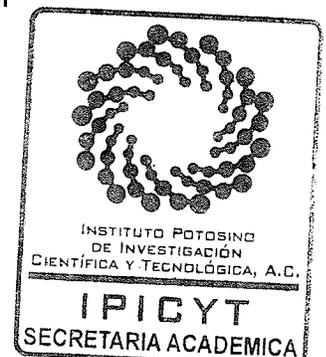
**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 12:45 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 15 días del mes de noviembre de 2019.

**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



## Dedicatorias

La escritura de esta tesis es el resultado final de lo que inicio siendo “solo una idea”, es la culminación y el cumplimiento con esfuerzo, dedicación y pasión realizado por cuatro años. Esta tesis no es un producto de un evento que no esperaba o del que solo fui un personaje secundario, no, esta tesis es la culminación exitosa de un arduo trabajo.

El cual dedico a mi familia. Mi pequeño que viene en camino a iluminar mi vida, a mi esposo Marco Dávila, la persona que hace que todo sea más fácil y me anima a ser mejor, a mis padres Ma. Guadalupe y Hugo Hasael que me dieron las herramientas para cumplir con todas mis metas y por ultimo pero no menos importante a mi hermano Hugo Abdiel con quien tengo “la responsabilidad” de ser mejor para darle un buen ejemplo. Quiero que se sientan orgullosos porque éste, también es su trabajo.

Abue Delfí aun cuando físicamente ya no estás aquí, quiero dedicarte este trabajo, porque siempre me inspiraste a ser mejor, a ser una gran mujer como lo fuiste tú.

Por ultimo dedico esta tesis a todos aquellos que no creyeron en mí, a aquellos que esperaban mi fracaso, a todos los que supusieron que no lo lograría, aquí está terminada, lo logré.

## Agradecimientos

Es inevitable que al término de un trabajo tan arduo y lleno de dificultades como es el desarrollo de una tesis doctoral me asalte un muy humano egocentrismo que me llevaba a concentrar la mayor parte del mérito al aporte que he hecho. Sin embargo, haciendo un análisis objetivo, este aporte no hubiera sido posible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justa y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

Primero y antes que nada, quiero dar gracias a Dios y a ese ángel que me cuidan desde el cielo, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo este tiempo.

Debo agradecer de manera especial y sincera a Vladimir Escobar, mi maestro, por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigadora y como persona. Las ideas propias, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos, el cual no se puede concebir sin su siempre y oportuna participación. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades congresos, talleres y estancias. Muchas gracias Doc y espero seguir siendo una colega y amiga para usted.

Quiero expresar también un sincero agradecimiento a los miembros de mi comité tutorial por su importante aporte en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar, por encima de todo, su disponibilidad y paciencia que hizo que nuestras reuniones semestrales redundaran benéficamente tanto a nivel científico como personal. No cabe duda que su participación ha enriquecido el trabajo realizado y, espero en un futuro seguir colaborando. En especial me gustaría resaltar la participación activa del Dr. Enrique Pérez, le agradezco la disponibilidad y generosidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento sobre la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, cuando aún este mundo era desconocido para mí.

Agradezco de manera especial al Dr. Aldo DiCarlo del Center for Hybrid and Organic Solar Energy (CHOSE) de la Universidad de Roma Tor Vergata por aceptarme en su grupo de trabajo por seis meses. Debo agradecer su amabilidad y disponibilidad durante mi estancia en su grupo, en la cual tuve todo el soporte profesional y logístico para alcanzar los objetivos perseguidos. Muchas gracias por permitirme vivir una experiencia tan importante para mi formación como investigadora.

Para el grupo de Polímeros mis compañeros, mis amigos, tengo sólo palabras de agradecimiento, ha sido un camino largo y duro en el que, algunas veces, la fijación por lograr tus objetivos te hace olvidar la importancia del contacto humano, gracias por no dejar que nos perdamos en el camino. Pero bueno, como en todas las actividades de la vida, siempre al final hay algunos criterios que te permiten priorizar y es por ello que debo resaltar mis agradecimientos para algunas personas. Quiero expresar mi agradecimiento especial a Dalia, Yare, Mariana, Patsy, Miriam y Ale, por compartir sus conocimientos, experiencias profesionales y personales. Siempre dispuestas para hacer que este grupo crezca y se convierta en uno de los mejores, gracias por su amistad niñas, las quiero mucho y espero nuestro esfuerzo por consolidar este grupo no sea en vano y las futuras generaciones aprecien y se entreguen como en su momento lo hicimos o lo hacemos nosotras.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia. Marco Dávila, mi compañero de vida, mi amor, sin tu apoyo, colaboración e inspiración este proceso hubiera sido mortal, gracias por ayudarme a sobrellevar la presión y no dejar que me alejara del mundo real. A mi bebé, por inspirarme y soportar unos meses de estrés para que yo pudiera concluir este logro en mi vida. A mis padres, Ma. Guadalupe y Hugo Hasael, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo porque a pesar de no estar presentes físicamente, sé que procuraron mi bienestar siempre. A mi hermano Hugo Abdiel por ser un ejemplo de valentía, capacidad y superación. Y por supuesto al resto de mi familia mis tíos, primos, sobrinos, cuñados, mi suegra a todos gracias por el ánimo y el apoyo, la alegría que me brindan me da la fortaleza necesaria para seguir adelante.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis doctoral, con sus altos y bajos y que no necesito

nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que desde los más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad.

Finalmente, agradezco al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT) por permitirme ser parte de esta comunidad.

# Índice

Constancia de aprobación de tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Índice	ix
Lista de tablas	xiii
Lista de figuras	xiv
Resumen	xviii
Abstract	xx

## Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción	2
-------------------	---

## Capítulo 2 ANTECEDENTES

2.1. Celdas Solares con Perovskita	6
2.1.1. Estructura de una celda solar perovskita	7
2.2. Parámetros de rendimiento en una celda solar	9
2.2.1. Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ )	10
2.2.2. Corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ )	10
2.2.3. Factor de forma o llenado (FF)	11
2.2.4. Eficiencia de conversión de potencia	11
2.3. Materiales transportadores de cargas en PSC	12
2.3.1. Materiales transportadores de electrones (ETM)	12

2.3.2. Materiales transportadores de huecos (HTM)	13
2.4. Polisulfona	16
2.4.1. Reacción de sulfonación	17
2.5. Óxido de Zinc	18
2.6. Compositos poliméricos de ZnO	19

### **Capítulo 3 OBJETIVO E HIPÓTESIS**

3.1. Objetivo General	21
3.2. Objetivos Específicos	21
3.3. Hipótesis	22

### **Capítulo 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

4.1. Materiales	23
4.2. Reacción de sulfonación	24
4.2.1. Sulfonación con $\text{ClSO}_3\text{H}$	24
4.2.2. Sulfonación con TMSO <sub>3</sub> H	24
4.3. Caracterización de la polisulfona sulfonada (PSF-S)	25
4.3.1. Comportamiento eléctrico de películas delgadas	25
4.3.2. Obtención de niveles de energía y band prohibida	26
4.4. Preparación de compositos poliméricos con ZnO-X (X: Ag, G)	27
4.4.1. Funcionalización y caracterización de nanoaglomerados de ZnO	28
4.5. Construcción y caracterización de celda solar perovskita	29
4.5.1. Depósito de películas	29

### **Capítulo 5 ANÁLISIS DE RESULTADOS**

5.1. Sulfonación de la polisulfona	32
------------------------------------	----

5.2. Análisis térmico por TGA	34
5.3. Análisis térmicos por DSC	36
5.4. Evaluación eléctrica	40
5.5. Caracterización de películas delgadas de PSF-ST	41
5.5.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	41
5.5.2. Determinación de los niveles de energía y la banda prohibida	43
5.5.3. Evaluación eléctrica de películas de PSF en función de la temperatura	47
5.6. Optimización de espesor de películas delgadas de PSF-S	49
5.7. Comportamiento eléctrico de películas con espesores menores a 100nm	55
5.8. Eficiencia de PSF-S en Celdas Solares Perovskita	58
5.8.1. PSF-S como capa intermedia (buffer)	62
5.9. Caracterización del ZnO funcionalizado (ZnO-X, X:Ag, G)	63
5.9.1. Análisis FTIR	63
5.9.2. Análisis Elemental	67
5.9.3. Microscopía Electrónica de Barrido	68
5.9.4. Difracción de Rayos X	69
5.9.5. Espectroscopia UV-Vis	71
5.10. Caracterización de las películas delgadas de los compositos poliméricos	73
5.10.1. Caracterización eléctrica	73
5.10.2. Análisis electroquímico	75
5.10.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	76
5.10.4. Obtención de películas delgadas <100nm de compositos	81
<b>Capítulo 6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	
6.1. Conclusiones	84

6.2. Perspectivas	85
<b>Capítulo 7 REFERENCIAS</b>	<b>87</b>
<b>Anexo A Propiedades eléctricas de semiconductores</b>	
A1.1 Resistividad	96
A1.2 Unión P-N (Diodos)	99
<b>Anexo B Sulfonation of a flexible and unexpected electrically conductive polysulfone and its performance in perovskites solar cells</b>	<b>101</b>

## Lista de tablas

### Capítulo 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

<b>Tabla 4.1</b> Características de los reactivos para la funcionalización del ZnO	23
<b>Tabla 4.2</b> Condiciones de deposición de las capas de PSC	30

### Capítulo 5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

<b>Tabla 5.1</b> Grado de sulfonación y Tg para cada PSF-S	36
<b>Tabla 5.2</b> Rugosidad, espesor y resistividad de la PSF y PSF-S	42
<b>Tabla 5.3</b> Caracterización electroquímica de los polímeros PSF y PSF-S	45
<b>Tabla 5.4</b> Caracterización de fluorescencia de los polímeros PSF y PSF-S	46
<b>Tabla 5.5</b> Análisis elemental de ZnO-X	67
<b>Tabla 5.6</b> Estimación de banda prohibida para ZnO:X	72
<b>Tabla 5.7</b> Caracterización eléctrica y óptica de películas delgadas del composito PEDOT:PSS/ZnO:X	73
<b>Tabla 5.8</b> Caracterización eléctrica y óptica de películas delgadas del composito PSF-70S/ZnO:X	74
<b>Tabla 5.9</b> Caracterización electroquímica de las películas de los compositos PEDOT:PSS/ZnO:0.5X depositadas sobre FTO	75
<b>Tabla 5.10</b> Caracterización electroquímica de las películas de los compositos PSF-70S/ZnO:1X depositadas sobre FTO	76
<b>Tabla 5.11</b> Espesores y rugosidad de las películas de los compositos	76

## Lista de figuras

### Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

**Figura 1.1** Potencial de Recurso Solar 4

### Capítulo 2 ANTECEDENTES

**Figura 2.1** Eficiencias de conversión de celdas solares de perovskita de investigación certificadas por NREL 7

**Figura 2.2.** Diseños comunes de celdas solares tipo perovskitas. 8

**Figura 2.3. a.** Potencia y corriente en función del voltaje para una celda solar junto con los parámetros importantes. **b.** Circuito equivalente de una celda fotovoltaica. 9

**Figura 2.4** Niveles de energía de los HTM comunes y su alineación con los absorbentes más comunes de perovskita. 12

**Figura 2.5** Síntesis de la polisulfona Udel a partir de los monómeros. 16

**Figura 2.6** Estructura de la polisulfona sulfonada 18

**Figura 2.7** Estructura cristalina wurtzita del ZnO. 18

### Capítulo 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

**Figura 4.1** Configuración invertida utilizada en las PSC. 29

**Figura 4.2** Patrón litográfico para los sustratos de las PSC. 30

### Capítulo 5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

**Figura 5.1** Esquema de reacciones de sulfonación de la polisulfona. 32

**Figura 5.2** Comparación de espectros FTIR de PSF y PSF-ST. 33

**Figura 5.3** Comparación de espectros FTIR de PSF y PSF-SA. 34

**Figura 5.4** Termogramas de PSF-ST. 35

**Figura 5.5** Termogramas de PSF-SA. 35

**Figura 5.6** Termogramas DSC de PSF y PSF-SA 37

**Figura 5.7** Termogramas DSC de PSF y PSF-ST. 37

<b>Figura 5.8.</b> Tg de las PSF-S en función del grado de sulfonación	38
<b>Figura 5.9.</b> Estructura de 3 cadenas de polisulfona con optimización energética.	39
<b>Figura 5.10</b> Curvas características IV para dispositivos tipo diodo de PSF-S	40
<b>Figura 5.11</b> Imágenes topográfica y 3D de AFM en un intervalo de barrido de 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ para (x, y), en modo tapping.	42
<b>Figura 5.12</b> Voltamperogramas de la PSF y PSF-S donde gráficamente se muestran los valores de $E_{\text{onset}}$ .	43
<b>Figura 5.13</b> Esquema de niveles de energía en una celda solar perovskita de arquitectura invertida que compara diferentes HTM.	45
<b>Figura 5.14</b> Espectro de emisión de fluorescencia de la PSF y PSF-S indicando la longitud de onda de máxima emisión.	46
<b>Figura 5.15</b> Familia de curvas características de I vs V de PSF y PSF-S a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	47
<b>Figura 5.16</b> Gráfica de resistencia en función de la temperatura.	48
<b>Figura 5.17</b> Efecto de la temperatura sobre la rugosidad de películas delgadas de PSF y PSF-S.	49
<b>Figura 5.18</b> Diagramas de Pareto para las respuestas de espesor y rugosidad de PSF y PSF-S	50
<b>Figura 5.19</b> Gráficos de espesor (a) y rugosidad (b) en función de la velocidad de giro del spin-coating de películas delgadas de PSF y PSF-S.	52
<b>Figura 5.20</b> Espectros de absorbancia y transmitancia de PSF-S	53
<b>Figura 5.21</b> Espesor (a) y rugosidad (b) en función de la velocidad de películas de PSF y PSF-S depositadas en FTO.	54
<b>Figura 5.22</b> Diagrama de Pareto de efectos de la respuesta resistencia en películas de PSF-S	55
<b>Figura 5.23</b> Resistencia en función del espesor (a) y la temperatura (b) de películas delgadas de PSF y PSF-S tratadas a 150°C.	56

<b>Figura 5.24</b> Curvas características I vs V de dispositivos tipo diodos.	57
<b>Figura 5.25</b> Curvas de potencia (a) y corriente (b) en función del voltaje.	58
<b>Figura 5.26</b> Gráfico de la eficiencia ( $\eta$ ) de PSC de con configuración FTO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP.	59
<b>Figura 5.27.</b> Histograma de la eficiencia (PCE) de las PSC.	60
<b>Figura 5.28</b> Gráfico del FF de PSC de con configuración FTO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP	61
<b>Figura 5.29.</b> Histograma del factor de forma de las PSC	61
<b>Figura 5.30</b> Gráfico de FF de PSC de configuración ITO/NiO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP/Ag	62
<b>Figura 5.31</b> Gráfico de la eficiencia de PSC de configuración ITO/NiO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP/Ag	63
<b>Figura 5.32</b> Espectro FTIR de los nanoaglomerados de ZnO.	64
<b>Figura 5.33</b> Espectro FTIR de AgNPs.	65
<b>Figura 5.34</b> Espectro FTIR de ZnO y ZnO:G	66
<b>Figura 5.35</b> Espectro FTIR de ZnO, AgNPs y ZnO:Ag	67
<b>Figura 5.36</b> Imágenes SEM de ZnO y ZnO:X	68
<b>Figura 5.37</b> Difractogramas XRD de ZnO, ZnO:1G y ZnO:1Ag	69
<b>Figura 5.38</b> Acercamiento de difractogramas XRD de ZnO, ZnO:1G y ZnO:1Ag	709
<b>Figura 5.39</b> Difractogramas XRD de ZnO, ZnO:1Ag y AgNPs	719
<b>Figura 5.40</b> Espectro UV-Vis del ZnO:X	72
<b>Figura 5.41</b> Imágenes por AFM de 20 × 20 $\mu\text{m}$ de películas de PSF-70S/ZnO:X.	78
<b>Figura 5.42</b> Imágenes por AFM de 20 × 20 $\mu\text{m}$ de películas de PEDOT:PSS/ZnO:X.	79
<b>Figura 5.43</b> Histograma de las resistencias y Graficas I - V de dispositivos tipo diodo de configuración ITO/Composito/FM	80

<b>Figura 5.44</b> Gráficos de espesor (a) y rugosidad (b) en función de la velocidad.	81
<b>Figura 5.45.</b> Imágenes del microscopio óptico de las películas delgadas del composito PSF-70S/ZnO:X	82
<b>Anexos A Propiedades eléctricas de semiconductores</b>	
<b>Figura A1.1</b> Esquema de medición de resistencia con método de cuatro puntas.	96
<b>Figura A1.2</b> Esquema de variación de potencia de una muestra plana	98
<b>Figura A1.3</b> Cuatro electrodos separados por la misma distancia $s$ sobre una muestra plana de espesor $t$ , con $s \gg t$ .	99
<b>Figura A1.4</b> (a) Bandas de conducción y valencia en una unión p-n (b) Posibles zonas de generación de un par electrón-hueco y su efecto en la detección.	100

# Modificación y evaluación de polímeros semiconductores para su potencial uso en dispositivos fotovoltaicos

**Palabras Clave:** polisulfona, sulfonación, celdas solares perovskitas, películas delgadas, resistividad, composites poliméricos.

Actualmente las celdas perovskitas de vanguardia presentan una configuración convencional tipo *n-i-p* que consisten en óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), semiconductor tipo *n*, cubierto por la perovskita y una capa transportadora de huecos (HTL). Sin embargo la configuración invertida *p-i-n* también ha ganado importancia significativa por su compatibilidad en los procesos de fabricación de alto rendimiento. En este tipo de dispositivos las capas transportadoras de carga convencionales son el polímero PEDOT:PSS y el PCBM C60 para extraer huecos y electrones de la capa perovskita, respectivamente. Sin embargo, la naturaleza ácida e higroscópica de PEDOT:PSS se ha comprobado que acelera la degradación de los dispositivos ya que absorbe agua del ambiente lo que deteriora la capa de perovskita. Por lo cual, se están realizando grandes esfuerzos en la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales poliméricos que disminuyan los efectos negativos de dicho material en las celdas de perovskita.

El objetivo principal de esta tesis es la obtención un material semiconductor sulfonado con características eléctricas adecuadas para utilizarse como capa HTL en dispositivos fotovoltaicos. Diversas investigaciones acerca de las propiedades eléctricas de polímeros semiconductores en forma de películas delgadas, han establecido que el transporte eléctrico y las propiedades ópticas dependen fuertemente de la estructura molecular, y a su vez, éstas dependerán del método de deposición y las condiciones de preparación de las mismas. Tomando en cuenta estas aseveraciones se modificó la estructura de la polisulfona con la inserción del grupo sulfonato, logrando incrementar su conductividad, además se determinó que el tratamiento térmico posterior a la deposición de las películas delgadas tenía un efecto positivo sobre esta propiedad.

Como experimento de exploración se formaron composites de la polisulfona sulfonada (PSF-S) con ZnO funcionalizado con plata u óxido de grafeno. La adición de ZnO funcionalizados redujo la resistividad de la PSF-S, obteniendo las menores resistividades con los composites de ZnO funcionalizado con óxido de grafeno. Sin

embargo no fue posible obtener películas delgadas con estos compositos. Por tal motivo solo se evaluaron los PSF-S en celdas solares tipo perovskita de configuración invertida.

Los resultados indican que un mayor porcentaje de sulfonación mejora el rendimiento eléctrico de los dispositivos (Factor de relleno y eficiencia de conversión de potencia).

Además, los resultados obtenidos abren la posibilidad de usar un polímero flexible y no convencional, desde el punto de vista eléctrico, como HTL, ya que muestra un nivel de energía comparable al de los polímeros usados convencionalmente como el PEDOT: PSS.

# Modification and evaluation of semiconductor polymers for potential use in photovoltaic devices

**Keywords:** polysulfone, sulfonation, perovskite solar cells, thin films, resistivity, polymeric composites.

Currently, cutting-edge perovskite cells have a conventional *n-i-p* type configuration consisting of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), a semiconductor *n*-type, covered by perovskite and hole transport layer (HTL). However, the inverted configuration *p-i-n* has also gained significant importance due to its compatibility in high-performance manufacturing processes. In these types of devices, the conventional transport charge layers are the polymer PEDOT: PSS and the PCBM C60 for extracting holes and electrons from the perovskite layer, respectively. However, the acidic and hygroscopic nature of PEDOT: PSS accelerates the degradation of the devices because of the absorbed water from the environment which deteriorates the perovskite layer. Therefore, great efforts are being made in the search and development of new polymeric materials that diminish the negative effects of said material on perovskite cells.

The main objective of this thesis is to obtain a sulfonated semiconductor material with electrical characteristics suitable for use as an HTL layer in photovoltaic devices. Several investigations about the electrical properties of semiconductor polymers thin films, have established that electrical transport and optical properties strongly depend on the molecular structure, and in turn, these will depend on the deposition method and preparation conditions from the same. Taking into account these assertions, the structure of the Polysulfone was modified with the insertion of sulfonate groups, achieving an increase in its conductivity, and it was determined that the heat treatment after the deposition of thin films had a positive effect on this property.

As exploration experiment, sulfonated polysulfone (PSF-S) composites were formed with silver or graphene oxide functionalized ZnO. The addition of functionalized ZnO reduced the resistivity of PSF-S, obtaining the lower resistivities with graphene oxide functionalized ZnO composites. However, it was not possible to generate thin films with these composites. For this reason, only PSF-S were evaluated in perovskite-type solar cells with an inverted configuration. The results indicate that a higher percentage of sulfonation improves the electrical performance of the devices (Fill factor and power conversion efficiency).

Also, the obtain results open the possibility of using a flexible unconventional polymer, from the electrical point of view, such as HTL, since it shows an energy level comparable to that of conventionally used polymers such as PEDOT: PSS.

**Modificación y evaluación de polímeros  
semiconductores para su potencial uso  
en dispositivos fotovoltaicos**

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha incrementado el interés en semiconductores orgánicos, por resultar una opción viable e innovadora en dispositivos optoelectrónicos como lo son las celdas solares, ya que además de procesarse fácilmente se pueden fabricar películas de cualquier espesor y geometría, lo cual resulta una gran ventaja frente a los semiconductores inorgánicos. [1-5]

Existen diversas investigaciones acerca de las propiedades eléctricas de polímeros semiconductores en forma de películas delgadas, que han establecido que el transporte eléctrico y las propiedades ópticas dependen fuertemente de la estructura molecular, y a su vez, éstas dependerán del método de deposición y las condiciones de preparación de las mismas. [6-9]

En estudios previos [3,8,9,10] se han descrito el transporte eléctrico y propiedades ópticas de algunas polisulfonas aromáticas, polisulfonas modificadas con quelatos, poli(azometinasulfona) y copolímeros de polisulfona-polidimetilsiloxano todos estos polímeros exhiben interesantes características semiconductoras que se correlaciona con su estructura molecular.

Considerando que las propiedades eléctricas de los polímeros semiconductores dependenden de la morfología de la película, así como de su estructura química y física, se puede esperar que las condiciones de proceso, como el tratamiento térmico posterior a la deposición para eliminar restos de disolvente modifiquen positivamente las propiedades eléctricas del polímero. En ese sentido, se estudió la influencia de la morfología de las películas de polisulfona, con diferente grado de sulfonación, así como de la temperatura del tratamiento de películas de dicho material, en sus propiedades eléctricas. Posteriormente se evaluaron estos polímeros como capas transportadoras de huecos en celdas solares de perovskitas de configuración invertida, dado que dicha configuración facilita su evaluación.

Los compuestos híbridos orgánicos con base en materiales inorgánicos se han hecho populares entre los investigadores debido a sus propiedades combinadas de compuestos orgánicos e inorgánicos. Por su parte los semiconductores poliméricos tal como se mencionó anteriormente, presentan facilidad de procesamiento y capacidad para formar películas delgadas aunado a una buena conductividad, lo que los hace adecuadas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos <sup>[11]</sup>. Mientras que los semiconductores inorgánicos exhiben mejor movilidad de carga, y adecuada estabilidad térmica y química. Además, sus propiedades electrónicas y ópticas se mejoran a nanoescala. <sup>[12,13]</sup> Ahora bien, los nanocompuestos híbridos con base en polímeros y nanoestructuras inorgánicas exhiben tanto buenas propiedades de formación de película, como los polímeros como las propiedades eléctricas de las nanoestructuras inorgánicas.

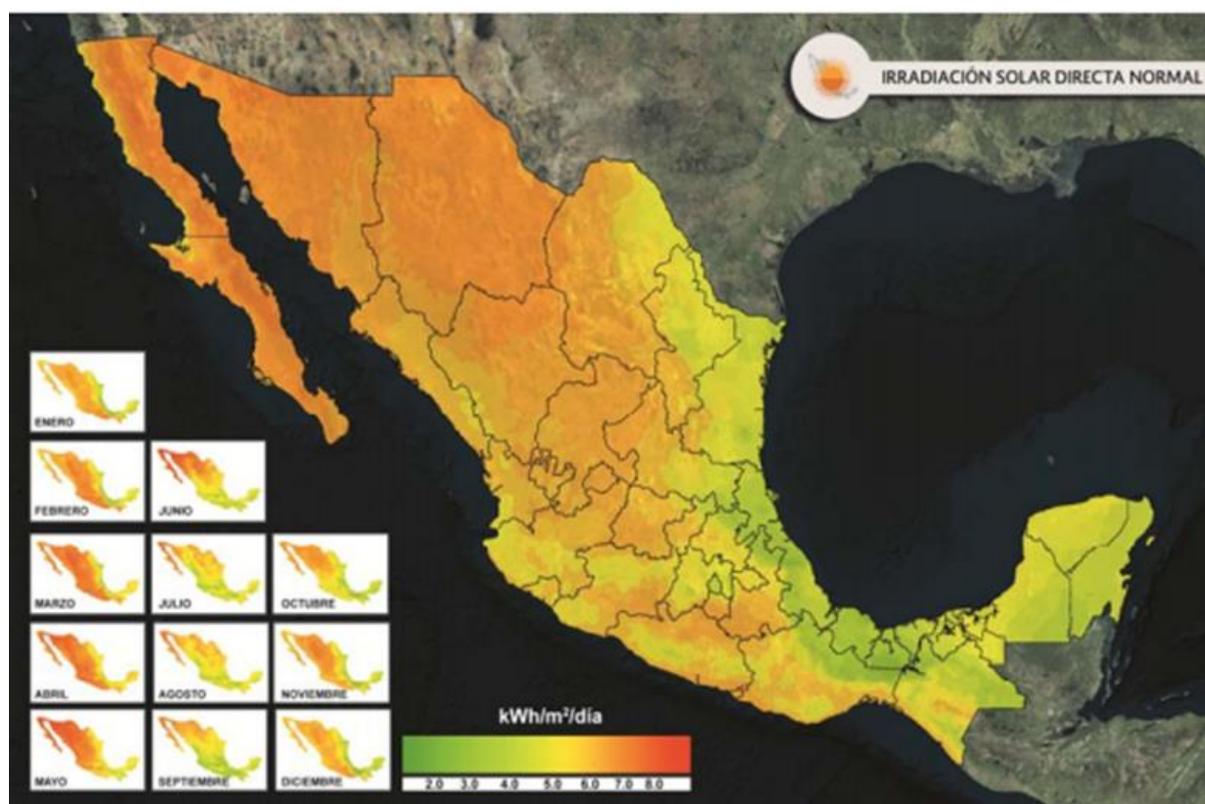
Harikrishnan et al. menciona que “Los semiconductores de banda ancha, como ZnO,<sup>[14,15]</sup> TiO<sub>2</sub><sup>[16,17]</sup> especialmente en sus formas nanoestructuradas<sup>[18,19]</sup> reciben una atención significativa debido a sus propiedades optoelectrónicas con un inmenso potencial de uso en detección óptica, captación de luz, dispositivos de memoria y otros dispositivos fotovoltaicos.<sup>[18-22]</sup> De acuerdo a la eficiencia de los dispositivos de estos semiconductores se adaptan y ajustan mejor como componentes de unión Schottky ó *p-n* enfocándose en el estudio de la optoelectrónica de la unión, <sup>[20 22]</sup> Además, se ha demostrado que los nanocompuestos fabricados al encapsular sus formas nanoestructuradas en materiales adecuados ofrecen una mayor flexibilidad.” <sup>[93]</sup>

Por otro lado, la reducción de las reservas de los combustibles fósiles (particularmente de petróleo), a nivel mundial, muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables (tales como la eólica, la solar y la hidroeléctrica). En el caso de la energía solar, que a pesar de que estará aún por detrás de otras fuentes de energía renovables en el año 2020, en términos de uso, será una tecnología líder hacia el año 2050, e incrementará su producción hasta convertirse en una de las principales fuentes de energía del mundo para final de este siglo.<sup>[23]</sup>

De acuerdo a la secretaria de energía (SENER) en el documento “Prospectiva de Energías Renovables 2016-2030” <sup>[23a]</sup> para el año 2030, en México la capacidad instalada para la generación de electricidad a partir de energías renovables

incrementará en 24,296.5 MW, de los cuales, se estima que la fuente solar tendrá la mayor participación con 16% de dicha capacidad. Sin embargo aún con estas proyecciones que podrían ser prometedoras, es preocupante el desempeño de México en el desarrollo de energías renovables, comparado con el promedio mundial, ya que presenta un notable rezago, incluso frente a América Latina. Mientras en América Latina más del 50% de la energía eléctrica proviene de fuentes renovables, en México sólo es el 22%, lo cual es muy bajo sobre todo si consideramos las grandes ventajas geográficas, la abundancia de recursos y las condiciones climáticas favorables con las que cuenta el país.<sup>[23]</sup>

México se localiza geográficamente entre los 14° y 33° de latitud septentrional, situación que resulta ideal para el aprovechamiento de la energía solar (**Figura 1.1**), ya que la irradiación global media diaria en el territorio nacional es alrededor de 5.5 kWh/m<sup>2</sup>, lo que puede traducirse en la producción de hasta 250kWh/m<sup>2</sup> por año.



**Figura 1.1** Potencial de Recurso Solar

Actualmente en el mercado se comercializan dos grupos principales de tecnología de celdas solares, el primer grupo corresponde a las celdas de silicio mono- y policristalino y el segundo a celdas de película delgada de materiales inorgánicos.

Las celdas solares con base en silicio cristalino y policristalino son las más desarrolladas, y a pesar de la preocupación por el suministro de silicio en el futuro, la actual disponibilidad de silicio en la industria de circuitos integrados también ha contribuido al éxito de estas celdas. <sup>[24a]</sup> La eficiencia de conversión de dichas celdas, hasta el momento, es entre 20 y 25% en las celdas de silicio policristalino y monocristalino, respectivamente. <sup>[24b]</sup> Para alcanzar estas eficiencias se requiere de silicio de alta pureza, generalmente caro y lento de producir, lo que representa casi el 50% del costo total del módulo solar completo, por esta razón se están desarrollando tecnologías que utilicen menor cantidad de material. <sup>[24a]</sup>

Las celdas solares de película delgada inorgánica son la base de todas las celdas solares comerciales que no se basan en silicio cristalino, la tecnología consiste en depositar películas delgadas de semiconductores sobre un sustrato soporte. Según Mondéjar-Martínez J. “Los materiales más utilizados para dicho fin son silicio amorfo ( $\alpha$ -Si), Cu (InGa), Se<sub>2</sub> (CIGS: Cobre-indio-galio-selenio) y CdTe con altas eficiencias 10.1%, 19.4% y 16.7% respectivamente.” <sup>[24]</sup>

La producción de este tipo de celdas crece rápidamente; sin embargo, aún presenta barreras por superar. Como por ejemplo los altos costos de inversión para el silicio amorfo, la toxicidad del Cd en celdas de CdTe e incluso la cantidad limitada de las reservas de indio para celdas CIGS. <sup>[24b, 25]</sup>

Con base a lo anterior, se eligió como polímero base para nuestro estudio la polisulfona que es un polímero de fácil procesabilidad, flexible, con baja toxicidad y de bajo costo. Se previó que la modificación química de la estructura, mediante la inserción de grupos sulfonato, mejora las propiedades eléctricas del polímero haciéndolo un candidato adecuado para usarse en celdas solares de capa delgada. Al mismo tiempo se formaron y estudiaron compositos de este polímero con ZnO funcionalizado para evaluar el cambio en sus propiedades eléctricas.

La estructura química de la polisulfona, debido a la presencia de grupos sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ), y a los pares de electrones desapareados del oxígeno sobre su cadena principal, aunado al íntimo contacto intracadena, debido a la rigidez de éstas, son las razones por las cuales se seleccionó para su estudio.

# ANTECEDENTES

## 2.1. Celdas Solares con Perovskita

En 2012 se inició el desarrollo de las celdas solares con perovskita  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  de estado sólido por Kim et al. [26] desde entonces el avance en este tipo de celdas se ha incrementado alcanzando una eficiencia máxima certificada de 24.2%. [27-29]

El rendimiento excepcional de las perovskitas como materiales recolectores de luz para celdas solares se atribuye a las excelentes propiedades del material, como son el intervalo de banda prohibida (band gap), el alto coeficiente de absorción, la longitud de difusión de los portadores de carga y la baja energía de enlace del excitón. Por ello, la celda con base en material tipo perovskita se considera el candidato más prometedor para la próxima generación de tecnología con alta eficiencia de bajo costo, compatible con procesamientos a baja temperatura, sustratos flexibles y procesos de fabricación de gran área (módulos). [30-34]

Las celdas solares con mayor eficiencia son de perovskitas con estructura tridimensional (3D)  $\text{ABX}_3$  comúnmente compuestas por un catión monovalente orgánico/inorgánico, donde A = (metilamonio [MA],  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ; formamidinio [FA],  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ;  $\text{Cs}^+$ ;  $\text{Rb}^+$ ), un catión metálico divalente, B = ( $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Sn}^{2+}$ ) y un anión haluro  $\text{X}_3 = (\text{I}^- ; \text{Br}^- ; \text{Cl}^-)$ .

En la **Figura 2.1** se muestran las mejores eficiencias de celdas solares de perovskitas mixtas, certificadas por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés), tienen como ventajas mayor rendimiento, mayor estabilidad, mejor transporte de cargas y la facilidad para la sintonización con los niveles de energía además de presentar histéresis menos pronunciadas.

Saliba et al. 2016 [35] y Matsui et al. 2017 [36] (trabajo de seguimiento del mismo grupo) informaron sobre el primer sistema triple catión ( $\text{Cs/FA/MA}$ )  $\text{Pb}(\text{I/Br})$  que generaba un eficiencia certificada de 21.1%. La estabilidad de estos dispositivos se probó en una atmósfera de nitrógeno, a temperatura ambiente, con iluminación constante y

seguimiento de potencia máxima durante 250 h. Las eficiencias del dispositivo de perovskita de triple catión con estructura FTO/c-TiO<sub>2</sub>/m-TiO<sub>2</sub>/Cs<sub>0.5</sub>(FA<sub>0.83</sub>MA<sub>0.17</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(I<sub>0.83</sub>Br<sub>0.17</sub>)<sub>3</sub>/ spiro-MeOTAD/Au decayó de ~20% a ~18% en pocas horas que los autores designan como Régimen I [36] y luego se mantuvo estable durante al menos 250 h.

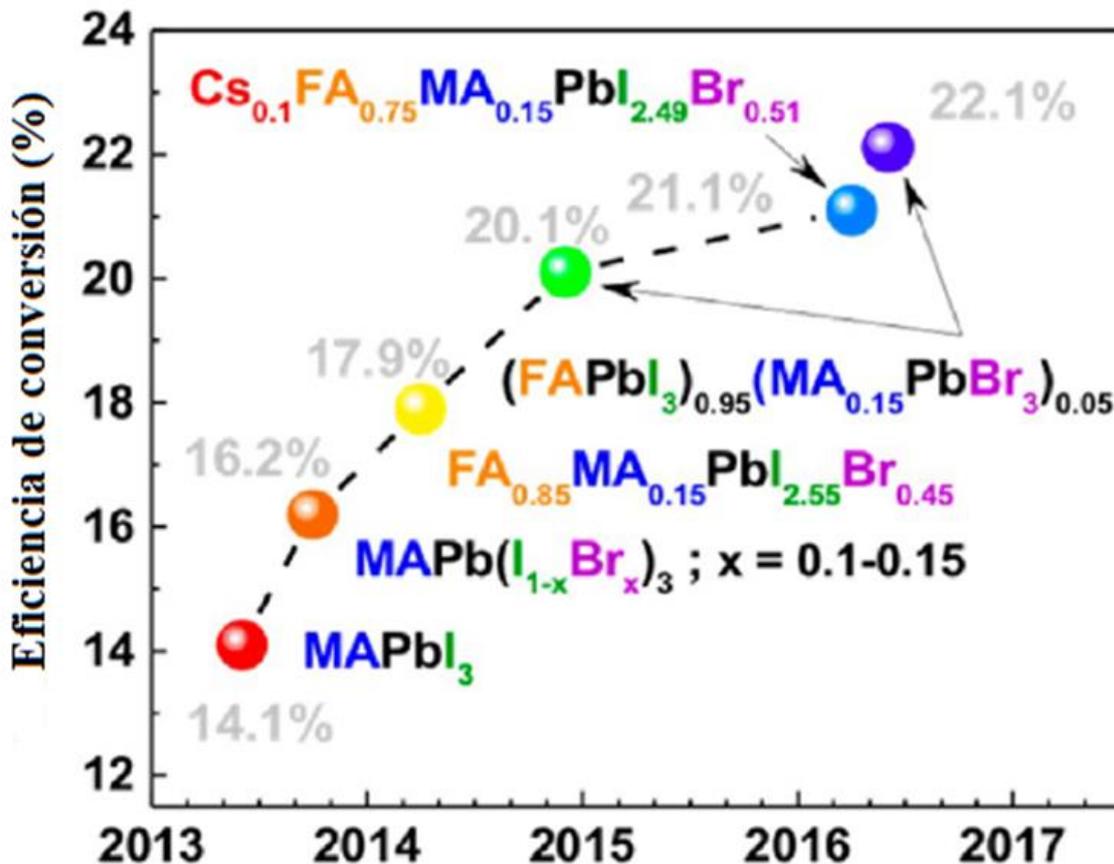
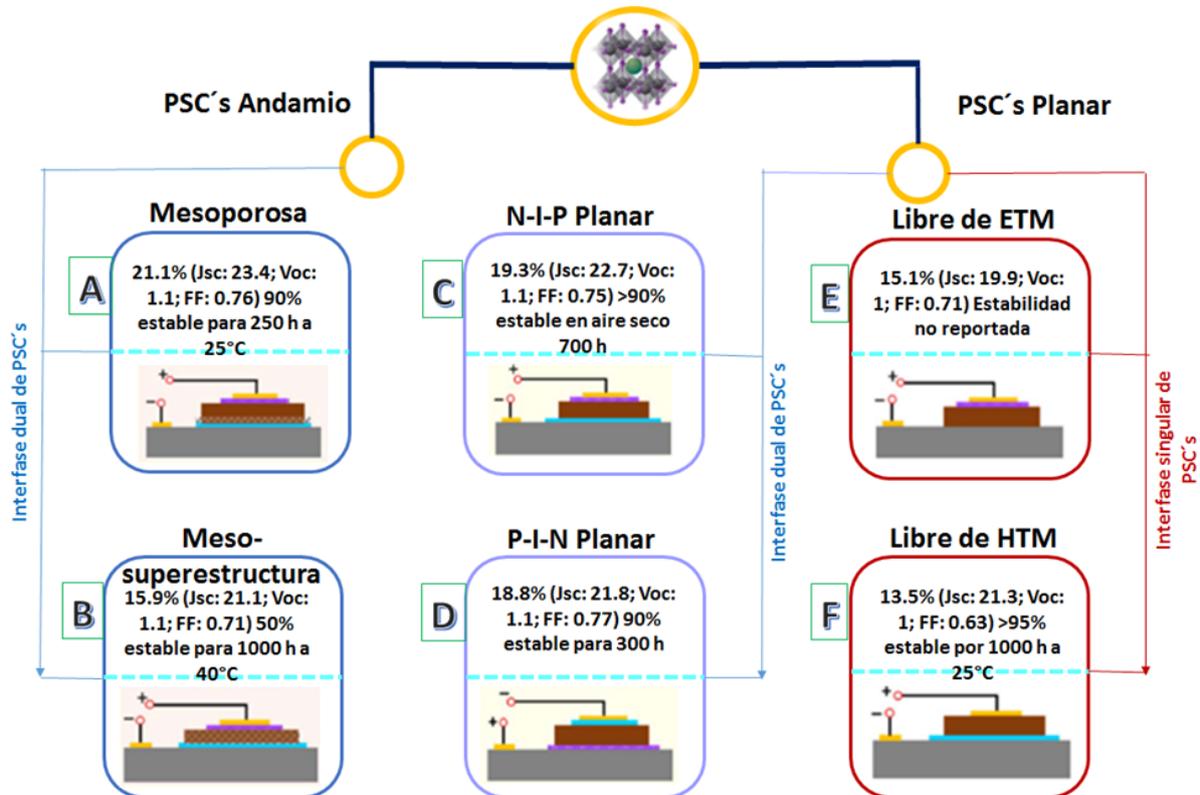


Figura 2.1. Eficiencias de conversión de celdas solares de perovskita de investigación certificadas por NREL. (Tomado de L.K. Ono et al., 2017) [28]

### 2.1.1. Estructura de una celda solar perovskita

En un dispositivo típico de celda solar perovskita (PSC) todas las capas son depositadas sobre un sustrato conductor (TOC) que recoge las cargas (huecos o electrones). El material activo, una película delgada de perovskita (~300nm), se coloca entre una capa de material transportador de electrones (ETM) y un material transportador de huecos (HTM). Las PSC se clasifican como dispositivos *n-i-p*

(convencional) ó *p-i-n* (invertida) dependiendo de sí la ETM o el HTM se depositan sobre el TCO. (Figura 2.2)



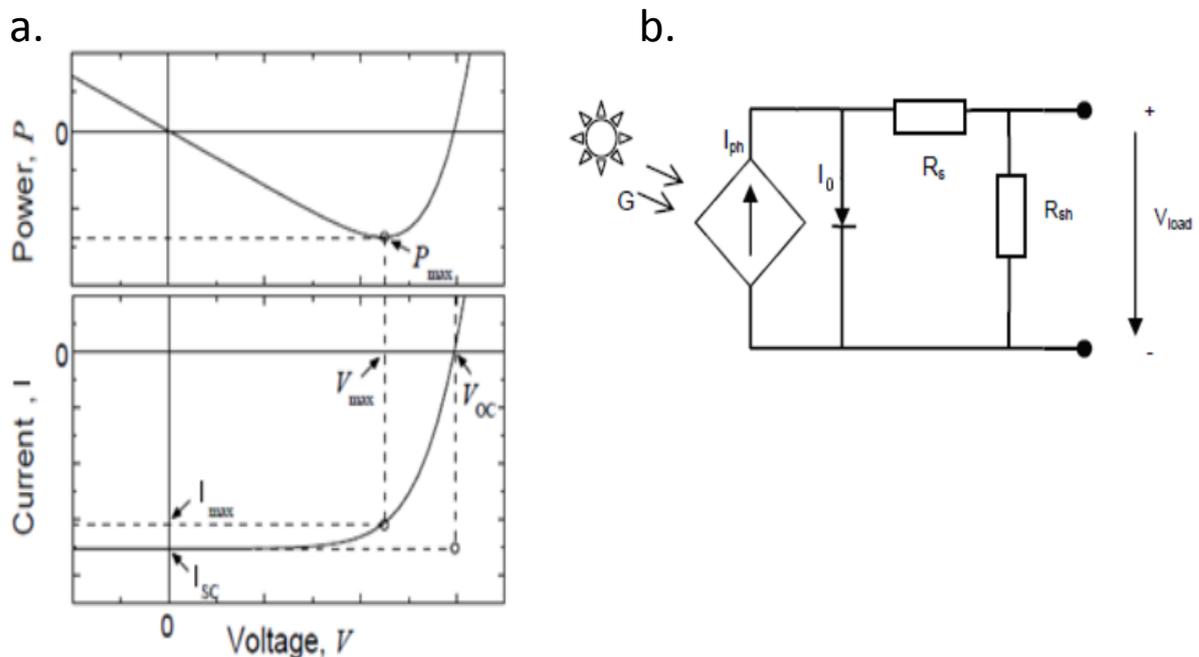
**Figura 2.2.** Diseños comunes de celdas solares tipo perovskitas. (Modificado de Bakr. et al. 2017). [37]

De acuerdo al esquema de Bakr y colaboradores “La configuración *n-i-p* se puede dividir en (A) PSC mesoporosa, que como ETM usa un óxido metálico semiconductor (~200-600 nm espesor) con una capa adicional compacta tipo *n*, [26] (B) PSC meso-superestructurados que usa un andamio aislante ( $Al_2O_3$  o  $ZrO_2$ ) que no participa en la recolección de carga [38] (C) y (D) PSC de configuración plana que no tienen una capa mesoporosa pero se usa un andamio aislante (<50 nm) [39], (E) PSC sin ETM donde la perovskita se deposita directamente sobre el electrodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) [40] y (F) PSC sin HTM. En las configuraciones (A) y (B) el ETM participa como recolector de carga negativas, mientras en la configuración (C) y (D) la perovskita funciona como absorbente y como único transportador de electrones. Alternativamente en los dispositivos *p-i-n*, los huecos se recolectan en el TCO y los electrones en el metal de contacto. Esta configuración también podría ser mesoporosa (E) o plana (F) dependiendo si la capa de tipo *p* es mesoporosa o compacta solamente. [41]”

## 2.2. Parámetros de rendimiento en una celda solar

La **Figura 2.3a** representa el diagrama I-V para una celda solar ideal, en la región de generación de energía. La potencia es el producto del voltaje y la corriente, también se representó frente al voltaje, y la potencia negativa indica la generación de energía para esta elección del signo de los ejes.

Existen varios parámetros que afectan la respuesta de una celda, la resistencia en serie ( $R_s$ ), las fugas de corriente superficiales (resistencia en paralelo,  $R_{sh}$ ) o los efectos de recombinación que se dan por no tener un diodo ideal (Factor de idealidad,  $n$ ). En la **Figura 2.3b** se muestra un circuito equivalente tomando en cuenta estos parámetros. La resistencia en serie que corresponde a la resistencia producida en los contactos metálicos con el semiconductor y la resistencia producida entre las capas semiconductoras, es el parámetro más crítico. Para una misma fotocorriente, el voltaje disminuye conforme aumenta  $R_s$ .



**Figura 2.3. a.** Potencia y corriente en función del voltaje para una celda solar junto con los parámetros importantes. **b.** Circuito equivalente de una celda fotovoltaica. <sup>[42]</sup>

Los parámetros de rendimiento más discutidos que se pueden encontrar a partir de la curva de un dispositivo a una fuente de iluminación conocidas son el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ), factor de forma (FF), y la eficiencia de conversión de energía ( $\eta$ ).

### 2.2.1. Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ )

El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es la diferencia de voltaje entre los electrodos que se tiene cuando la corriente producida por la celda es cero. El  $V_{oc}$  marca el límite para el voltaje en la que la potencia puede ser producida, ya que la potencia es el producto de la corriente y el voltaje, cuando  $I=0$  no hay potencia realmente producida. El  $V_{oc}$  también puede ser pensado como el punto en el que la generación de fotocorriente y procesos de recombinación y otras pérdidas se compensan entre sí.

### 2.2.2. Corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ )

Análogo al  $V_{oc}$  la corriente de cortocircuito  $I_{sc}$  es la corriente cuando el voltaje es cero, son las mismas condiciones que si los dos electrodos de la celda estuvieran en cortocircuito. Al tener un  $V=0$  no hay potencia generada en este punto. Cuando se empieza a tener una diferencia de voltaje entre los dos electrodos se inicia la producción de electricidad partiendo de la  $I_{sc}$ . La magnitud es lo más importante de la  $I_{sc}$  por ello aunque técnicamente sea un número negativo, siempre se reporta como un número positivo.

Los principales factores de los que depende la corriente de cortocircuito son:

- **El área de la celda solar.** Para eliminar la dependencia del área de la celda solar, es más común utilizar la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$  en mA / cm<sup>2</sup>) en lugar de la corriente de cortocircuito;
- **El número de fotones** (es decir, el poder de la fuente de luz incidente). La  $I_{sc}$  de una celda solar depende directamente de la intensidad de la luz,
- **El espectro de la luz incidente.** Para la mayoría de las mediciones de celdas solares, el espectro está estandarizado al espectro AM1.5;
- **Las propiedades ópticas** (absorción y reflexión) de la celda solar y
- **La probabilidad de recolección de la celda solar**, que depende principalmente de la pasivación de la superficie y la vida útil del portador minoritario en la base.

Las celdas solares de silicio bajo un espectro AM1.5 tienen una densidad de corriente máxima posible de 46 mA/cm<sup>2</sup>. Los equipos de laboratorio han medido densidades

de corriente de cortocircuito de más de 42 mA/cm<sup>2</sup>, y las celdas solares comerciales tienen densidades de corrientes de cortocircuito entre 28 mA/cm<sup>2</sup> y 35 mA/cm<sup>2</sup>.

### 2.2.3. Factor de forma o llenado (FF)

La potencia máxima  $P_{max}$  resulta del producto entre la tensión  $V_{max}$  y la corriente  $I_{max}$  donde el producto de  $I$  y  $V$  está en un mínimo (o máximo en valor absoluto), como se muestra en la **Figura 2.3a**. Por las pérdidas de resistencia y de recombinación,  $|I_{max}|$  y  $V_{max}$  son siempre menores que  $|I_{sc}|$  y  $V_{oc}$ , respectivamente. El factor de forma, también llamado de llenado, FF describe estas diferencias y se define como:

$$FF = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad [2.2]$$

Este parámetro indica que tan cerca  $I_{max}$  y  $V_{max}$  llegan a los límites de la producción de energía de la  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$ , es decir, describe la "cuadratura" de la curva I-V. Cuando los dispositivos presentan una alta  $|I_{sc}|$  y  $V_{oc}$ , pero un valor numérico FF bajo se debe mejorar la calidad del dispositivo. Por otro lado si esta disminución es paulatina con el paso del tiempo, podrían ser resultado de una morfología no estable, o a que se tiene una incorporación de oxígeno y/o vapor de agua entre las capas de la celda solar.<sup>[43]</sup>

### 2.2.4. Eficiencia de conversión de potencia

El parámetro más importante en una celda solar es la eficiencia de conversión de potencia ( $\eta$ ) (PCE) y se define como el porcentaje de la irradiación incidente  $P_{in}$  (potencia de la luz por unidad de área) que se convierte en potencia de salida. El punto de trabajo en el que la celda solar se sitúa durante su funcionamiento estará en algún punto de la curva I-V que depende de la carga <sup>[44]</sup> a la que se conecte la celda, por ello la potencia de salida depende de la carga. La potencia de salida máxima se utiliza para el cálculo de la eficiencia. En forma de ecuación, la eficiencia se define como:

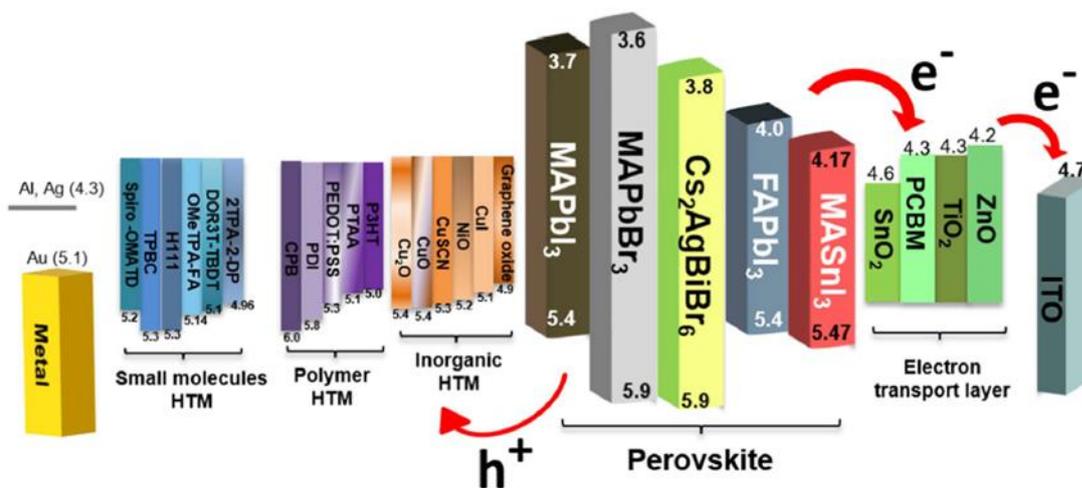
$$PCE = \eta = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}} \quad [2.3]$$

Para tener una comparación válida internacionalmente, se usa un espectro incidente estándar de AM1.5G con una intensidad de 1000W/m<sup>2</sup> (100mW/cm<sup>2</sup>) mientras la celda está a una temperatura de 25°C.

La eficiencia de conversión de potencia es importante, ya que determina la eficiencia en la generación energética de una celda solar por unidad de área.

### 2.3. Materiales transportadores de cargas en PSC

En un arreglo convencional de PSC se tiene la perovskita intercalada entre el ETM y la capa de HTM y en los extremos un electrodo de óxido transparente conductor como el ITO o el FTO y un electrodo de metal. Generalmente, la capa transportadora de cargas desempeña múltiples papeles, adicionando una capa con el nivel de energía apropiada para recoger un solo tipo de portadores de carga (electrones o huecos), lo que es un paso vital en la eficiencia de las celdas solares. En esta sección, se mencionan algunos avances y esfuerzos recientes relacionados con estos materiales y sus optimizaciones relevantes. En la **Figura 2.4** se muestra el diagrama de nivel de energía de los componentes utilizados en las PSC, de los materiales transportadores de cargas y las perovskitas más comunes, a partir del hecho por Bakr et al., 2017.<sup>[28]</sup>



**Figura 2.4** Niveles de energía de los HTM comunes y su alineación con los absorbentes más comunes de perovskita (Modificado de Bakr. et al. 2017) <sup>[28]</sup>

#### 2.3.1. Materiales transportadores de electrones (ETM)

El TiO<sub>2</sub> es un el ETM utilizado con mayor frecuencia en PSC, ya que presentan rápidas inyecciones de electrones de la perovskita al TiO<sub>2</sub>; sin embargo las tasas de recombinación electrónica son también muy altas, debido a la baja movilidad y transporte de electrones. <sup>[45]</sup> Una alternativa para obtener mejores eficiencias es el ZnO, ya que presenta mejor movilidad de electrones (movilidad masiva: 205-300

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) que el  $\text{TiO}_2$ ,<sup>[46]</sup> lo que lo convierte en un candidato ideal para un contacto selectivo de electrones. Utilizando nanobarras y nanopartículas de  $\text{ZnO}$  como ETM en PSC se han alcanzado eficiencias de 11.13%<sup>[47]</sup> y 15.7%<sup>[48]</sup> respectivamente.

Además de utilizarse en celdas solares orgánicas, el fullereno ( $\text{C}_{60}$ ) y sus derivados se han probado como ETM en PSC de configuración invertida. El  $\text{C}_{60}$  y sus derivados con diferentes niveles de energía y movilidad de electrones, como  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  y el  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ , son candidatos ideales como materiales eficientes en la extracción de electrones debido a su baja temperatura de fabricación, adecuada alineación de los niveles de energía y una movilidad conveniente de electrones.<sup>[49-51]</sup> Jeng y colaboradores<sup>[51]</sup> utilizaron varios derivados de fullereno como ETM en una PSC plana invertida con la mayor eficiencia alcanzada de 3.9%, en 2013. Aunque la eficiencia fue relativamente baja, se logró una mejora adicional optimizando los ETM de fullereno, modificando la morfología de la capa de perovskita e introduciendo varias capas de amortiguamiento o capas intermedias en la interfaz de fullereno/electrodo se mejoró simultáneamente la extracción de carga y se ajustó la función de trabajo (WF) de los electrodos. Además, los semiconductores orgánicos como las películas de  $\text{C}_{60}$ , fabricadas por un método de solución y procesados al vacío también se usan en PSC planas convencionales.<sup>[52-53]</sup> El dispositivo que usa capas selectivas de electrones  $\text{C}_{60}$  mostró un fenómeno de histéresis mejorado, que podría resultar en la mejora de la extracción de electrones de la perovskita fotoexcitada al  $\text{C}_{60}$ .<sup>[54]</sup>

La batocuproína (BCP) se ha utilizado ampliamente como una capa de bloqueo del transporte de huecos en dispositivos fotovoltaicos orgánicos, y una doble capa  $\text{C}_{60}/\text{BCP}$  evaporada térmicamente podría modificar el contacto del cátodo y ayudar a lograr PSC eficientes.<sup>[55]</sup> Se adopta una nueva estructura de doble capa de fullereno, que tiene un mejor efecto de pasivación en las trampas de perovskita. Este método permitió que el dispositivo con capas dobles de fullereno  $\text{C}_{60}/\text{BCP}$  alcanzara un PCE de 12.2%.<sup>[56]</sup> Como se puede leer, existen diferentes enfoques y alternativas, todas ellas conducen a mejorar el desempeño de materiales para celdas de perovskitas.

### 2.3.2. Materiales transportadores de huecos (HTM)

Los transportadores de huecos se dividen en tres categorías principales, inorgánicos, poliméricos y de moléculas orgánicas pequeñas. Los HTM inorgánicos como el  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuSCN}$  y  $\text{NiO}$  usados en PSC a pesar de su alta movilidad, tienen la desventaja de

que el disolvente utilizado para su deposición puede disolver parcialmente la perovskita comprometiendo la estabilidad del dispositivo. [57]

Por su parte, los materiales poliméricos tienen los inconvenientes del proceso de purificación complejo, baja solubilidad, caracterización complicada con peso molecular indefinido y una pobre infiltración en el material nanoestructurado, una lista que ha llevado al aumento en los esfuerzos para diseñar pequeñas moléculas orgánicas como HTM.

Los HTM sirven para varios propósitos en las PSC: (i) es una barrera energética entre el ánodo y la capa de perovskita que bloquea la transferencia de electrones al ánodo<sup>[37]</sup>, (ii) mejora la eficiencia del transporte de huecos<sup>[58]</sup>, (iii) influye en el Voc al determinar la división de los niveles de energía de Fermi de la perovskita<sup>[59]</sup> y (iv) evitan la degradación en la interfaz metal perovskita. Además, se ha demostrado que mejora la cobertura de la superficie en comparación con la capa de perovskitas sola<sup>[60]</sup> y por consiguiente, suprime la recombinación, lo que conduce a un mejor rendimiento. Por ejemplo, el NiOx como capa de HTM inorgánica en una PSC invertida no solo mostró un PCE mayor al 16<sup>[63]</sup> %, sino también un rendimiento estable de 90% durante más de 60 días de almacenamiento en aire. [61]

Para los compuestos orgánicos, el clásico HTM con base en moléculas pequeñas, es el Spiro-OMeTAD aunque recientemente se han encontrado rendimientos similares con otras moléculas pequeñas, los HTM de polímeros están siendo explotados paulatinamente en las PSC. Para esto, la mayoría de los polímeros clásicos estudiados en celdas solares orgánicas se utilizaron primero para verificar su idoneidad en PSC. El PTAA<sup>[62]</sup> (poli- [bis (4-fenil) (2, 4,6-trimetilfenil) amina], fue el primer polímero que se probó en PSC y tiene el récord de PCE más alto reportado por cualquier HTM polimérico. [63]

El PTAA parcialmente infiltrado que forma una estructura en zigzag en los PSC mesoscópicos dio un PCE muy competitivo de 12.0%. Después de la optimización, y con la llegada de nuevas perovskitas mixtas, se han conseguido PCE de más del 20%. [63] El P3HT (poli (3-hexiltiofeno-2,5-diilo), y el PEDOT: PSS (poli (3,4 etilendioxitiofeno): sulfonato de poliestireno, se probaron exhaustivamente; sin embargo, los resultados iniciales no fueron satisfactorios. El primer PCE reportado fue

inferior al 1%, por Hodes, 2013. [64] No obstante, con el uso de MAPbBr<sub>3</sub>/P3HT se mejoró hasta alcanzar una eficiencia de 13%, lo que demostró la eficiencia del P3HT. [65]

A menudo se requiere dopaje, pero es una compensación en términos de estabilidad estructural de las PSC. El dopaje en ocasiones incrementa la movilidad de los huecos y un nivel de energía HOMO adecuado, lo que puede mejorar el rendimiento. La movilidad de huecos adecuada para una extracción eficiente en PSC se encuentra en el intervalo de  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. [66]

En términos generales se afirma que el nivel de energía HOMO debería ser menor que la banda de valencia de la perovskita para impulsar la captura del hueco. Sin embargo, este concepto es demasiado simplista ya que confunde energía y energía libre. Lo que realmente determina la fuerza impulsora es la diferencia entre el nivel de Fermi del conductor del hueco y el de los huecos en la perovskita bajo iluminación. Para mantener un  $V_{oc}$  alto, la velocidad de recombinación del portador de carga no debe mejorarse transfiriendo el hueco desde la perovskita al HTM. Esta aseveración está respaldada por la observación de que diferentes HTM con un nivel energético bien alineado (niveles HOMO) muestran diferentes valores de  $V_{oc}$ . [67] Por otro lado, se ha observado que los dipolos de la superficie y las interacciones químicas en la interfaz entre el HTM y las perovskitas minimizan las pérdida de recombinación y asegurar la fuerza motriz requerida para la inyección de huecos.

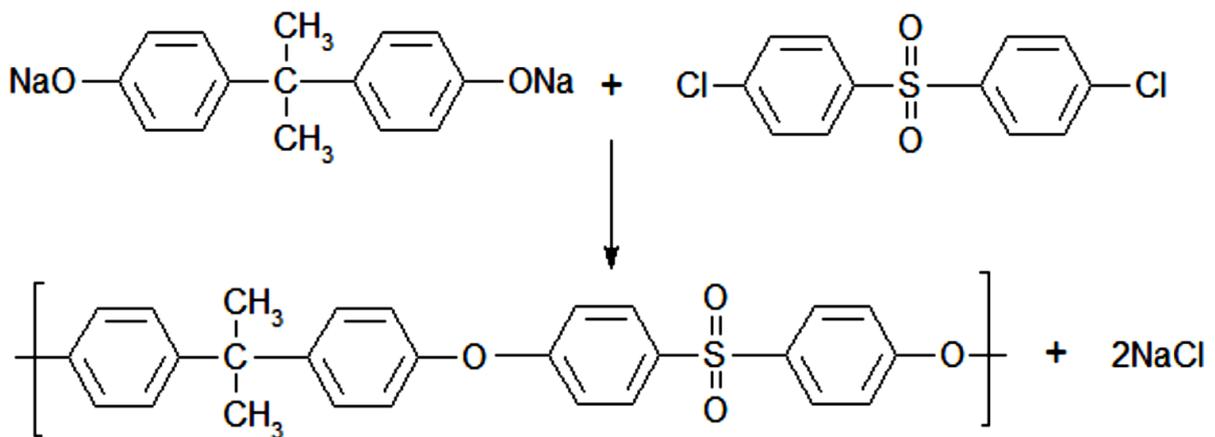
Para el caso de los polímeros, en términos de estabilidad estructural, la temperatura de transición vítrea de un HTM debería ser mayor a 120°C para evitar cambios en la estructura por la temperatura del dispositivo bajo exposición continua a la luz solar. La transparencia óptica en la región visible es deseable pero no necesaria, un HTM de banda baja puede aumentar adicionalmente la absorción de luz en la parte roja del espectro, donde la absorción de perovskitas es pequeña. Sin embargo, para aplicaciones de celdas en tándem, es obligatorio el uso de un conductor de huecos que sea transparente en el IR visible y cercano. [66]

De acuerdo a lo descrito por Calió et al., 2016, una capa de HTM sin huecos evitará el contacto directo de la perovskita con el electrodo metálico y cualquier ruta diferente a la deseada. Esto se puede superar mediante el uso de una capa HTM más gruesa,

pero incrementa la resistencia. Por lo tanto, una capa HTM más gruesa debería tener suficiente conductividad para minimizar la resistencia; de lo contrario disminuirá el FF.

## 2.4. Polisulfona

Las polisulfonas son termoplásticos amorfos con una alta estabilidad dimensional y transparentes. La polisulfona es una resina comercializada desde 1965 por la empresa Unión Carbide Corporation, se sintetiza a partir del 2,2-bis (4-hidroxifenol) propano y la 4,4'-diclorodifenil sulfona (**Figura 2.5**). Esta reacción de polimerización se lleva a cabo en un disolvente polar aprótico <sup>[68]</sup> como la dimetilformamida (DMF).



**Figura 2.5** Síntesis de la polisulfona Udel a partir de los monómeros

La característica principal de esta resina es la unidad difenil sulfona de la cadena hidrocarbonada. La resistencia a la oxidación viene dada por esta unidad, donde el azufre está en un alto estado de oxidación (6+) y, toda la unidad difenil sulfona se encuentra en un estado resistente a la oxidación. Gracias a la fortaleza de los enlaces químicos de este grupo, se tiene estabilidad térmica del polímero y al tener un alto grado de resonancia por los grupos aromáticos, se tiene una configuración espacial rígida incluso a elevadas temperaturas. <sup>[69]</sup>

Otro grupo importante que le confiere cierta flexibilidad es el grupo éter. El enlace tipo éter, disminuye la temperatura de fusión, por lo que se facilita el procesamiento a bajas temperaturas. <sup>[68]</sup> Por su alta estabilidad térmica, su alta resistencia química, sus propiedades mecánicas y su alta resistencia frente a la oxidación, además de su bajo costo, la polisulfona resulta atractiva para evaluarse como polímero semiconductor en dispositivos fotovoltaicos y en especial como material transportador de huecos.

### 2.4.1. Reacción de sulfonación

La reacción de sulfonación de la polisulfona y las propiedades que adquiere han sido estudiadas en diversos trabajos. Matsumoto et al.,<sup>[70]</sup> propusieron la sulfonación mediante un complejo formado por anhídrido sulfúrico y trietil fosfato. Lixon Buquet et al.,<sup>[71]</sup> realizó la sulfonación con ácido clorosulfónico diluido en 1,2-dicloroetano. Guhathakurta et al.,<sup>[72]</sup> hizo una comparación entre los dos agentes sulfonantes más utilizados, el ácido clorosulfónico (ClSO<sub>3</sub>H) y el clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS).

Genova-Dimitrova et al.,<sup>[73]</sup> presentó las desventajas de la utilización del ClSO<sub>3</sub>H como agente sulfonante, básicamente modifica la hidrofília del polímero, precipita rápidamente en el disolvente utilizado y la reacción se produce de manera heterogénea. Las propiedades mecánicas se ven afectadas si no se elimina el HCl, porque provoca cortes en la cadena del polímero. Por otro lado, la sulfonación con TMSCS forma un éster, el cual permanece soluble en el disolvente de reacción. El éster formado es menos agresivo y no produce cortes en la cadena cuando la reacción se lleva a cabo bajo atmósfera inerte.<sup>[74]</sup>

Es importante resaltar que la sulfonación, inserción del grupo sulfónico, ocurre en los grupos aromáticos de la polisulfona, mediante una adición electrofílica. Lo anterior sucede gracias a la estructura química de dichas unidades que generan una nube electrónica en su estructura aromática, y por tanto facilitando la inserción del grupo polar sulfónico, generando un material que se puede considerar como ionómero.

Ahora bien, se ha reportado<sup>[75]</sup> que de la Unidad Repetitiva Constitutiva (URC) de la polisulfona, solo 2 anillos aromáticos se pueden sulfonar, y ello depende de la presencia y tipo de grupos dentro de los anillos aromáticos, o cercanos a éstos. En este caso, la presencia del SO<sub>2</sub>, que actúa como un grupo electroatrayente, favorece que la sulfonación se lleve a cabo en el anillo aromático del grupo éter, y dentro de éste particularmente en la posición orto debido a la presencia del oxígeno, como se muestra en la **Figura 2.6**.

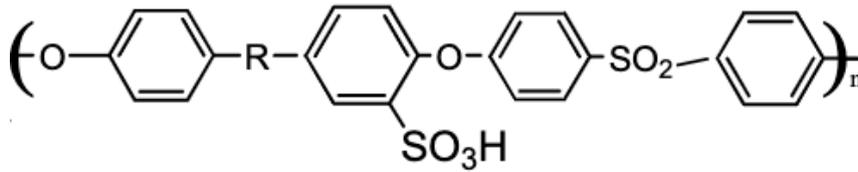


Figura 2.6. Estructura de la polisulfona sulfonada.

## 2.5. Óxido de Zinc

El ZnO es un compuesto inorgánico estable, fácil de preparar y no tóxico. Es insoluble en agua, pero soluble en ácidos y bases diluidos. Su punto de ebullición es alto, de 1975°C, temperatura a la cual se descompone. Es un semiconductor formado por los elementos del grupo 12 ( $^{30}\text{Zn}$ ) y el grupo 16 ( $^{8}\text{O}$ ), el enlace ZnO en su red cristalina involucra una hibridación  $sp^3$  de los estados electrónicos, lo que con lleva a cuatro orbitales equivalentes, dando una geometría tetraédrica lo que le confiere su baja simetría. El ZnO existe en dos formas cristalinas: wurtzita y blenda de zinc, siendo la forma cristalina wurtzita la más estable en condiciones ambientales.

El ZnO en su forma de wurtzita tiene una estructura hexagonal, como se aprecia en la **Figura 2.7** cuyos parámetros de red son  $a= 0.32475\text{-}0.32501$  y  $c=0.520642\text{-}0.52075$  nm.<sup>[76]</sup> Los intervalos en las constantes de red probablemente sean causados por la presencia de defectos puntuales, como antisitios de zinc, vacantes de oxígeno y dislocaciones.<sup>[77]</sup> Su estructura puede describirse como un número de planos que se componen por iones de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) y de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ), que se encuentran alternados en el eje c.

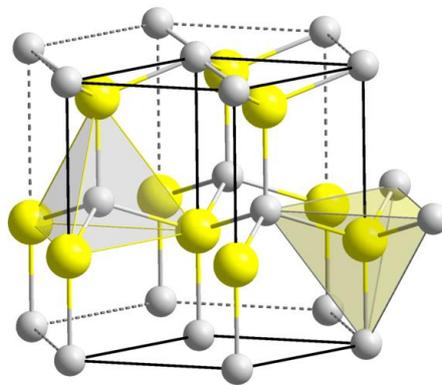


Figura 2.7 Estructura cristalina wurtzita del ZnO.

Las esferas amarillas representan al oxígeno y las esferas grises al zinc

El ZnO tiene una alta energía de enlace de excitones, 60 meV, una banda prohibida (band gap,  $E_g$ ) a temperatura ambiente de 3.37 eV y es transparente en la región visible. Posee una combinación atractiva de propiedades ópticas, piezoeléctricas, piroeléctricas, sensoriales y magnéticas, además de algunas otras propiedades relacionadas con su estructura que le confieren estabilidad térmica y química. [78]

El ZnO presenta una gran variedad de nanoestructuras que le confieren propiedades específicas para cada nanoestructura. [79] Por ejemplo los tetrápodos son nanoestructuras de longitud variable, geometría tridimensional y morfología ramificada que ha llamado la atención por sus excelentes propiedades electrónicas para el desarrollo de fotoelectrodos en dispositivos de conversión de energía, por sus ventajas en la extracción y transporte de carga. [80]

## 2.6. Compositos poliméricos de ZnO

En la evolución del campo de la electrónica orgánica, la incorporación en matrices de polímeros de nanopartículas (NP) inorgánicas o metálicas, en general, con la formación resultante de compuestos de polímeros-NP (materiales nanocompuestos híbridos) parece ser un método atractivo para la modificación de las propiedades de los polímeros que se usan comúnmente en la fabricación de dispositivos orgánicos optoelectrónicos para mejorar el rendimiento. [81] Este método combina la gran variedad de polímeros orgánicos, que son procesables en solución con las excelentes propiedades electrónicas y ópticas de las NP. Debido a sus propiedades ópticas y eléctricas únicas combinado con su baja toxicidad y abundancia relativamente grande a bajo costo, el ZnO resulta un material adecuado para su aplicación optoelectrónica.

El considerable interés en la fabricación de materiales híbridos con base en el ZnO se ha traducido en el desarrollo de nuevos detectores UV y sistemas fotovoltaicos. [82-83] Se supone que la combinación de la alta flexibilidad de los polímeros con la estabilidad estructural, química y alta funcionalidad de los materiales inorgánicos dará como resultado dispositivos electrónicos y fotónicos flexibles.

Se han investigado nanocompositos basados en ZnO con diversos polímeros para una inyección de carga eficiente, [84] protecciones contra rayos UV, [85-86] emisiones verdes mejoradas, [87] aplicaciones de luminiscencia sintonizables, [88,89] como capas activas en dispositivos orgánicos [90-92] y en forma de nanobarras, en menor grado,

para la modificación de las propiedades de la capa de ánodo del dispositivo (PEDOT:PSS).<sup>[93]</sup> En contraste, la fotorrespuesta de los nanocompositos ha permanecido en gran medida inexplorada, a pesar de las ventajas obvias, es decir, la facilidad de procesamiento e integración, escalabilidad y flexibilidad de la matriz polimérica, en comparación con las plataformas de semiconductores inorgánicos convencionales.<sup>[94]</sup>

# OBJETIVO E HIPÓTESIS

## 3.1. Objetivo General

- Obtener un polímero semiconductor y un compuesto polimérico con características eléctricas adecuadas para utilizarse como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskita.

## 3.2. Objetivos Específicos

- Obtener y caracterizar polisulfonas con diferentes grados de sulfonación usando dos agentes sulfonantes para la reacción de sulfonación.
- Comparar el efecto de los agentes sulfonantes, la temperatura de tratamiento y el espesor en las propiedades eléctricas de películas delgadas de la polisulfona sulfonada.
- Evaluar películas delgadas de polisulfona sulfonada como capa transportadora de huecos en celdas solares de perovskitas y estudiar el efecto del tratamiento con luz ultravioleta posterior a la deposición.
- Sintetizar y caracterizar las propiedades eléctricas de compuestos de polisulfona sulfonada con nanoaglomerados de ZnO funcionalizados con nanopartículas de plata (AgNPs) o con óxido de grafeno (G) denominados ZnO-X (X=Ag o G) en películas delgadas.

### 3.3. Hipótesis

- La modificación estructural de la polisulfona (PSF), con la inserción de grupos funcionales sulfonato, modificará las propiedades eléctricas debido al carácter iónico impuesto por dichos grupos funcionales, y derivado de ello a los electrones libres que estarían en resonancia en la estructura conjugada y a la conformación polimérica que permitirán la conducción electrónica, a través de la matriz y los grupos insertados.
- La sulfonación no solo cambiará las propiedades eléctricas de la polisulfona, además modificará los niveles de energía HOMO y LUMO lo que facilitará la sintonización con los niveles de energía de las capas adyacentes mejorando el transporte de huecos.
- Los tratamientos térmico y con luz ultravioleta de las películas delgadas, mejorarán el desempeño de éstas debido a la mejor interacción con la capa posterior en dispositivos fotovoltaicos, como consecuencia de una superficie menos rugosa y polarizada.
- 
- La funcionalización de nanoaglomerados de ZnO con AgNPs o grafeno por fotodeposición disminuirá el ancho de la banda prohibida del ZnO lo que modificará el nivel de Fermi facilitando el movimiento de cargas en el ZnO funcionalizados.
- El uso del polímero semiconductores tipo  $p$  (polisulfona sulfonada) con un porcentaje bajo de un compuesto tipo  $n$  con mayor conductividad mejorará el transporte de cargas manteniendo la propiedad de transportador de huecos, esto se confirmará con la mejora de la conductividad del composito.

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 4.1. Materiales

Se utilizó la polisulfona (PSF comercial, denominada como, UDEL 3500 (Solvay), que es un polímero amorfo, translúcido con un peso molecular promedio de 30,000 g/mol, estable hasta 400 °C en aire y por encima de 500 °C se descompone rápidamente.

Los reactivos utilizados para la reacción de sulfonación fueron clorosulfonato de trimetilsilano (TMSCS),  $\text{ClSO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , 99 %, Aldrich y ácido clorosulfónico ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ), 98% Msynth@plus. Como disolventes se usó el 1,2-dicloroetano (DCE, 99.8%) y N, N-dimetilformamida (DMF, 99.9%) para la reacción de sulfonación, para recuperar el polímero sulfonado se usó cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ , 98%) y clorobenceno al 98% para la formación de películas delgadas. Para las celdas solares de perovskita todos los reactivos y disolventes se usaron como se recibieron.

Los disolventes utilizados para la formación de los compositos fueron DMF, y agua desionizada para la PSFS y el PEDOT: PSS, respectivamente. Las características de los reactivos usados en la funcionalización de los nanoaglomerados del óxido de zinc con nanopartículas de plata o con grafeno se describen en la **Tabla 4.1**. La solución de AgNPs es una muestra no comercial con una concentración de plata de  $8 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  y un tamaño promedio de partícula de 7 nm. Cabe señalar que el surfactante aniónico de la composición es un secreto industrial.

**Tabla 4.1** Características de los reactivos para la funcionalización del ZnO

Reactivo	Código	Proveedor
Óxido de zinc	VP AdNano ZnO 20DW	Degussa Co.
Nanopartículas de plata estabilizadas	AntiBac-Mx.	CITD-Peñoles México
Óxido de grafeno	Láminas 12nm AO-3	Supermarket

## 4.2. Reacción de sulfonación

La sulfonación de la polisulfona (PSF-S) se realizó utilizando dos agentes sulfonantes, TMSCS y  $\text{ClSO}_3\text{H}$ . Para obtener distintos grados de sulfonación (GS) se realizaron reacciones con diferentes relaciones estequiométricas (PSF: Sulfonante) de 1:6 y 1:9.

### 4.2.1. Sulfonación con $\text{ClSO}_3\text{H}$

La reacción de sulfonación con  $\text{ClSO}_3\text{H}$  se llevó a cabo en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  siguiendo el procedimiento descrito por Guhathakurta et al. [72] En un matraz de tres bocas se disolvió la cantidad necesaria de PSF en DCE para obtener una solución al 20%p/v. A la par se prepararon soluciones de  $\text{ClSO}_3\text{H}$  en DCE, para las diferentes relaciones estequiométricas y se añadieron gota a gota a la disolución del polímero, con agitación vigorosa y en baño de hielo. Para completar la reacción se dejó en agitación durante 4 horas. La mezcla de reacción se precipitó en agua, se filtró y se lavó hasta llegar a pH neutro. La polisulfona sulfonada se dejó secar a temperatura ambiente. [95] Una vez seco el material se re-disolvió en cloroformo y se evaporó el disolvente.

### 4.2.2. Sulfonación con TMSCS

La inserción de grupos sulfónicos utilizando como agente sulfonante el TMSCS se llevó a cabo a través de la reacción de sustitución electrofílica formando el trimetilsilil éster-sulfónico como producto final siguiendo el procedimiento descrito por Guhathakurta et al. [72] La reacción se realizó en matraz de tres bocas con 1 g de PSF y 30 mL de DCE, con la adición gota a gota de TMSCS, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación durante 12 h a temperatura ambiente, transcurrido el tiempo la mezcla de reacción se precipitó con una solución de metóxido de sodio en metanol y posteriormente se filtró se lavó y se dejó secando en una estufa durante 12 h a  $80^\circ\text{C}$ . Una vez seco el material se re-disolvió en cloroformo, se filtró y evaporó el disolvente.

### 4.3. Caracterización de la polisulfona sulfonada (PSF-S)

Se confirmó la sulfonación con un análisis de infrarrojo, mediante el equipo iS10 (Nicolet) con el módulo de reflectancia atenuada total (ATR), en el intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con 64 barridos, apertura de 0.4  $\text{cm}^{-1}$  y ventana de diamante. Las muestras se colocaron en su forma sólida directamente sobre la ventana del módulo de ATR.

Para la determinación de las transiciones térmicas de las muestras, se utilizó el equipo Q-2000 de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, (TA Instruments). Los análisis se realizaron con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10°C/min con atmósfera de nitrógeno. El grado de sulfonación de los PSF-S se obtuvo mediante análisis termogravimétricos usando un TGA (TA Instruments modelo Q-500), calentando en un intervalo 50-900°C con una velocidad de 10°C/min en atmósfera de aire.

#### 4.3.1. Comportamiento eléctrico de películas delgadas

Se estudiaron las propiedades eléctricas con una unidad de fuente y medida (SMU, Source measure unit instruments Keithley) en forma de películas delgadas depositadas mediante la técnica de rotación (spin-coating), usando como disolventes cloroformo y clorobenceno. Se determinó la resistividad de las películas delgadas de PSF-S, depositadas en sustratos de vidrio, a través del método de cuatro puntas con la configuración de Van der Pauw. [96]

Para completar la caracterización eléctrica se formaron dos tipos de dispositivos. El tipo identificado como 1 consistió en colocar una película delgada de PSF-S sobre sustratos de vidrio cubiertos de fábrica con un óxido conductor transparente (TOC; por sus siglas en inglés), óxido de estaño e indio (ITO, Resistencia:  $< 10 \Omega/\square$ ) u óxido de estaño dopado con flúor (FTO Resistencia  $< 6-9 \Omega/\square$ ), usado como ánodo. Una vez depositadas las películas, se realizó su tratamiento térmico, para películas de 1  $\mu\text{m}$  de espesor como cátodo se depositó una aleación de Field's Metal (FM) [97] mientras que para películas de espesores por debajo de los 100nm se depositó una capa delgada de oro de 80nm de espesor con un evaporador de compuestos orgánicos MB-EVAP con controlador Sigma, modelo SQC-310. En el tipo 2, se agregó una capa de material tipo *n*, óxido de titanio mesoporoso ( $\text{TiO}_2$ ), entre el TOC y el polímero. Lo anterior para formar un dispositivo tipo diodo. La deposición del  $\text{TiO}_2$  se hizo con la

técnica de spray-pirólisis a una temperatura de 460°C, partiendo de una solución de Titanio (IV)-bis (acetilacetonato) diisopropóxido.

La morfología superficial, espesor y rugosidad de las películas de 1 µm de espesor se determinaron mediante el Microscopio de Fuerza Atómica AFM Jeol JSPM-5200 con un intervalo de barrido de 2 µm x 2 µm para (x, y), en modo tapping.

Para las películas <100 nm la homogeneidad de las películas se observó a través de un microscopio óptico Olympus LEXT. El espesor y la rugosidad se midieron con un perfilómetro (Veeco, modelo Dektak 150), midiendo una distancia de 2000µm.

#### **4.3.2. Obtención de niveles de energía y banda prohibida**

Se determinaron los niveles de energía HOMO y LUMO de las PSF-S utilizando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (CV), usando un potenciostato multicanal AutoLab con el software Nova 9.1. Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos usando como electrolito Tetraetilamonio tetrafluoroborato, TEAFB4 (0.1M) en soluciones saturadas de nitrógeno a temperatura ambiente. La celda contenía el sistema Ag / AgCl (NaCl 3 M) como electrodo de referencia, un sustrato de vidrio cubiertos de fábrica con una película de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como contraelectrodo y una película de la PSF-S depositada sobre FTO de 4 cm<sup>2</sup> como electrodo de trabajo.

El análisis voltamperométrico se realizó después de purgar con nitrógeno durante al menos 15 minutos, escaneando desde el potencial de corriente cero  $E_i = 0$  en dirección anódica  $E_\lambda = 3.0$  V regresando en dirección catódica al potencial inicial, con una velocidad de escaneo de 10 mV s<sup>-1</sup>. Usando otra muestra se repitió el escaneo desde el potencial de corriente cero  $E_i = 0$  en dirección catódica  $E_\lambda = -3.0$  V regresando en dirección anódica al potencial inicial.

La banda prohibida se obtuvo a través del espectro de emisión de los materiales en solución de cloroformo (0.5g/10ml) utilizando un espectrofluorímetro Quantamaster PTI con el software Felix, a una longitud de onda de excitación de 274 nm.

#### 4.4. Preparación de compositos poliméricos con ZnO-X (X: Ag, G)

La preparación de los compositos consistió en disolver los polímeros en el disolvente de elección con una concentración del 5% en peso. El ZnO se dispersó por sonicación en el disolvente de elección para adicionarse posteriormente al polímero disuelto. Una vez preparado el composito se caracterizó como película delgada depositada por spin coating en sustratos de vidrio a 3000 rpm durante 1 min. Para la PSF-S y el PEDOT: PSS se usaron como disolventes  $\text{CHCl}_3$  y agua desionizada, respectivamente.

La morfología superficial, espesor y rugosidad de las películas se obtuvieron con el Microscopio de Fuerza Atómica AFM Jeol JSPM-5200 con un intervalo de barrido de  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  para (x, y), en modo tapping. Las propiedades eléctricas se determinaron con una unidad de fuente y medida (SMU, Source measure unit instruments Keithley) en forma de películas delgadas depositadas mediante la técnica de spin-coating. Se determinó la resistividad de las películas delgadas de PSF-S depositadas en sustratos de vidrio a través del método de cuatro puntas con la configuración de Van der Pauw y se determinó la resistencia de hoja ( $R_{sh}$ ) que puede considerarse como un caso especial de la resistividad que, al tener un espesor de hoja uniforme y mucho menor a las unidades de área, se desprecia, esto representa un caso especial dando una resistencia por unidad de área, las unidades quedan en Ohm por cuadro ( $\Omega/\square$ ).

Para completar la caracterización se colocó una película delgada de los compositos sobre sustratos de vidrio cubiertos de fábrica con óxido de estaño e indio (ITO, Resistencia:  $< 10 \Omega/\square$ ) usado como ánodo, una a vez depositadas las películas, se aplicó un tratamiento térmico, y para películas de  $1 \mu\text{m}$  de espesor como cátodo se depositó una aleación de Field's Metal (FM)

Por último por espectroscopia UV-Vis, se determinó la transmitancia de las películas y por electroquímica, voltamperometría cíclica, se obtuvieron los niveles de energía HOMO y LUMO de los composito, usando un potenciostato multicanal AutoLab y el software Nova 9.1. Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos usando como electrolito Tetraetilamonio tetrafluoroborato, TEAFB4 (0.1M) en soluciones saturadas de nitrógeno a temperatura

ambiente. La celda contenía el sistema Ag / AgCl (NaCl 3 M) como electrodo de referencia, un sustrato de vidrio cubiertos de fábrica con una película de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) como contraelectrodo y una película de la PSF-S depositada sobre FTO de 4 cm<sup>2</sup> como electrodo de trabajo. El análisis voltamperométrico se realizó después de purgar con nitrógeno durante al menos 15 minutos, escaneando desde el potencial de corriente cero  $E_i = 0$  en dirección anódica  $E_\lambda = 3.0$  V, regresando en dirección catódica al potencial inicial, con una velocidad de escaneo de 10 mV s<sup>-1</sup>. Usando otra muestra se repitió el escaneo desde el potencial de corriente cero  $E_i = 0$  en dirección catódica  $E_\lambda = -3.0$  V regresando en dirección anódica al potencial inicial.

#### **4.4.1. Funcionalización y caracterización de nanoaglomerados de ZnO**

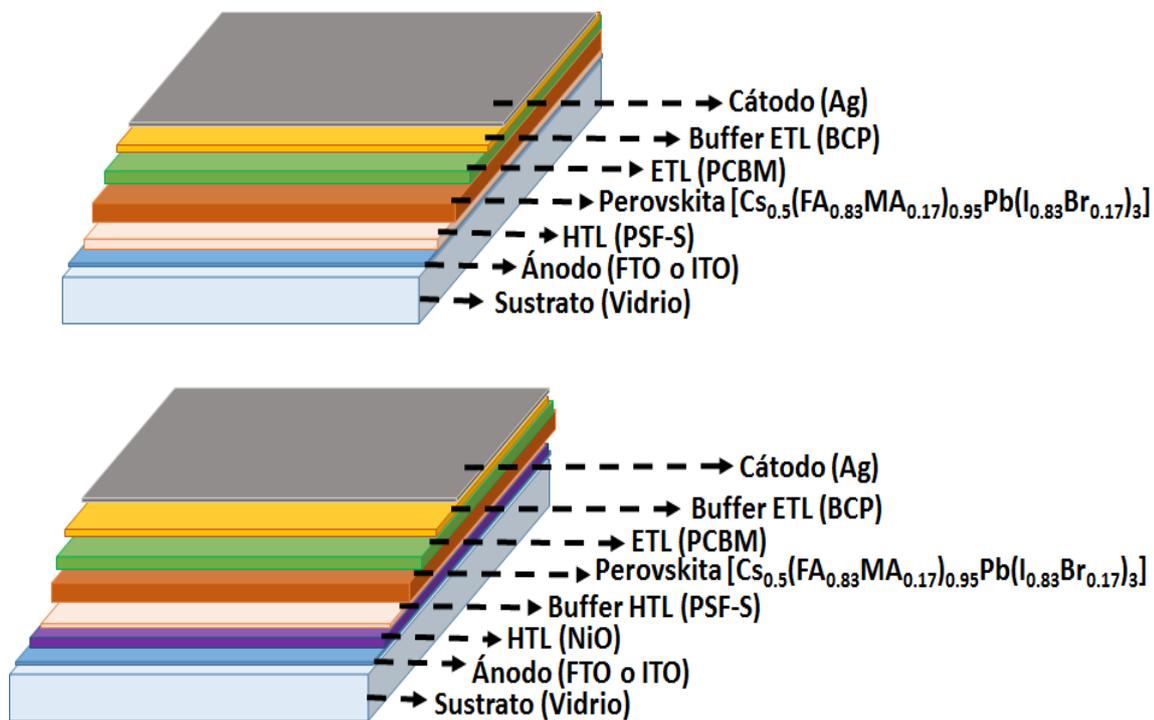
La funcionalización del ZnO se hizo por el método de fotodeposición utilizando un fotoreactor Q200 de SevMexico con una lámpara de UV (175 watts) dentro de un tubo de cuarzo. Para la funcionalización con AgNPs se tomaron 10 mL del reactivo de ZnO (35 g/L) y se adicionó la cantidad necesaria para obtener 0.5 y 1% p/p con respecto al ZnO, posteriormente se ajustó el pH a 10 con soluciones de 0.5 N NaOH. Las muestras se nombraron como ZnO:0.5Ag y ZnO:1Ag, según la concentración de AgNPs adicionada. Para la funcionalización con óxido de grafeno el procedimiento es similar al descrito para las AgNPs exceptuando el ajuste de pH, que para fines de seguimiento fue de 8. Al igual que las muestras con plata la nomenclatura del nombre es ZnO:0.5G y ZnO:1G. Las suspensiones se irradiaron usando luz UV de 254 nm manteniéndose en agitación durante 2h. Transcurrido el tiempo de reacción las muestras fueron sometidas a ciclos de centrifugación y re-dispersión con agua desionizada y etanol varias veces para remover el aditivo que no se adhirió al ZnO.

Para caracterizar el ZnO-X (X: Ag, G) se cuantificó la plata (Ag) y el zinc (Zn) de las muestras por espectroscopía de plasma (ICP-OES) y por Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) acoplada a la microscopia electrónica de barrido (SEM), al tiempo que se obtuvieron las propiedades de la superficie, morfología y tamaño de partícula de las muestras. Para conocer los grupos funcionales y verificar un cambio en la superficie del ZnO se usó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), y se determinó la

crystalinidad de la muestra por difracción de rayos X. Por último se obtuvo la banda prohibida por espectroscopia UV-Visible.

## 4.5. Construcción y caracterización de celda solar perovskita

Se construyeron celdas solares de perovskitas con una configuración invertida (**Figura 4.1**), los polímeros generados se evaluaron como capa transportadora de huecos (HTL), por ser un material transportador de huecos (HTM) y como prueba exploratoria se depositó una capa intermedia auxiliar (buffer) entre la HTL convencional (NiO) y la perovskita. Como capa transportadora de electrones se utilizó [6,6] fenil-C61-ácido butírico metil ester (PCBM) junto con una capa buffer de batocuproína (BCP), y como cátodo se utilizó plata (Ag).



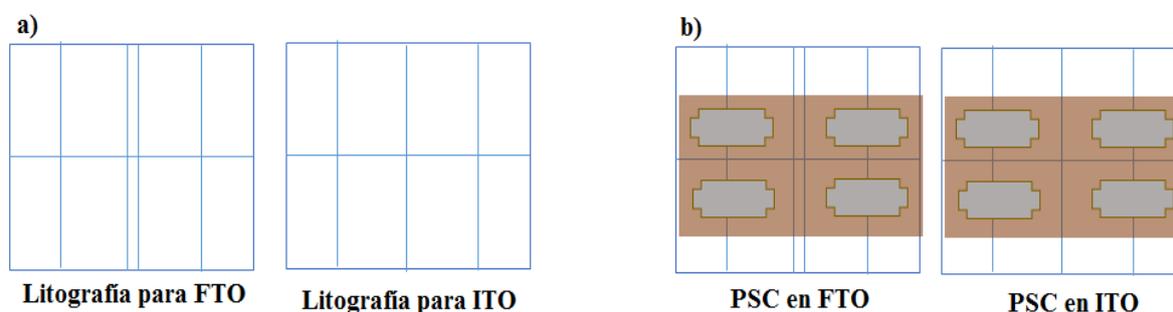
**Figura 4.1** Configuración invertida utilizada en las PSC.

Arriba: La PSF-S se usó como HTL sin capa buffer. Abajo: La PSF-S se usó como capa buffer.

### 4.5.1. Depósito de películas

Los sustratos de vidrio con el TOC, se procesaron por litografía con el patrón de la **Figura 4.2a** mediante un láser. El resto de las capas intermedias se depositaron por

spin-coating y el electrodo superior de plata se depositó a través del evaporador, utilizando una máscara de acetato para obtener cuatro pixeles en las celdas como se muestra en la **Figura 4.2b**.



**Figura 4.2** Patrón litográfico para los sustratos de las PSC

Las condiciones para la deposición de las capas de las celdas se mencionan en la **Tabla 4.2**. Los compuestos sensibles a la humedad/oxígeno como la perovskita, PCBM y BCP se depositaron dentro de la caja de guantes de atmósfera inerte de  $N_2$  con 0.2 ppm de  $O_2$  y 1ppm de  $H_2O$ .

**Tabla 4.2** Condiciones de deposición de las capas de PSC

	Vol. [mL]	Vel. [RPM]	Tiempo [s]	Temperatura [°C]
<b>NiO</b>	50	5000	30	180
<b>PSF-S</b>	60	6000	30	120
<b>Perovskita</b>	80	4000	20	100
	150CB		15	
<b>PCBM</b>	50	1500	30	-
<b>PCB</b>	50	4000	30	-

**Óxido de níquel (NiO):** Se preparó una solución concentración de 1M de NiO, las películas se depositaron con el spin-coating externo (condiciones ambientales, cuarto limpio), después de la deposición se removieron 3 mm de la película depositada para dejar libre el TOC, se realizó su tratamiento térmico a 180°C y por último la película se expuso a luz ultravioleta de intensidad baja por 10 min.

**Polisulfona sulfonada (PSF-S):** Se prepararon soluciones de la PSF y de las PSF-S en clorobenceno, con una concentración de 10 mg/mL. Después de depositar las películas en el spin-coating externo se removieron 3 mm de la película de las orillas

para dejar libre el TOC, posteriormente se colocaron en una parrilla de calentamiento por 30 min.

**Perovskita [Cs (FAMA) Pb (IBr)<sub>3</sub>]:** se prepararon por separado soluciones de PbBr<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> y CsI con una concentración molar de 1.39, 1.50 y 1.90, respectivamente, usando como disolvente una mezcla 4:1 de DMF: DMSO. Posteriormente, se preparó una solución de ioduro de formamidinio (FAI) con una concentración de 1.25 M usando como disolvente la solución de PbI<sub>2</sub> para obtener el complejo FAPbI. En otro vial se preparó una solución de bromuro de metilamonio (MABr) de 1.29M usando como disolvente la solución de PbBr<sub>2</sub> para obtener el complejo MAPbBr. La solución de perovskita se obtuvo al mezclar los complejos FAPbI, MAPbBr y la solución de CsI, las concentraciones (v/v) que se tuvieron en la solución fueron 80%,15% y 5%. La deposición se hizo en dos pasos, se depositó la solución e inició el spin-coating, después de 20s y sin detener el giro se adicionó clorobenceno como antidisolvente, posteriormente se colocó el dispositivo en una placa de calentamiento por 20 min.

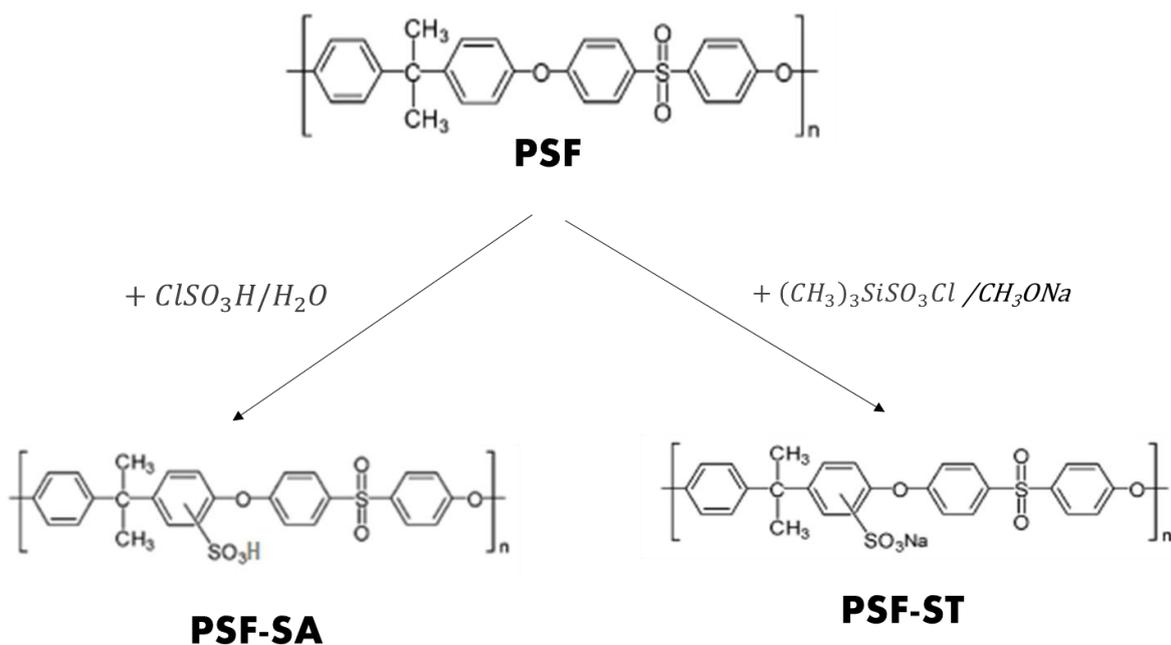
**PCBM y BCP:** Las capas transportadoras de electrones se depositaron por separado partiendo de una solución con concentración 10 mg/mL para estas capas no fue necesario un tratamiento térmico.

Después del depósito de la plata, se removieron 3 mm de las capas de perovskita y ETL para colocar pasta de plata sobre el TOC para mejorar el contacto en las mediciones de caracterización de los dispositivos. Dicha caracterización se hizo con el simulador solar Sun 2000 (Keithley SourceMeter).

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 5.1. Sulfonación de la polisulfona

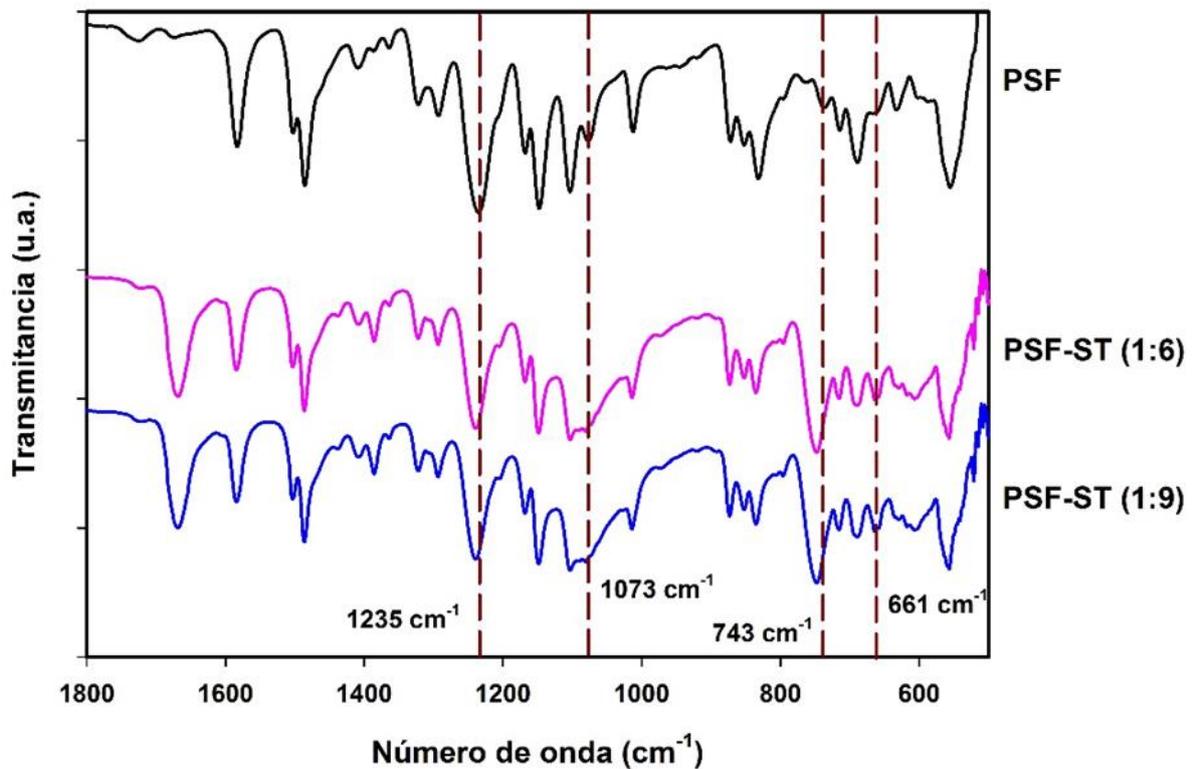
A partir de esta sección para identificar el agente con el que se sulfonó el polímero base, PSF, se asignan los nombres de PSF-ST y PSF-SA a las polisulfonas sulfonadas con TMSCS y ClSO<sub>3</sub>H, respectivamente. Al lado del nombre, entre paréntesis se indica la relación molar de sulfonación (1:6 ó 1:9). La **Figura 5.1** muestra el esquema de la reacción de sulfonación.



**Figura 5.1** Esquema de reacciones de sulfonación de la polisulfona.

El primer método de evaluación de la efectividad de sulfonación fue mediante análisis infrarrojo para identificar al grupo sulfonato iónico (R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), adicionado a la estructura de la PSF, el cual presenta bandas de absorción en 1250-1150 cm<sup>-1</sup> (s = fuerte), 1100-1000 cm<sup>-1</sup> (m = media) y 700-600 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, estas bandas fueron enmascaradas con las bandas de absorción del grupo sulfona (R-SO<sub>2</sub>-R) presentes en el polímero.

En la **Figura 5.2** se presentan segmentos de los espectros PSF y PSF-ST. La banda de estiramiento del éter unido a los anillos aromáticos en  $1235\text{ cm}^{-1}$  se ve desplazada al incrementar el grado de sulfonación, lo que indica un cambio que afecta la cadena principal debido a la inserción del grupo sulfonato en dicho anillo aromático, lo cual corrobora lo reportado por otros autores, como se mencionó previamente. El desplazamiento de la banda en  $661\text{ cm}^{-1}$  en los polímeros sulfonados y el ensanchamiento de la banda en  $1073\text{ cm}^{-1}$  identifican al grupo sulfonato iónico ( $\text{SO}_3^-$ ). La aparición de la banda en  $743\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la interacción del silicio presente como residuos de la síntesis (Si-O-Si, Si-O, O-Si-O).

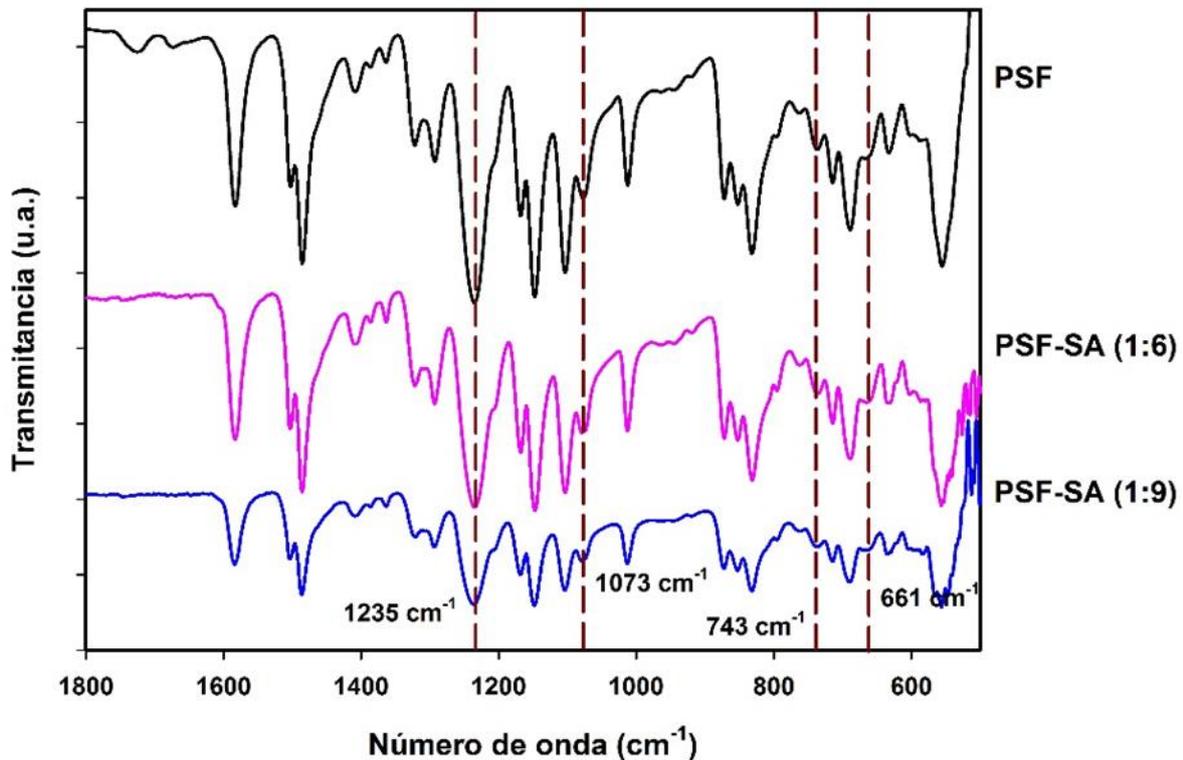


**Figura 5.2** Comparación de espectros FTIR de PSF y PSF-ST

En el espectro se señala con líneas punteadas los grupos funcionales que cambian al sulfonar la PSF

En la **Figura 5.3** se presentan los espectros de PSF y la PSF-SA. Al igual que en el caso de los espectros de PSF-ST la banda de  $1235\text{ cm}^{-1}$  y  $661\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a las señales del éter y grupo sulfonato, respectivamente. Dichas bandas presentan un ligero desplazamiento por la inserción del grupo sulfonato en la estructura en el anillo aromático del grupo éter, y dicho desplazamiento es menor que en el caso de

las PSF-ST. Ahora bien en la señal en  $1073\text{ cm}^{-1}$ , no se aprecia ningún cambio, lo que podría indicar un bajo grado de sulfonación.



**Figura 5.3** Comparación de espectros FTIR de PSF y PSF-SA.

En el espectro se señala con líneas punteadas los grupos funcionales que cambian al sulfonar la PSF

## 5.2. Análisis térmico por TGA

Para determinar la estabilidad térmica y el grado de sulfonación de los polímeros modificados se realizó el análisis termogravimétrico. En la PSF se observan tres pérdidas de peso (**Figura 5.4**), la primera de ellas inicia a  $120^{\circ}\text{C}$  y es del 7.23% que corresponde a la pérdida de agua absorbida en la matriz polimérica y residuos de síntesis, la segunda pérdida inicia en  $422^{\circ}\text{C}$  con una pérdida de peso de 40.72% y una tercera a  $534^{\circ}\text{C}$  con una pérdida de peso de 41.43%, estas dos últimas pérdidas se relacionan con la degradación del polímero. Según MonInár G et al. <sup>[98]</sup> la pérdida alrededor de  $530^{\circ}\text{C}$  corresponde a la propia cadena hidrocarbonada.

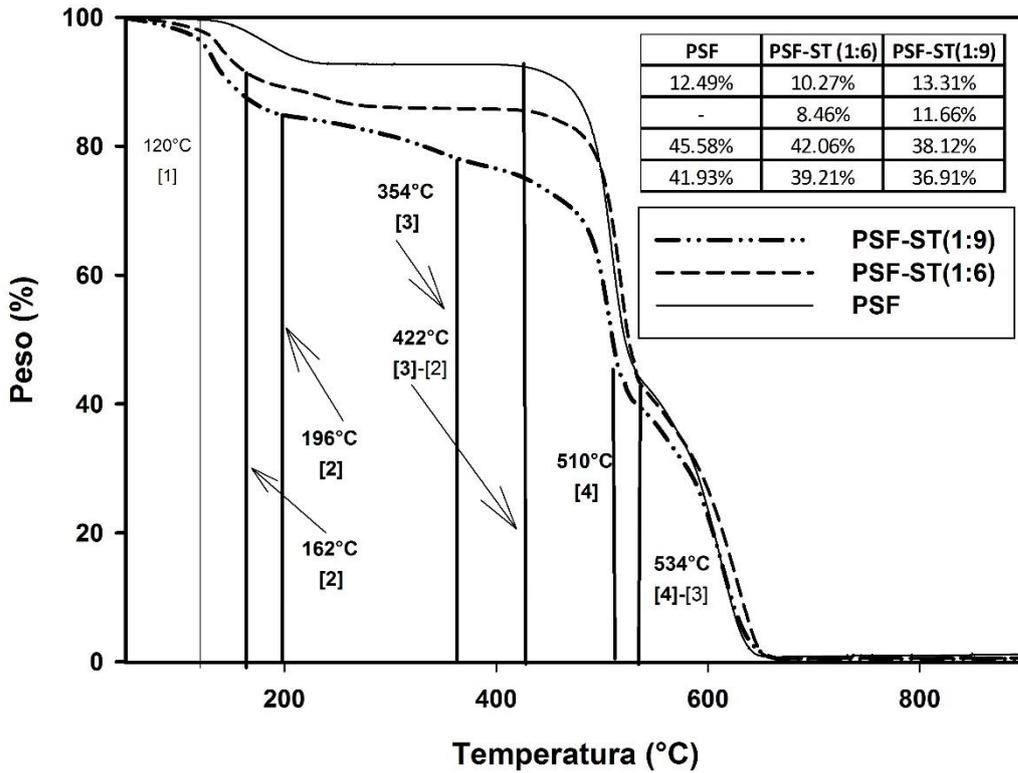


Figura 5.4 Termogramas de PSF-ST.

Las líneas marcan las temperaturas donde inician las transiciones de degradación, los porcentajes de pérdida de peso para cada transición se muestran en la tabla.

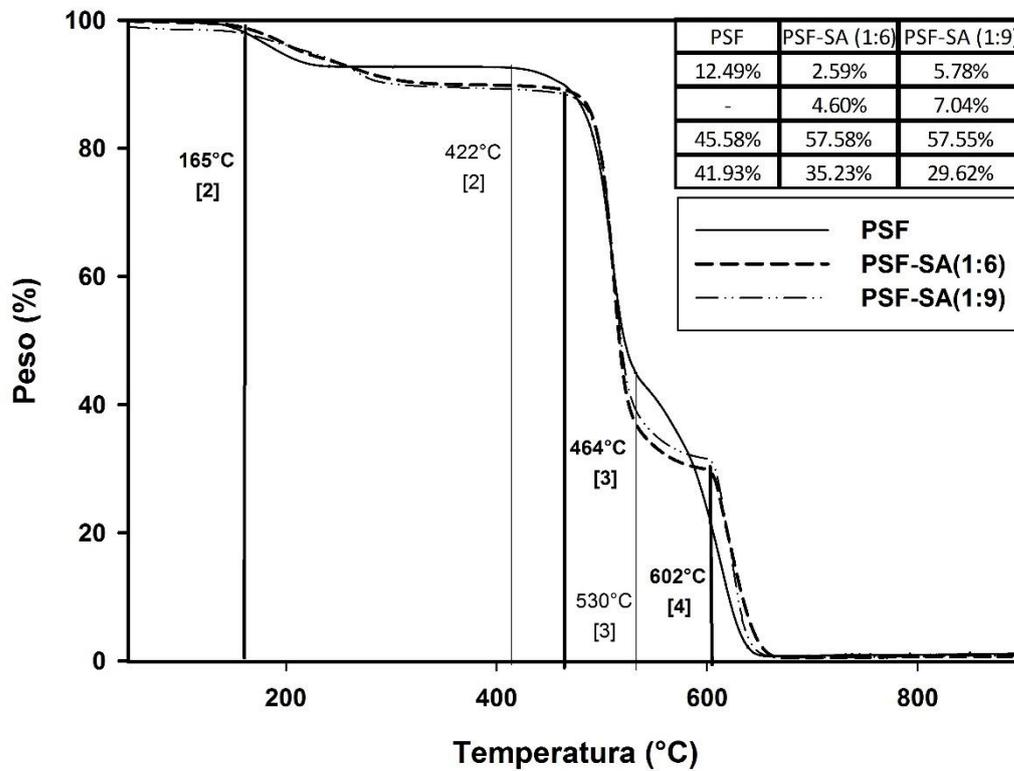


Figura 5.5 Termogramas de PSF-SA.

Las líneas marcan las temperaturas donde inician las transiciones de degradación, los porcentajes de pérdida de peso para cada transición se muestran en la tabla de la derecha.

En el caso de las PSF-S la segunda pérdida por encima del intervalo de 162-192 °C para las PSF-ST (**Figura 5.4**) y a partir de 165°C para las PSF-SA (**Figura 5.5**), que no se observa en la PSF, se asocia a la pérdida del grupo sulfonato en forma de vapores SO<sub>2</sub> y SO. Cabe señalar que la pérdida es mayor al incrementar la relación molar de la sulfonación debido a que presenta mayor número de grupos sulfonato. El porcentaje de esta transición nos proporciona de manera indirecta el grado de sulfonación de las PSF-S.

Para el cálculo del grado de sulfonación se utilizó la siguiente ecuación: <sup>[94]</sup>

$$GS_{TGA} = \frac{P_{polimero}}{PE - P_{SO_3}} * 100 \quad PE = \frac{P_{SO_3}}{P_{perdido}/100} \quad [5.1]$$

Dónde: P<sub>polímero</sub> es el peso molecular de la unidad de repetición de la PSU (442 g/mol) P<sub>perdido</sub> es la segunda pérdida de peso que corresponde a la descomposición del grupo –SO<sub>3</sub>H. P<sub>SO<sub>3</sub></sub> es el peso molecular de la unidad –SO<sub>3</sub> (80g/mol) y PE es el peso equivalente. El grado de sulfonación se reporta en la **Tabla 5.1**.

**Tabla 5.1** Grado de sulfonación y Tg para cada PSF-S

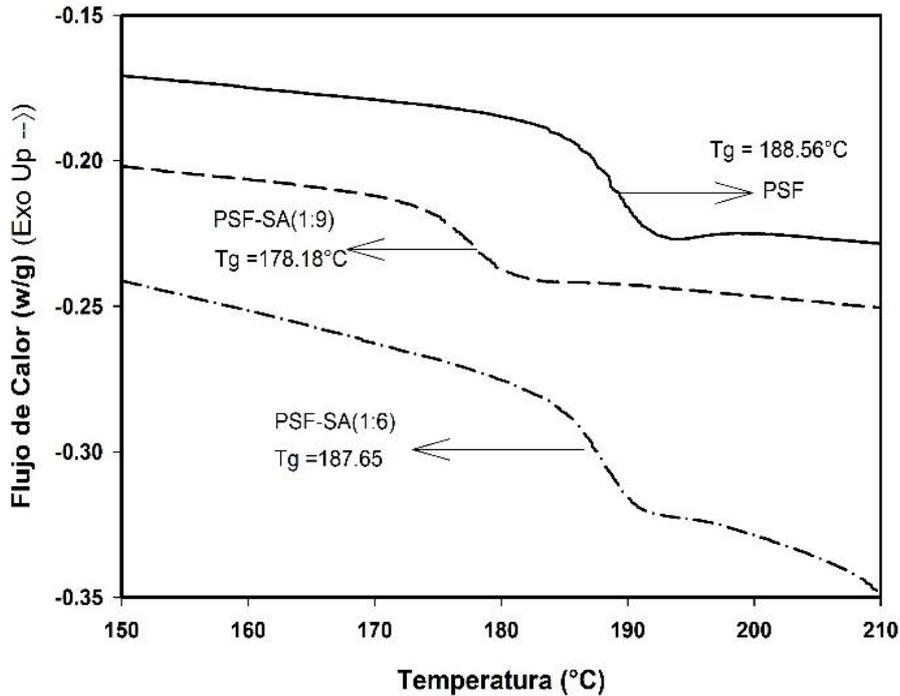
	GS (%)	Tg (°C)		GS (%)	Tg (°C)
<b>PSF-ST(1:6)</b>	51.06	176.85	<b>PSF-SA(1:6)</b>	26.64	187.65
<b>PSF-ST(1:9)</b>	71.52	171.71	<b>PSF-SA(1:9)</b>	41.84	178.18
<b>PSF</b>	-	188.56			

### 5.3 Análisis térmico por DSC.

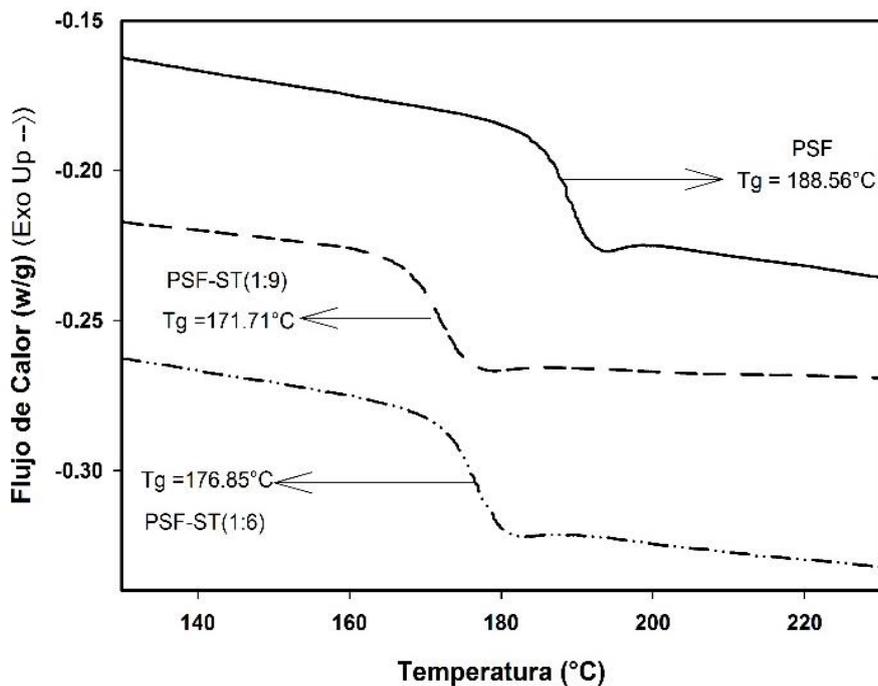
Las temperaturas de transición vítreas (Tg) de las diferentes PSF-S se obtuvieron de la temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición en los termogramas obtenidos mediante DSC.

En las **Figura 5.6** y **Figura 5.7** se muestran los termogramas correspondientes a las PSF-S y a la PSF. Independientemente del agente sulfonante usado, al aumentar el grado de sulfonación (GS) se nota que se produjo un desplazamiento de la Tg hacia menores temperaturas (**Tabla 5.1**), lo que se puede traducir de manera simple a que el polímero disminuye su rigidez, es decir, requiere menos energía térmica para el

movimiento de sus cadenas. Lo anterior podría deberse a la inserción del grupo sulfonato que modifica la forma en que las cadenas de polímeros se agrupan, cuanto más lejos estén una cadena de otra más fácilmente podrá moverse, ya que tienen mayor volumen libre y, esto reduce la  $T_g$ , de la misma manera que lo hace un plastificante. Además de que como vimos en los termogramas de TGA la eliminación del grupo sulfonato comienza antes de alcanzar la  $T_g$  por lo cual se genera mayor volumen libre en el polímero.



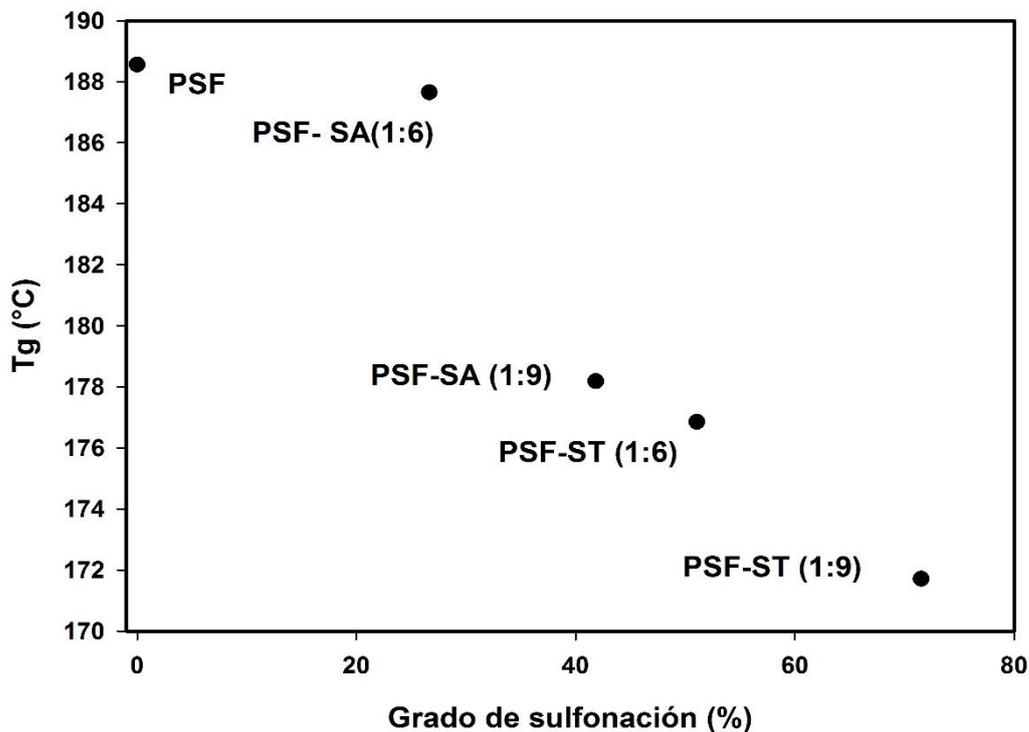
**Figura 5.6**  
Termogramas DSC  
de PSF y PSF-SA



**Figura 5.7**  
Termogramas DSC  
de PSF y PSF-ST

Los datos de Tg pueden relacionarse con el grado de sulfonación, ya que como se observa claramente en los termogramas, a medida que se incrementó la relación de agente sulfonante, lo cual implicaría mayor grado de sulfonación y por ende mayor número de grupos voluminosos que proveen de mayor volumen libre al polímero, menor es el valor de la Tg.

Inclusive, podría expresarse la eficiencia de sulfonación ya que, las muestras PSF-ST exhiben mayor reducción de la Tg, comparadas con las muestras PSF-SA, como se muestra en el gráfico siguiente (**Figura 5.8**).

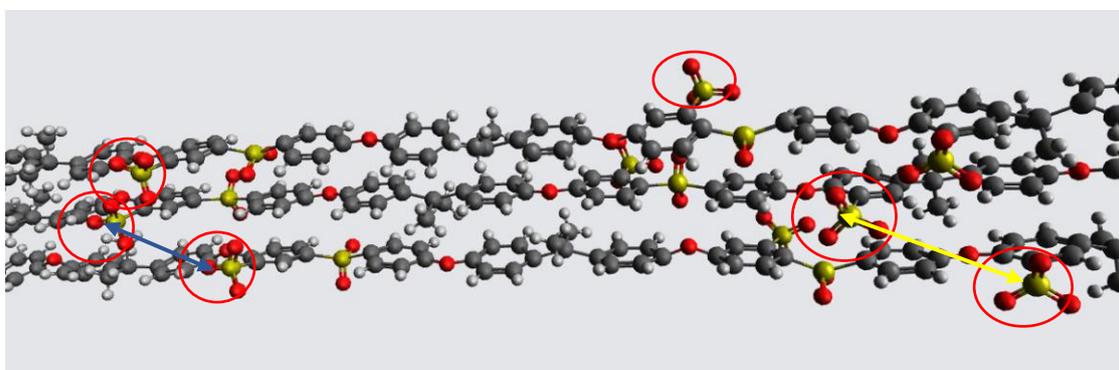


**Figura 5.8.** Tg de las PSF-S en función del grado de sulfonación

El grupo sulfonato agregado en los anillos aromáticos de la polisulfona, especialmente en el lado del éter, es voluminoso y aumenta el espacio intermolecular entre las cadenas poliméricas y, en consecuencia, su compactación se reduce, aumentando la facilidad de movimiento de las cadenas poliméricas. Además, dichos grupos sulfonato tienden a orientarse hacia el espacio exterior debido al efecto estérico y a la búsqueda de una energía de equilibrio reducida. La **Figura 5.9** muestra un segmento corto con la estructura optimizada (energía reducida) de 3 cadenas de polisulfona que se obtuvo con el software Avogadro (© 2018 Avogadro Chemistry).

Los grupos sulfonato están orientados hacia el lado externo, incluso cuando dichos grupos funcionales ( $-\text{SO}_3$ ) están relativamente cerca uno del otro ( $4.95 \text{ \AA}$ , indicado por una línea azul), como se muestra en el lado izquierdo de figura, o si están relativamente lejos ( $8.27 \text{ \AA}$ , indicado por la línea amarilla) como se puede ver en el lado derecho de la figura.

Además, está claro que los anillos aromáticos rígidos dan la conformación en forma de barra, especialmente en esta muestra que tiene una media de 70 UCR (unidad constitutiva repetitiva), considerando un peso molecular medio de  $35,000 \text{ g mol}^{-1}$ , lo que reduce el posibilidad de bucles dentro de la cadena polimérica.



**Figura 5.9.** Estructura de 3 cadenas de polisulfona con optimización energética.

Encerrados en círculos rojos los grupos sulfonato

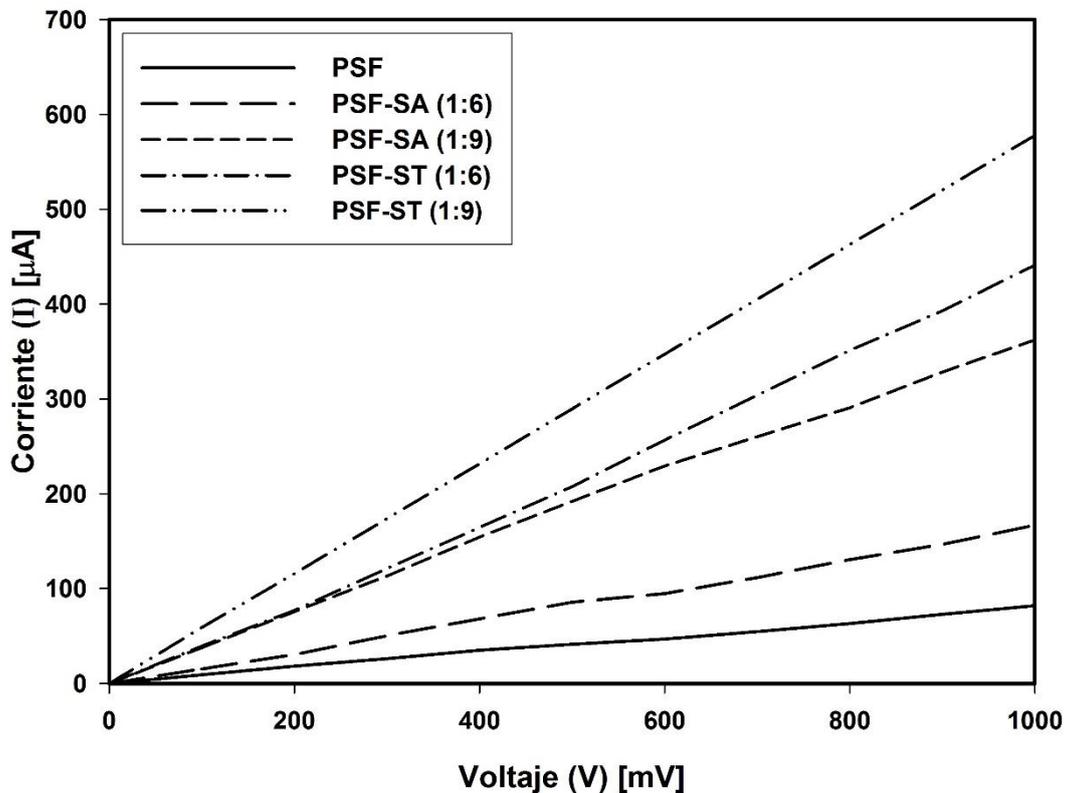
Comparando los grados de sulfonación en función del agente sulfonante, con el TMSCS se logró 72% de sulfonación con la relación molar más alta 1:9, mientras que con el  $\text{ClSO}_3\text{H}$  usando esa misma relación, la sulfonación fue de 42% similar a la obtenida con la relación molar 1:6 del TMSCS. Sin embargo, la ventaja del  $\text{ClSO}_3\text{H}$  es su tiempo de reacción, pues la reacción de sulfonación se lleva a cabo en menor tiempo en comparación con la reacción usando el TMSCS.

El  $\text{ClSO}_3\text{H}$  es un ácido más fuerte que el TMSCS por lo que se esperaría una sulfonación más eficiente y rápida, pero ocurre lo contrario, ya que al ser una reacción exotérmica por cuestiones de seguridad, se baja la temperatura de reacción lo que disminuye la cinética global de la reacción. En el caso del TMSCS, la reacción exotérmica no es tan violenta y al no generar un ácido fuerte como el  $\text{HCl}$ , que se forma con el  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , se puede trabajar a temperatura ambiente y aunque es más

lenta, por formar un intermediario más estable, resulta en mejores eficiencias de sulfonación.<sup>[71]</sup>

## 5.4 Evaluación eléctrica

Con el fin de identificar el efecto del agente sulfonante en las propiedades eléctricas de las PSF-S y elegir la mejor opción de sulfonación se formaron dispositivos colocando el material de estudio entre ITO y una aleación conocida como Field's Metal. Se depositaron películas mediante la técnica de spin-coating partiendo de una solución al 5% de las PSF-S la velocidad fue de 3500 rpm durante 1 min. En los dispositivos con el material entre dos electrodos se mide la intensidad de corriente que se produce a determinado voltaje, la **Figura 5.10** muestra las gráficas características de voltaje-corriente (I - V) para los dispositivos estudiados, con las diferentes muestras de material generado.



**Figura 5.10** Curvas características I-V para dispositivos tipo diodo de PSF-S

En principio se observa una conductividad transversal mayor, al comparar la PSF y las PSF-S. Las corrientes más altas se alcanzan con las PSF-S con mayor grado de sulfonación, es decir con las muestras sulfonadas con TMSCS lo que indica una mejor conductividad. Las muestras PSF-SA (1:9) y PSF-ST (1:6) presentan un grado de sulfonación cercano a 50% y exhiben corrientes muy cercanas, por lo cual se puede decir que el tipo de agente sulfonante no tiene mayor efecto en la conductividad de las muestras PSF-S. Ahora bien, es importante mencionar que la conducción transversal no solo dependerá del grado de sulfonación, ya que un factor importante puede ser el espesor de las películas depositadas, si es más delgada la película las carga se mueven más fácil de un electrodo a otro, lo que incrementaría la corriente. Por lo que se puede atribuir menores espesores a las películas de las polisulfonas sulfonadas con TMSCS, posiblemente por la solubilidad o el acomodo de las cadenas.

Tomando en cuenta las ventajas y desventajas de ambos agentes sulfonantes, se decidió trabajar únicamente con el TMSCS, porque con  $\text{ClSO}_3\text{H}$  aunque los tiempos de reacción son menores, generan un menor grado de sulfonación, usando la misma relación estequiométrica que el TMSCS, además de que las condiciones de reacción son más agresivas por la formación de HCl, que también se ha visto que la deficiencia en la eliminación de este ácido puede afectar el polímero al disminuir la longitud de sus cadenas.<sup>[99]</sup>

## 5.5 Caracterización de películas delgadas de PSF-ST

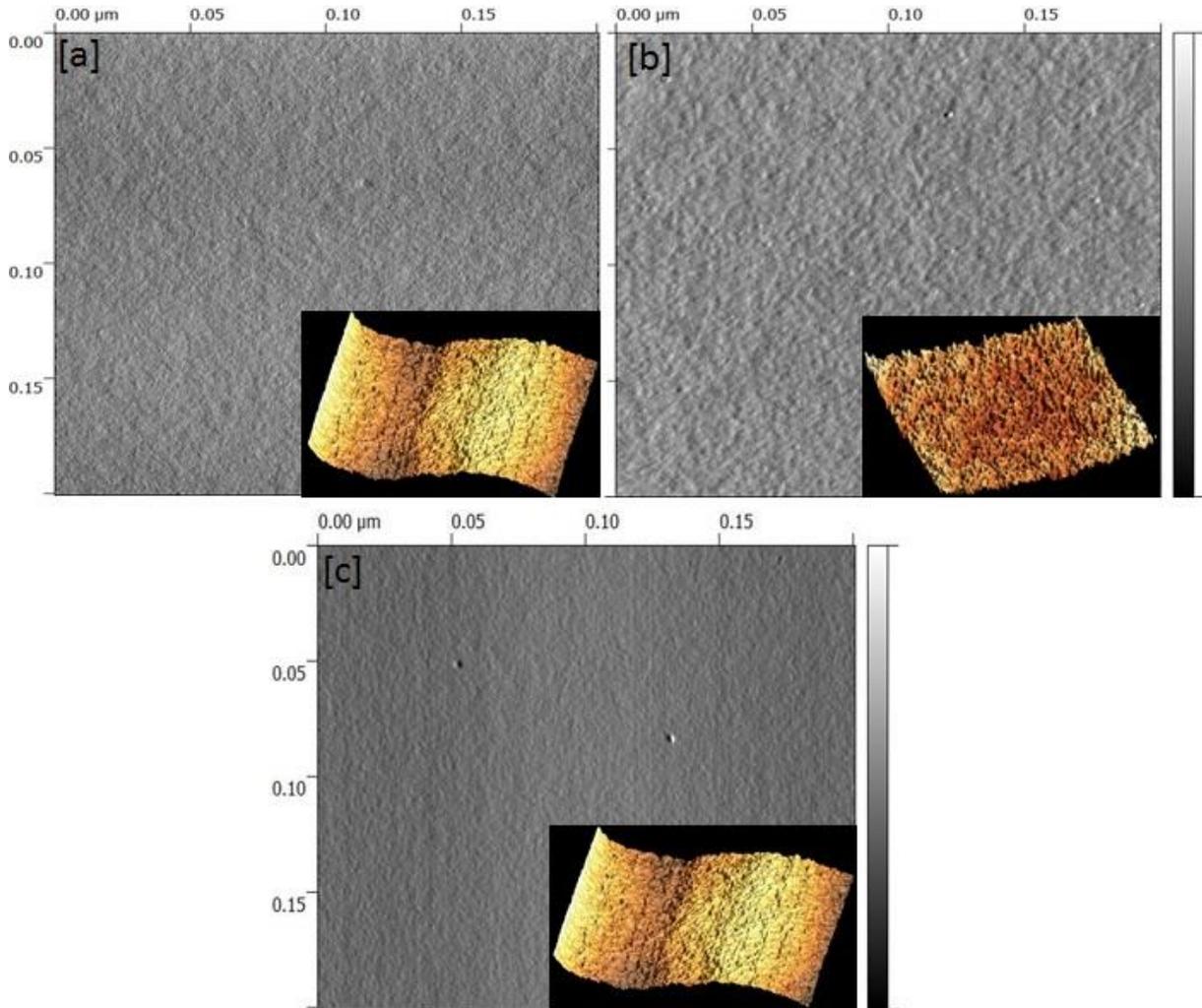
Una vez elegido el agente sulfonante, los polímeros sulfonados se renombraron en función de su grado de sulfonación la PSF-ST (1:6) ahora se llamará PSF-50S y la PSF-ST (1:9) será PSF-70S.

### 5.5.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Se depositaron películas por spin-coating de una solución al 5% de las PSF-S a una velocidad de 3500 rpm durante 1 min. En la **Figura 5.11** se muestran las imágenes AFM con un intervalo de barrido de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  de las películas obtenidas en estas condiciones. La **Tabla 5.2** resume la rugosidad y el espesor de un ejemplo de películas obtenidas con el AFM y la resistividad de los materiales calculada con la ecuación [A1-9] del anexo 1.

**Tabla 5.2** Rugosidad, espesor y resistividad de la PSF y PSF-S

	Rugosidad (Ra) [nm]	Espesor (t) [μm]	Resistividad (ρ) [Ω/cm]
<b>PSF</b>	1,074	1.20	6884.59±26.8
<b>PSF-50S</b>	1,599	1.21	1231.56±8.45
<b>PSF-70S</b>	1,717	1.20	1144.92±8.02



**Figura 5.11** Imágenes topográfica y 3D de AFM en un intervalo de barrido de 2 μm x 2 μm para (x, y), en modo tapping.

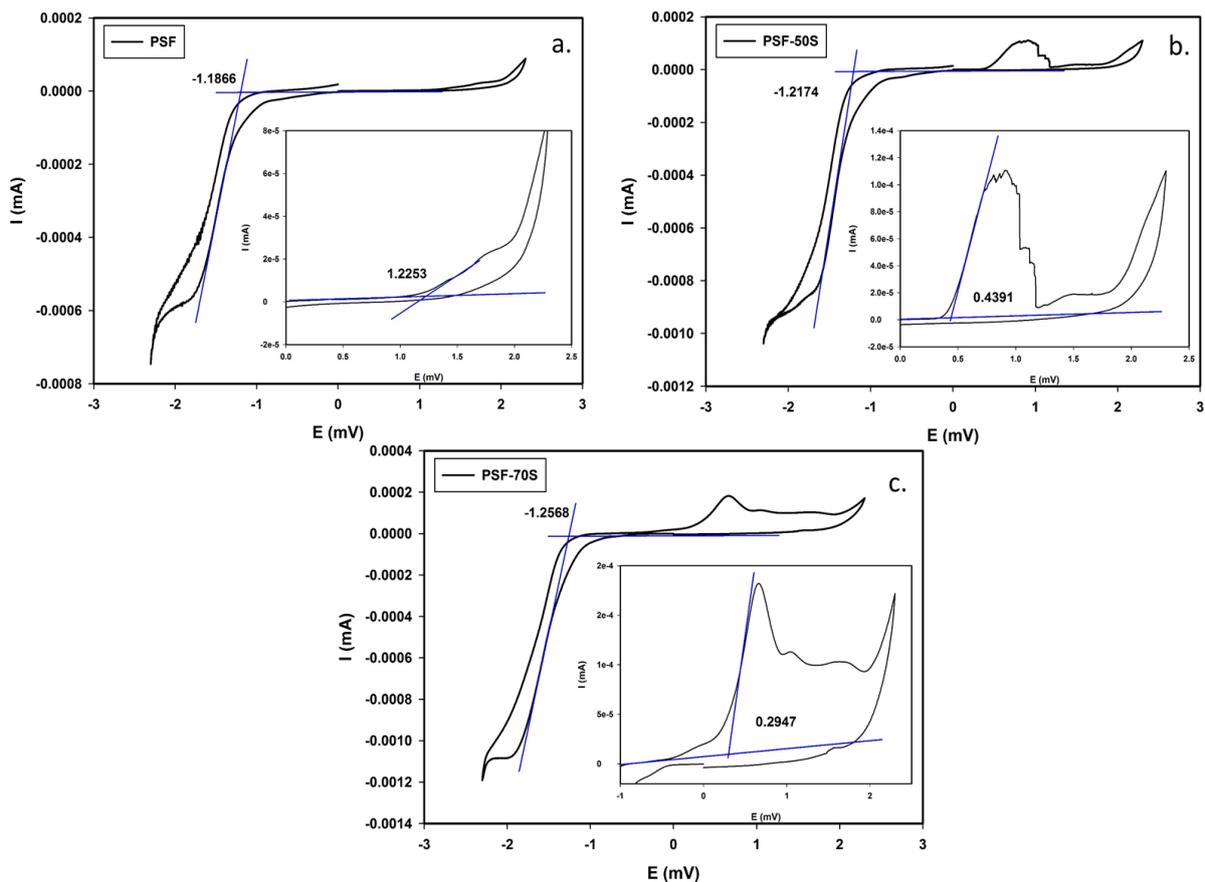
[a] PSF; [b] PSF-50S; [c] PSF-70S

Se obtuvieron varias series de películas en las mismas condiciones de depósito, todas las películas fueron homogéneas y no se observó ninguna tendencia en la rugosidad media (Ra) ni en función del grado de sulfonación. En la serie de ejemplo de las

películas de la **Tabla 5.2** se observa la disminución de la resistividad de las PSF-S en función del grado de sulfonación, alcanzando la menor resistividad con películas sulfonadas al 72% (PSF-70S), lo que confirma que la inserción del grupo sulfonato en la estructura de la polisulfona mejora las propiedades eléctricas de ésta.

### 5.5.2 Determinación de los niveles de energía y la banda prohibida.

Para completar la caracterización de las películas se midieron sus propiedades electroquímicas. Para la determinación de la banda prohibida ( $E_g$ ) por un método electroquímico, es necesario determinar, en primer lugar, los valores de  $E_{onset}$  en los picos de oxidación y reducción, que corresponden al valor de voltaje en el punto donde comienza el cambio de pendiente. <sup>[100]</sup> (**Figura 5.12**)



**Figura 5.12** Voltamperogramas de la PSF y PSF-S donde gráficamente se muestran los valores de  $E_{onset}$ .

Para los potenciales redox medidos, es necesario correlacionar los potenciales electroquímicos con el nivel de vacío, por lo que resulta conveniente usar el electrodo estándar de hidrogeno (ENH) como referencia para los valores de potencial, y después corregir estos potenciales con el nivel de vacío. La energía correspondiente a ENH es de 4.6 eV sobre cero en una escala de vacío. <sup>[101]</sup> Es posible calcular el potencial de oxidación ( $E_{OX}$ ) o reducción ( $E_{RED}$ ) con respecto al vacío, con el valor de potencial con respecto al electrodo de Ag/AgCl ( $E_{OX}'$  y  $E_{RED}'$ ), tomando en cuenta que la energía que corresponde al electrodo de Ag/AgCl sobre una escala de nivel de vacío es de 4.4 eV, esto se obtiene como la siguiente ecuación, donde  $E_{vac}= 0$ :

$$E_{OX} = E_{OX}' + E_{Ag/AgCl} \approx E_{OX}' + E_{vac} + 4.4 \quad [5.2]$$

$$E_{RED} = E_{RED}' + E_{Ag/AgCl} \approx E_{RED}' + E_{vac} + 4.4 \quad [5.3]$$

Estos valores de potencial de oxidación y reducción corresponden a los niveles de energía HOMO y LUMO, respectivamente.

Para picos de oxidación

$$HOMO_{onset} = E_{OX\ onset} = E_{OX,onset}' + 4.4 \quad [5.4]$$

Para picos de reducción

$$LUMO_{onset} = E_{RED\ onset} = E_{RED,onset}' + 4.4 \quad [5.5]$$

Finalmente se calculó la banda gap la cual corresponde al valor absoluto, como sigue.

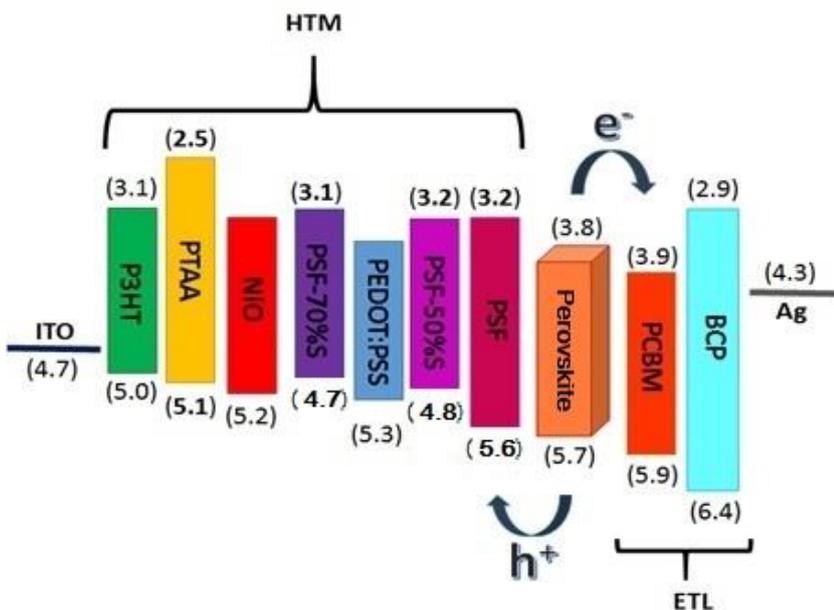
$$\Delta E = |LUMO_{onset} - HOMO_{onset}| \quad [5.6]$$

En la **Tabla 5.3** se muestran los resultados de la caracterización electroquímica, y la banda gap calculada para cada PSF-S.

**Tabla 5.3** Caracterización electroquímica de los polímeros PSF y PSF-S

	PSF	PSF-50S	PSF-70S
$E_{OX, Onset}$	1.23	0.44	0.29
$E_{RED, Onset}$	-1.19	-1.22	-1.26
<b>HOMO</b>	5.63	4.84	4.70
<b>LUMO</b>	3.21	3.18	3.14
<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b>2.41</b>	<b>1.65</b>	<b>1.55</b>

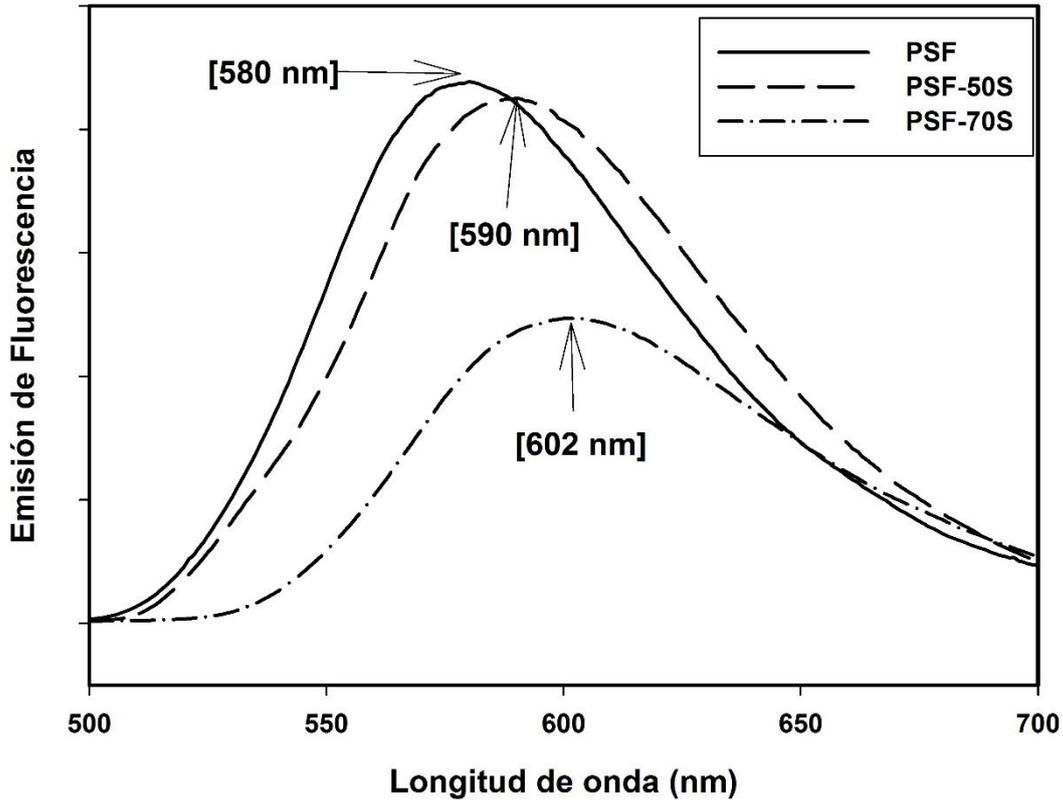
A partir de los valores de la **Tabla 5.3** se aprecia una disminución en el ancho de la banda prohibida causado por la inserción del grupo sulfonato, lo que indica que los electrones del nivel HOMO requieren menor energía para excitarse y subir al siguiente nivel de energía. En la **Figura 5.13** se muestra un esquema de los niveles de energía de materiales transportadores de huecos en una PSC de configuración invertida. De acuerdo a los niveles de energía, es posible la inyección de huecos al electrodo ITO, ya que la inserción del grupo sulfonato disminuye el valor del nivel HOMO sintonizándolo al valor del NiO y PEDOT: PSS; materiales comúnmente utilizados en PSC de configuración invertida, lo que da pauta a la evaluación de las PSF-S en dichas celdas.



**Figura 5.13** Esquema de niveles de energía en una celda solar perovskita de arquitectura invertida que compara diferentes HTM.

Los niveles de energía fueron tomados de Bakr et al., 2017 <sup>[38]</sup> y de la tabla 5.13.

Se obtuvieron los espectros de emisión de fluorescencia con una longitud de onda de excitación de 274nm. (**Figura 5.14**) Con los máximos de emisión obtenidos y la ecuación  $E_g = hc / \lambda_{max}$ , y se determinó la banda prohibida óptica ( $E_g$  óptica) de PSF-S (**Tabla 5.4**), que tiene la misma tendencia que la  $E_g$  obtenida por el método electroquímico, la  $E_g$  disminuye al aumentar el grado de sulfonación.



**Figura 5.14** Espectro de emisión de fluorescencia de la PSF y PSF-S indicando la longitud de onda de máxima emisión.

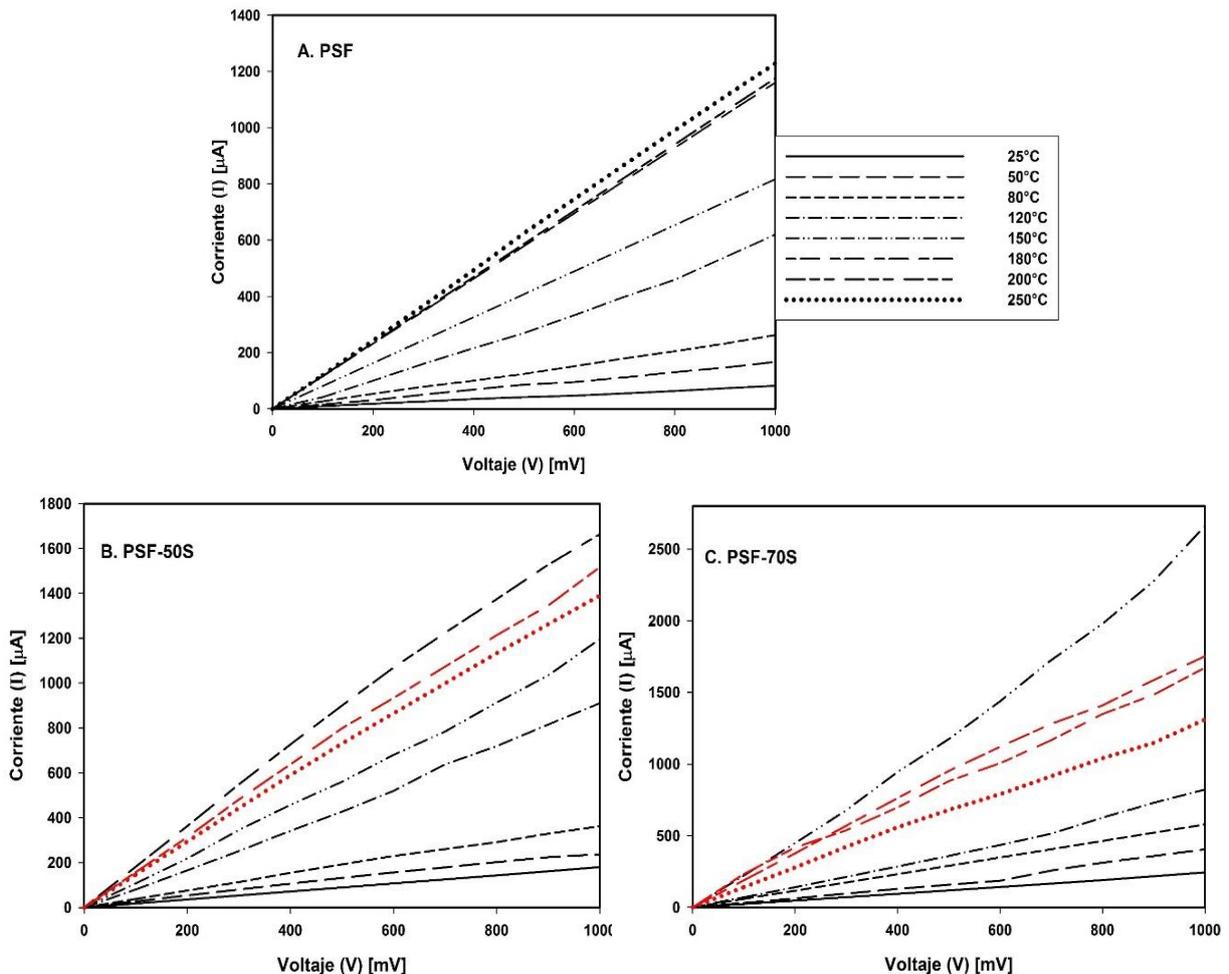
**Tabla 5.4** Caracterización de fluorescencia de los polímeros PSF y PSF-S

	$\lambda_{max}$ emission [nm]*	$E_g$ optical [eV]
<b>PSF</b>	580	2.14
<b>PSF-50S</b>	590	2.10
<b>PSF-70S</b>	602	2.06

\* Longitud de onda tomada en el máximo de emisión del espectro de fluorescencia

### 5.5.3 Evaluación eléctrica de películas de PSF en función de la temperatura

Las propiedades eléctricas de polímeros semiconductores conjugados además de ser dependientes de la estructura química también lo son de propiedades físicas de las películas delgadas, como lo es la morfología.<sup>[2,5]</sup> Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la morfología y la conductividad de las películas se formaron dispositivos de configuración ITO/PSF-S/FM con películas de espesor de 1  $\mu\text{m}$ .

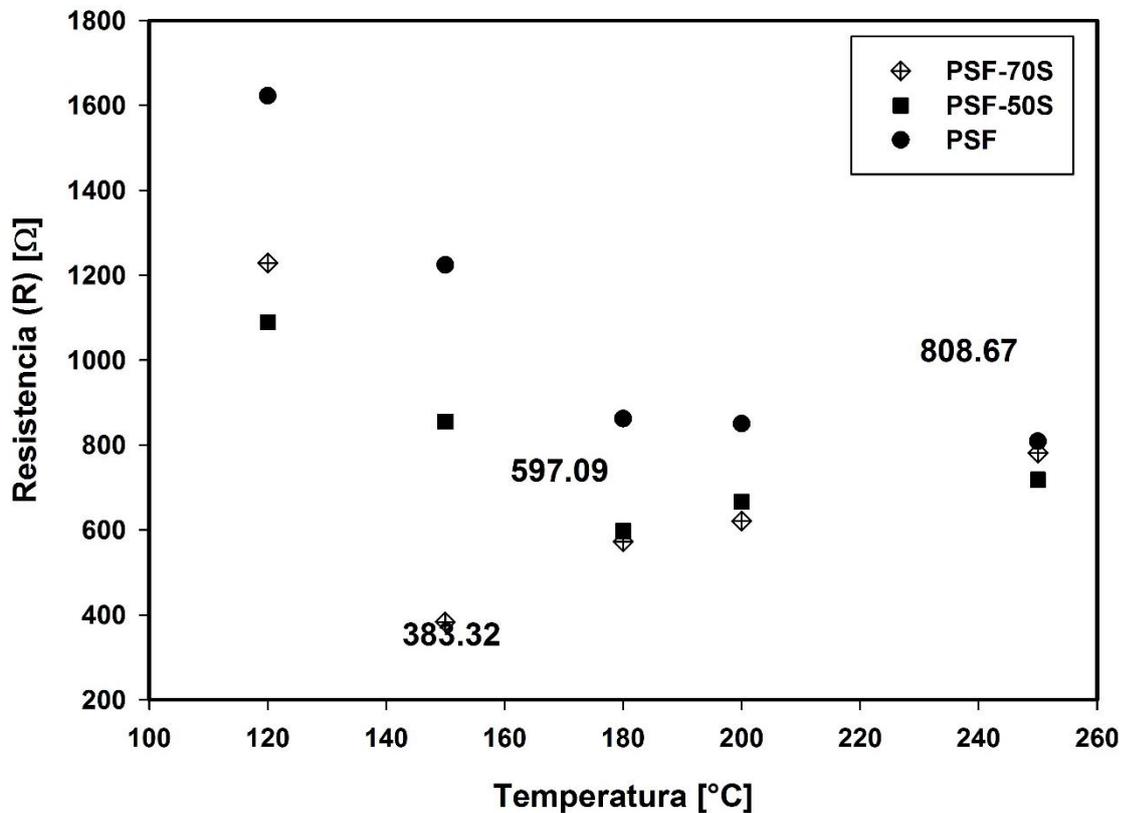


**Figura 5.15** Familia de curvas características de I vs V de PSF y PSF-S a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

En la **Figura 5.15** se muestran las curvas características (I-V) de la PSF y PSF-S. En estos gráficos se observa un comportamiento lineal de la corriente en función del voltaje aplicado, indicando que la corriente en el sistema es controlada por la resistencia del semiconductor. Al incrementar la temperatura del tratamiento térmico, se observa mayor conducción de corriente, sin embargo, para las películas sulfonadas, y tratadas a temperatura por encima de 180°C para PSF-50S y 150°C

para PSF-70S se observó un efecto contrario, la disminución en la corriente se atribuye a la pérdida del grupo sulfonato como gas, SO y SO<sub>2</sub>, lo cual se determinó en el análisis mediante TGA, previamente presentado y discutido.

Como los gráficos tienen un comportamiento óhmico, se calculó la resistencia de los dispositivos utilizando la ley de Ohm. En la **Figura 5.16** se grafica la resistencia de los dispositivos en función de la temperatura. La menor resistencia se alcanza con el dispositivo de PSF-70S con un valor numérico de 383.32Ω. Para el caso de la PSF sin modificación la menor resistencia se alcanzó con un tratamiento a 250°C, con 425.35 unidades por encima del valor más bajo.

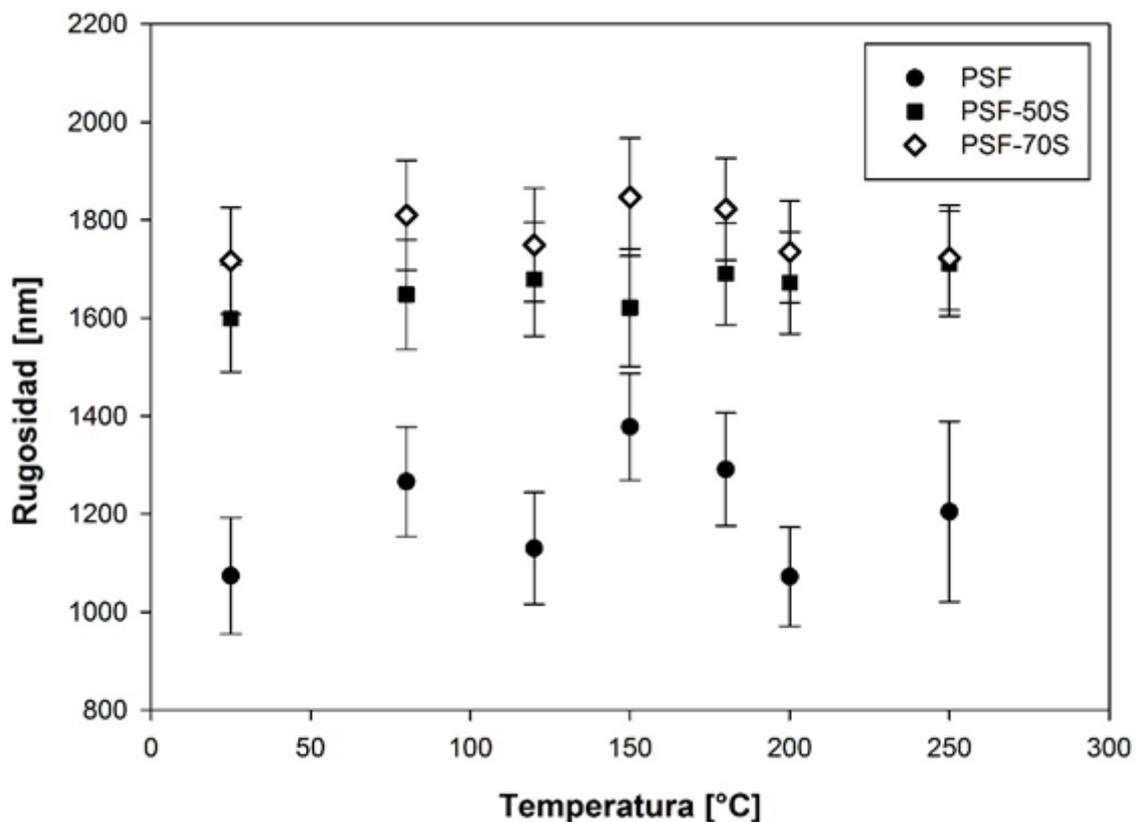


**Figura 5.16** Gráfica de resistencia en función de la temperatura

La aplicación del tratamiento térmico a una temperatura por encima de la T<sub>g</sub> potenciaría mejor comportamiento eléctrico dado que el material se encuentra reblandecido, además de que se estarían eliminando completamente cualquier rastro de disolvente atrapado entre las cadenas, incrementando la conductividad del material como se observa en la PSF y en las PSF-S antes de alcanzar la temperatura de pérdida del grupo sulfonato, ya que después de dicha temperatura el principal factor

en el aumento de la resistencia de los dispositivos es el grado de sulfonación del material.

El efecto del tratamiento térmico en la morfología se estudió con base en la rugosidad media determinada por AFM; los valores numéricos se grafican en la **Figura 5.17**. De acuerdo a las barras de error de cada punto no hay diferencia significativa entre las diferentes temperaturas aplicadas, y en promedio la rugosidad de las películas fue de  $1202 \pm 117$  y  $1716 \pm 73$  nm para la PSF y PSF-S, respectivamente. Al incrementar el grado de sulfonación de 50% a 70% no hubo cambios estadísticamente significativos.



**Figura 5.17** Efecto de la temperatura sobre la rugosidad de películas delgadas de PSF y PSF-S

## 5.6 Optimización de espesor de películas delgadas de PSF-S

Además del tratamiento térmico y el grado de sulfonación existía otro parámetro que afecta el comportamiento eléctrico de películas delgadas, el espesor. Fue por ello que utilizando el análisis de diseño de experimentos (DOE) mediante un diseño factorial

completo, se determinó la influencia de la velocidad, el volumen y tiempo de deposición sobre el espesor y la rugosidad de las películas delgadas.

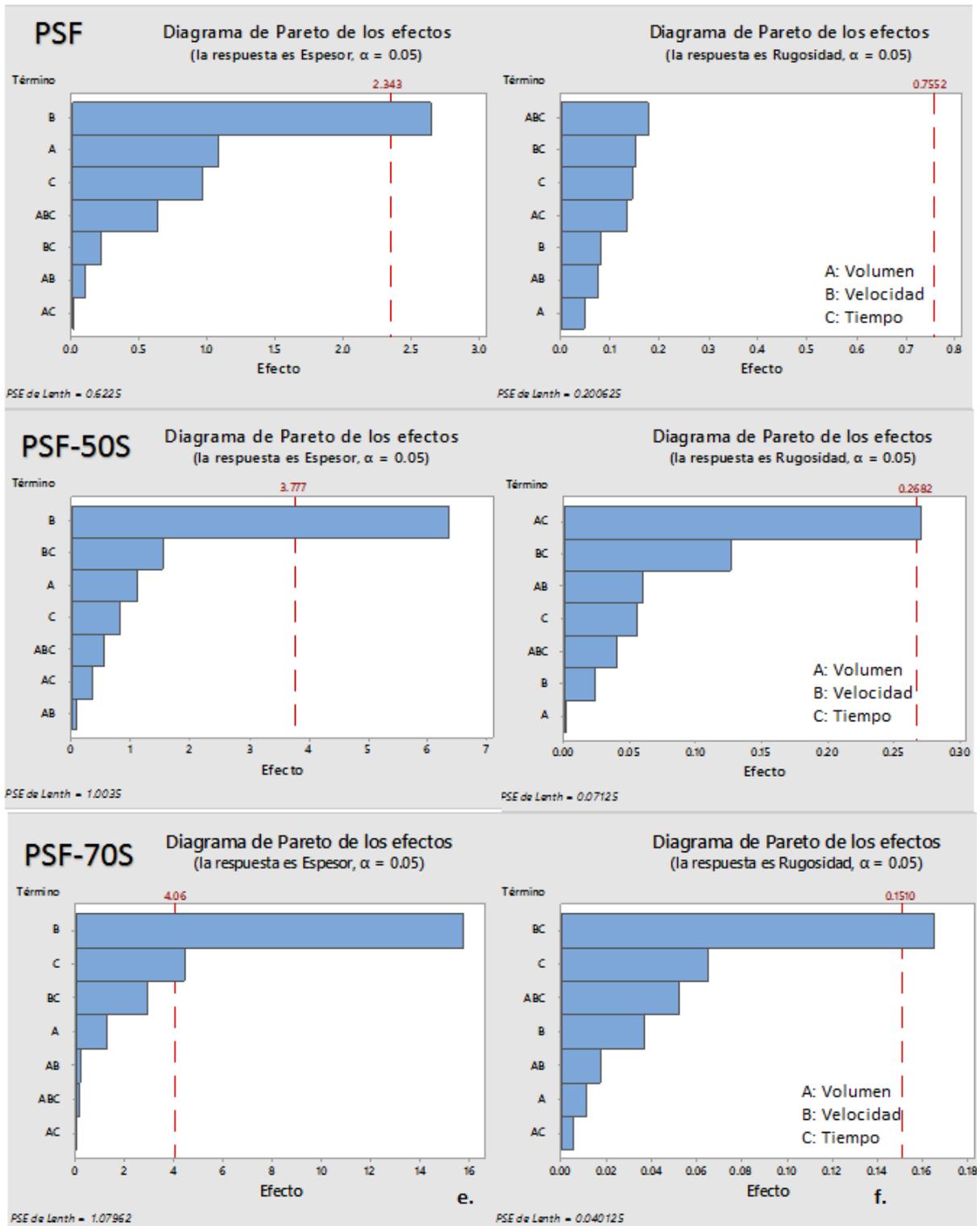


Figura 5.18 Diagramas de Pareto para las respuestas de espesor y rugosidad de PSF y PSF-S

Los diagramas de Pareto **Figura 5.18** indican que el espesor tiene una fuerte dependencia de la velocidad de giro en la deposición por spin-coating. Sin embargo, para la rugosidad los resultados son variables, en el caso de la PSF ninguna variable tiene una influencia importante, mientras que para PSF-50S y PSF-70S son la mezcla de tiempo con volumen y velocidad, respectivamente. Tomando en cuenta estos resultados se repitieron los experimentos de deposición, para evaluar el comportamiento de las películas con diferente grado de sulfonación, manteniendo el tiempo en 30 segundos y un volumen adicionado de 60  $\mu\text{L}$ .

El grado de sulfonación afecta directamente el espesor cuando tenemos películas menores a 1  $\mu\text{m}$ , un mayor grado de sulfonación incrementa el espesor de las películas (**Figura 5.19a**) lo cual se puede explicar por la inserción del grupo sulfonato en la estructura, la fuerza centrífuga del spin-coating obliga a las cadenas del polímero a alinearse, sin embargo, la presencia de un grupo relativamente voluminoso en la estructura provoca un mayor espacio entre las cadenas obteniendo mayores espesores. La diferencia entre las polisulfonas decrece conforme se aumentó la velocidad, para velocidades por encima de 6000 rpm la diferencia entre las tres muestras es menor, lo que indicó que la presencia de grupos sulfonato en la estructura pasa a segundo plano, siendo ahora el principal factor la fuerza centrífuga aplicada por el spin-coating.

De acuerdo al gráfico de la rugosidad de la **Figura 5.19b** no hay dependencia de la rugosidad con respecto a la velocidad de aplicación, lo que se relaciona directamente con el espesor de las películas. A diferencia de lo observado en películas con espesor de 1  $\mu\text{m}$ , el grado de sulfonación con estos espesores no muestra una diferencia estadísticamente significativa. Numéricamente la rugosidad promedio para estas películas fue  $1.6558 \pm 0.1130$  nm, que se encuentra en el intervalo medido para las películas de 1  $\mu\text{m}$  de espesor. Un menor espesor es indicativo de un menor número de cadenas poliméricas; por lo cual el efecto de los grupos sulfonados en cuanto a volumen, por separación de cadenas, no tiene un efecto importante entre la PSF y la PSF-S, es por ello que no se observa diferencia entre la rugosidad.

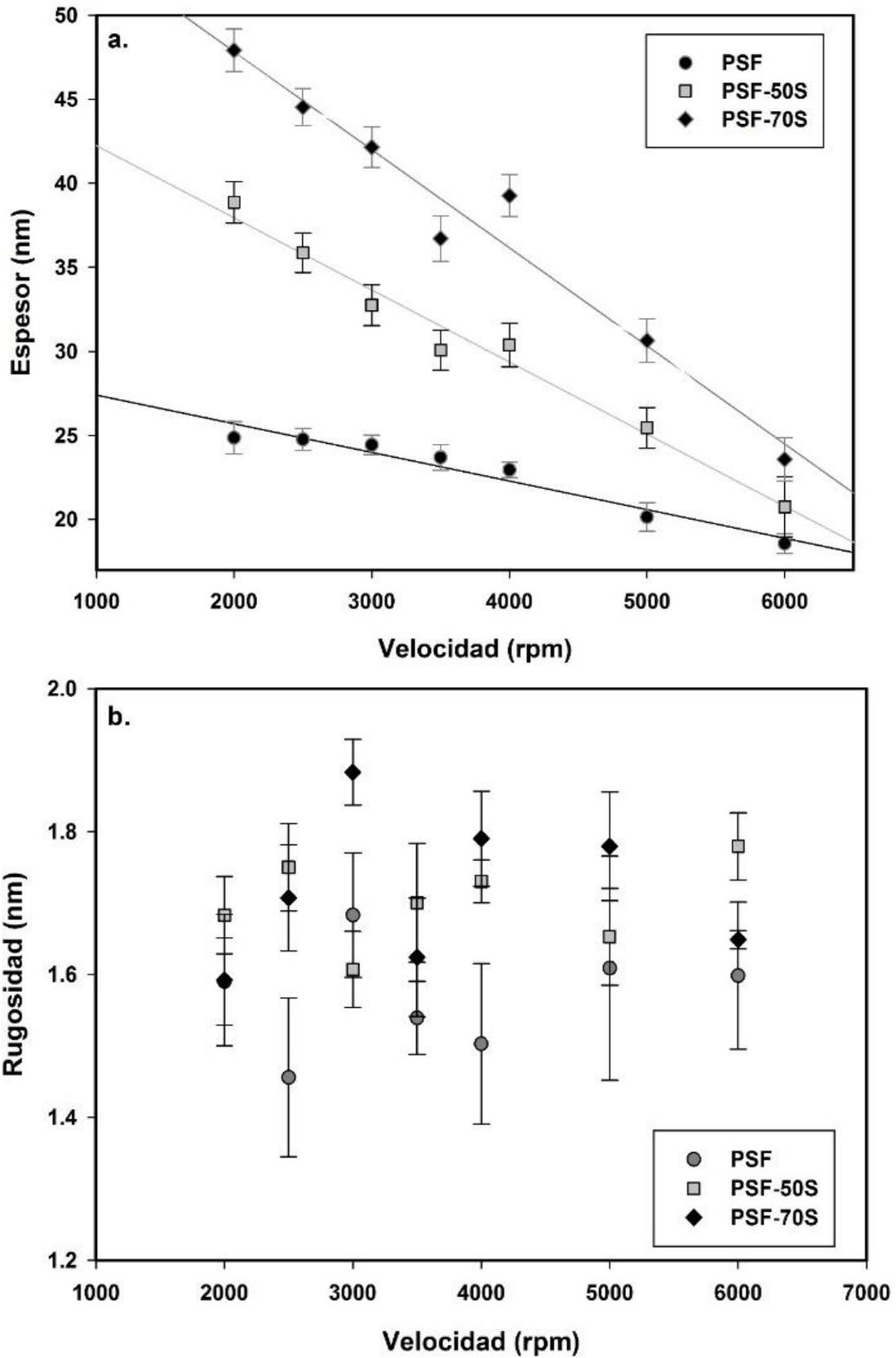
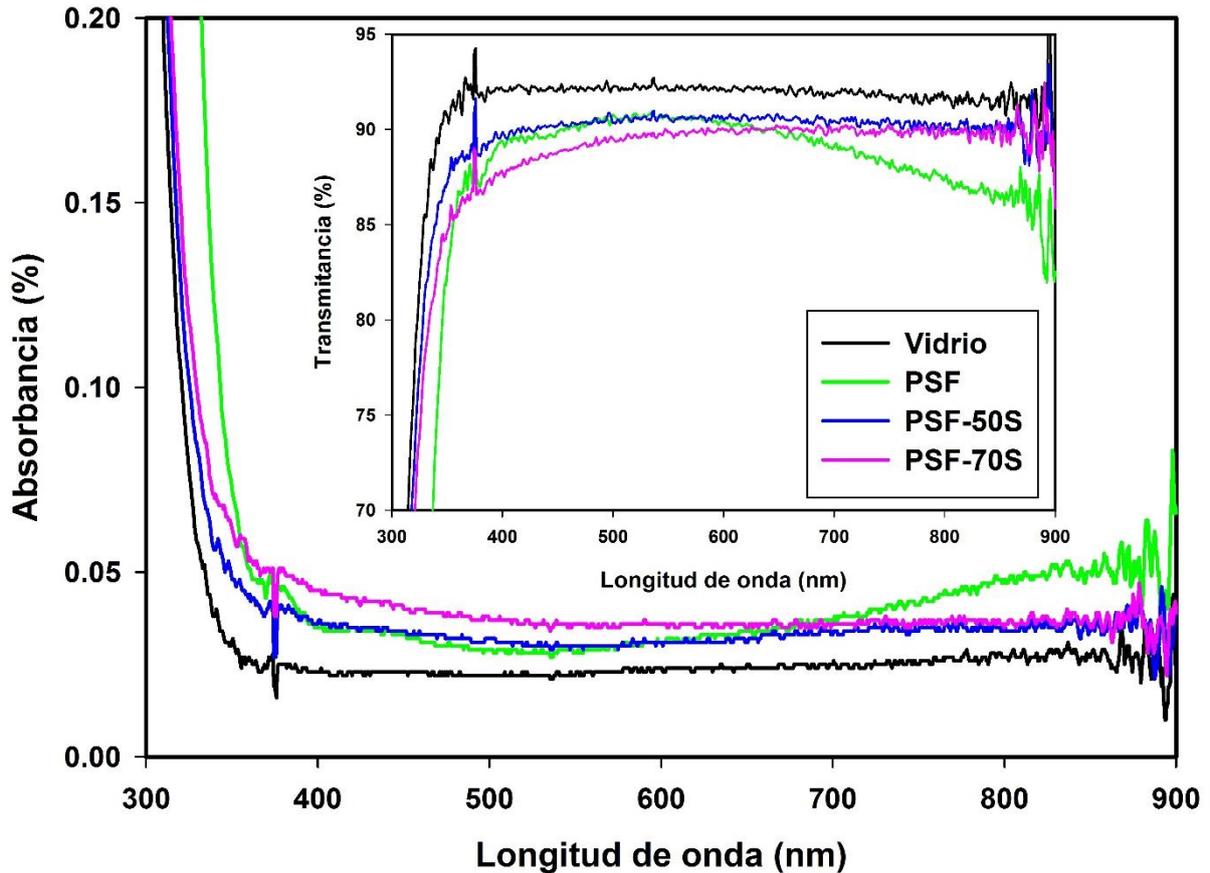


Figura 5.19 Gráficos de espesor (a) y rugosidad (b) en función de la velocidad de giro del spin-coating de películas delgadas de PSF y PSF-S

Las propiedades ópticas se estudiaron al medir la absorbancia y transmitancia de dichas películas usando un espectrofotómetro UV-visible. Las películas presentan una baja absorbancia (<0.05%) y alta transmitancia (>85%) en la región visible del espectro electromagnético, en la **Figura 5.20** se muestra el espectro de transmisión y absorbancia de las películas PSF-S. La PSF incrementa su absorbancia alrededor de 620 nm; sin embargo, este ligero aumento desaparece en el material sulfonado.



**Figura 5.20** Espectros de absorbancia y transmitancia de PSF-S

Para determinar si las propiedades de las películas cambiaban cuando se depositaban sobre un óxido conductor transparente (TOC), se repitieron los experimentos anteriores depositando las películas sobre FTO. En el gráfico de la **Figura 5.21a** se verifica que el comportamiento del espesor no cambia, sin embargo es posible obtener menores espesores que los de las películas depositadas en vidrio, lo cual se atribuye a la rugosidad del FTO que podría estar facilitando el acomodo de las cadenas de los polímeros. Por su parte la rugosidad incrementa hasta  $8.8414 \pm 0.3662\text{nm}$ , (**Figura 5.21b**) ya que la película además de su rugosidad intrínseca, tomará la morfología de la película previamente depositada de FTO.

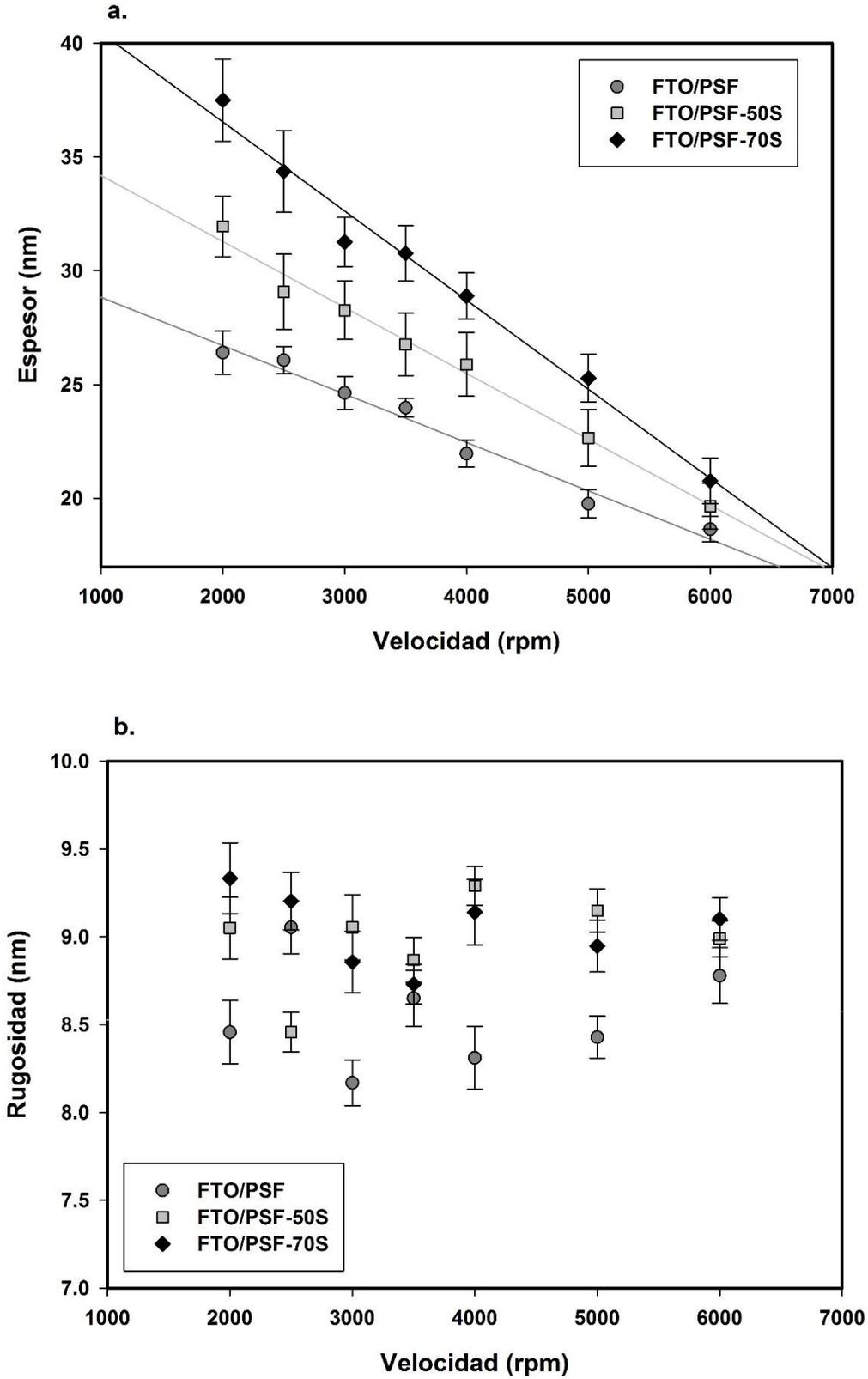
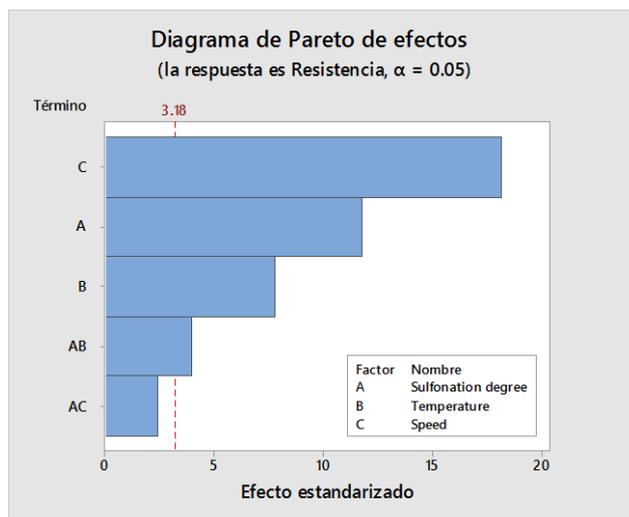


Figura 5.21 Espesor (a.) y rugosidad (b.) en función de la velocidad de películas de PSF y PSF-S depositadas en FTO.

## 5.7 Comportamiento eléctrico de películas con espesores menores a 100nm

Tal como se vio previamente la temperatura de un post-tratamiento y el grado de sulfonación tuvieron impacto en la resistencia de películas delgadas de 1  $\mu\text{m}$  de espesor, con el fin de ver si este comportamiento afectaba de la misma forma a películas de espesores <100nm, con configuración FTO/PSF-S/Au, se trataron térmicamente dichas películas con diferentes grados de sulfonación.

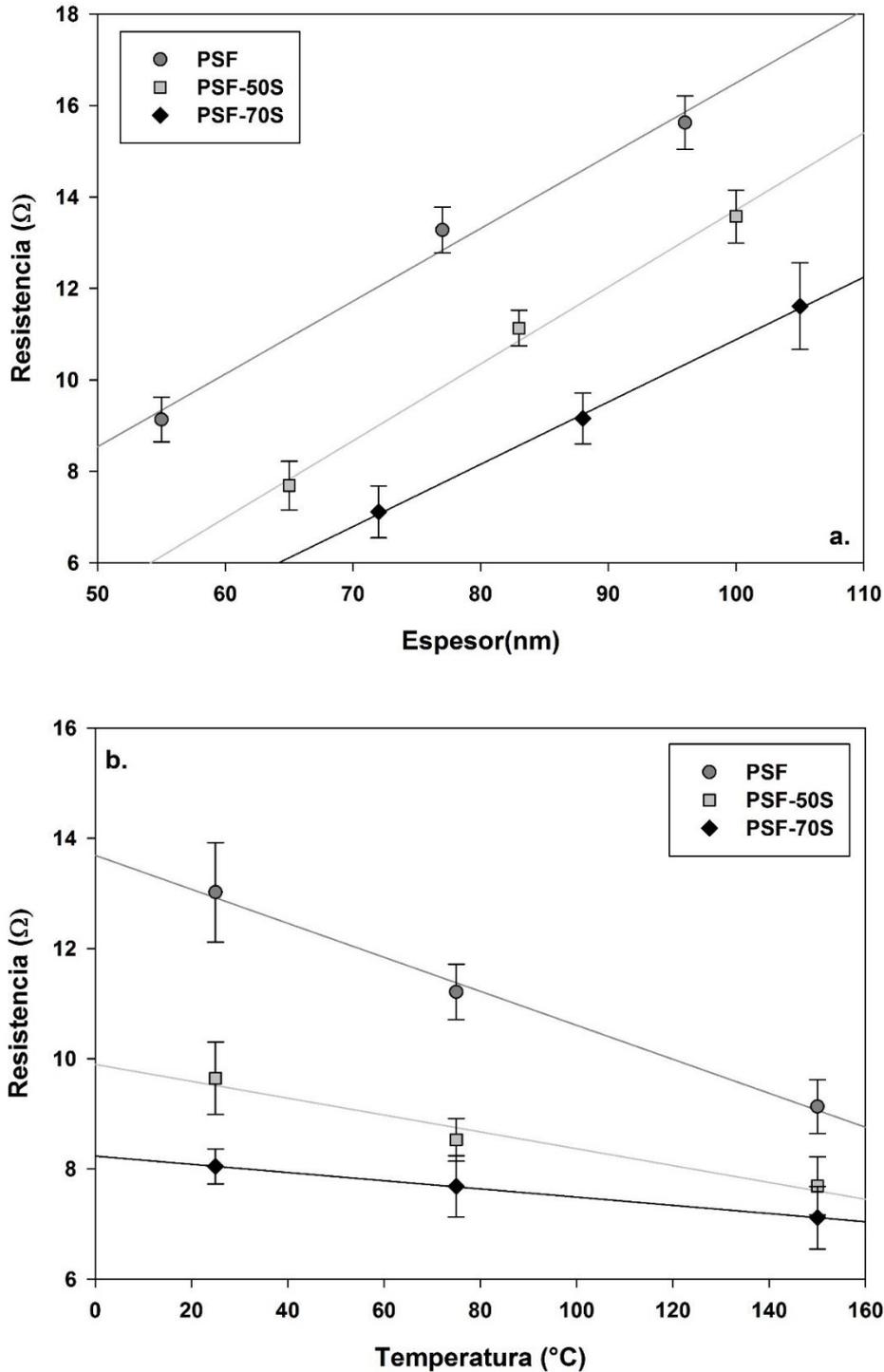
Usando un análisis de DOE, factorial completo, se determinó la influencia de espesor (velocidad), temperatura del post-tratamiento y el grado de sulfonación en la resistencia de las películas delgadas de espesores < 100 nm. El diagrama de Pareto de la **Figura 5.22** muestra la respuesta de resistencia.



**Figura 5.22** Diagrama de Pareto de efectos de la respuesta resistencia en películas de PSF-S

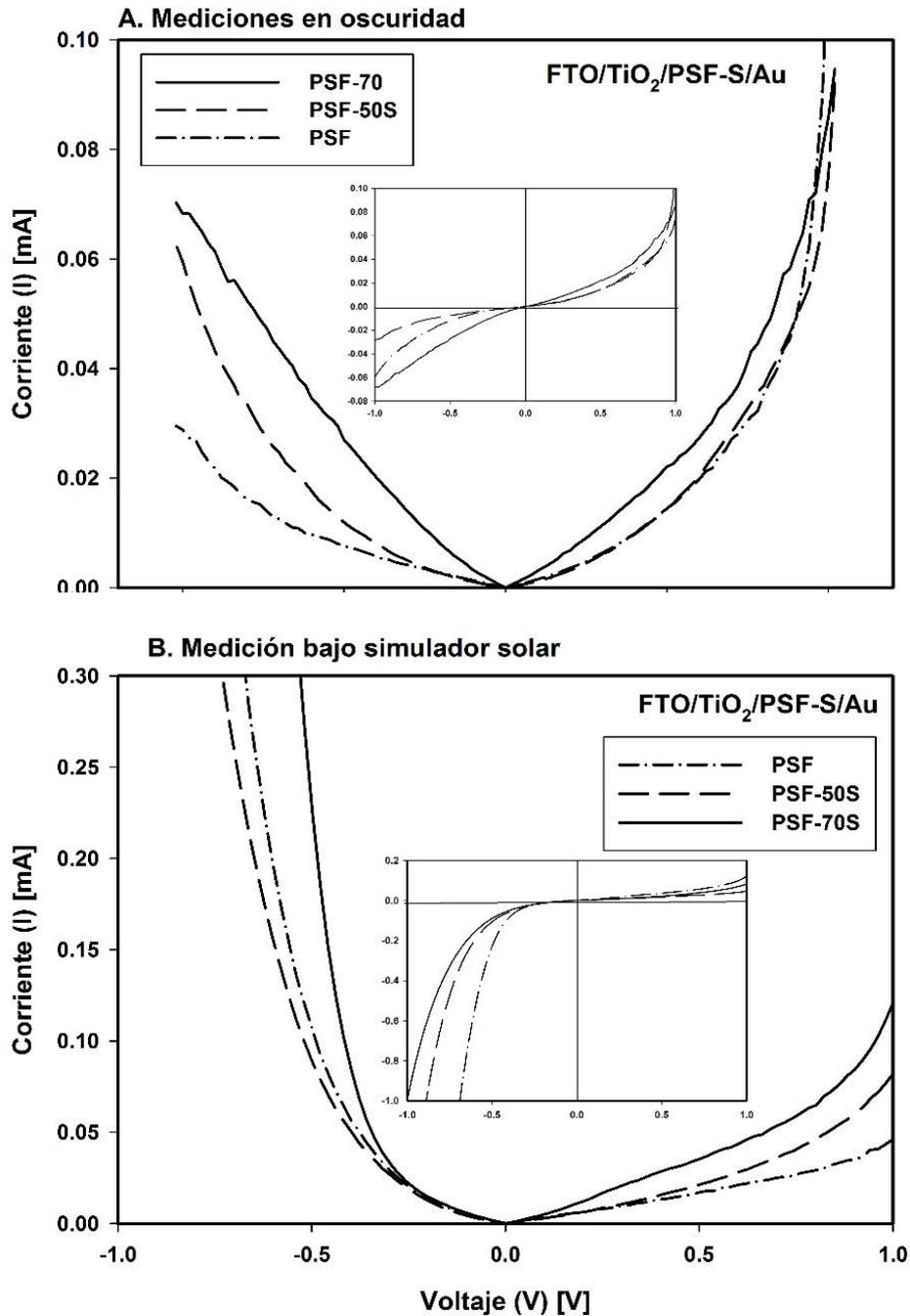
La variable con mayor influencia es la velocidad, relacionada directamente con el espesor, seguida por el grado de sulfonación y la temperatura de post-tratamiento.

Ahora bien, si se grafica la resistencia en función del espesor de la PSF con diferente grado de sulfonación (**Figura 5.23a**) se nota que la resistencia de las películas incrementa al incrementar el espesor, es decir películas con menor espesor tienen mejor conductividad, al igual que películas de PSF-S con mayor grado de sulfonación. Apoyando la hipótesis de que el grado de sulfonación cambiaría las propiedades eléctricas de la PSF. Al igual que lo observado en películas de 1  $\mu\text{m}$  de espesor un post-tratamiento térmico incrementa la conductividad disminuyendo la resistencia como se ve en la **Figura 5.23b**.



**Figura 5.23** Resistencia en función del espesor (a.) y la temperatura (b.) de películas delgadas de PSF y PSF-S tratadas a  $150^{\circ}\text{C}$

Para continuar con los estudios del comportamiento eléctrico se formaron dispositivos con una capa transportadora de electrones ( $\text{TiO}_2$ ), esperando formar un diodo de unión *P-N*. La **Figura 5.24** muestra las gráficas *I vs V* de los diodos medidos en condiciones oscuras y con luz (simulador solar).



**Figura 5.24** Curvas características I vs V de dispositivos tipo diodos.

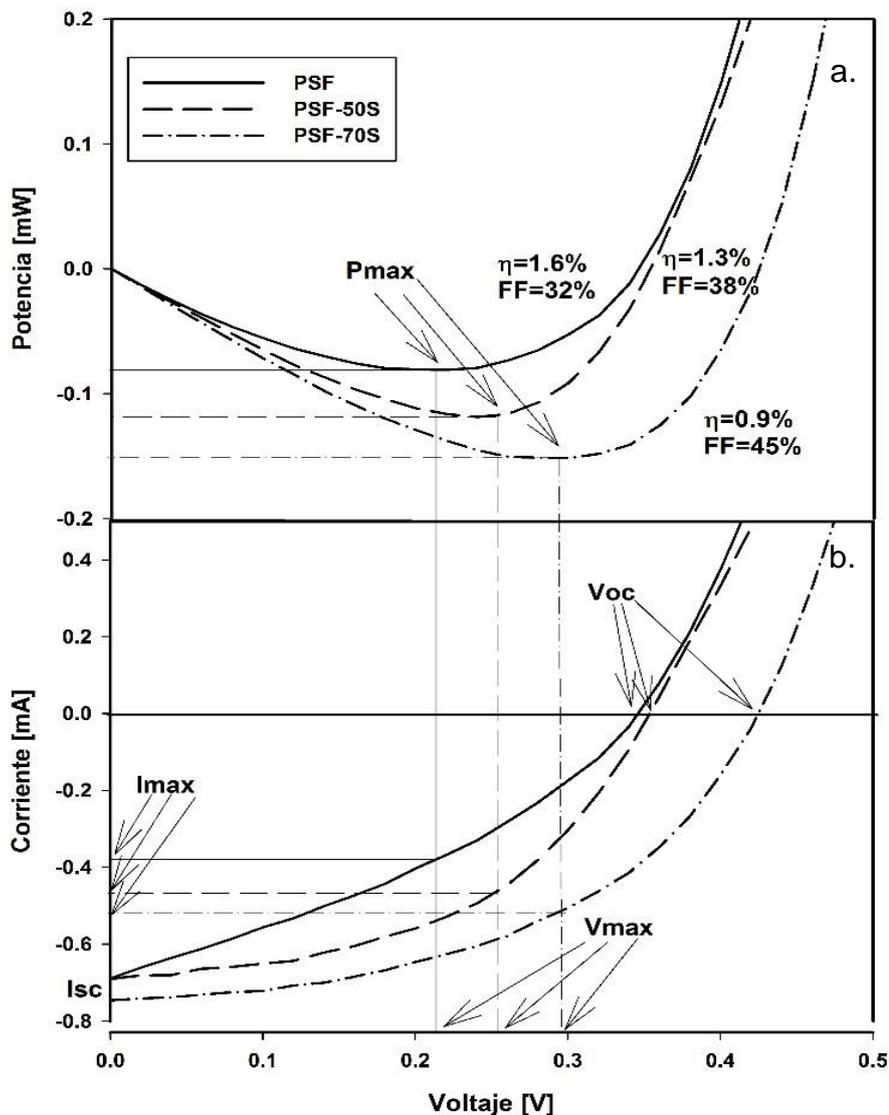
Diodos de configuración FTO/TiO<sub>2</sub>/PSF-S/Au. Las películas de PSF-S depositadas a 4000 rpm tratadas térmicamente a 150°C. **A.** Mediciones tomadas en oscuridad **B.** Mediciones tomadas con simulador solar

Los diodos presentan comportamiento de unión *n-p*, en el que el óxido de titanio mesoporoso actúa como semiconductor tipo *n* y los polímeros evaluados como semiconductores tipo *p*. Al polarizar el diodo vemos una mejor conducción para el polímero 70% sulfonado (PSF-70S) en sentido normal e inverso. Sin embargo, al

medir en presencia de luz en la polarización invertida vemos un incremento abrupto de la corriente de todos los materiales.

## 5.8 Eficiencia de PSF-S en Celdas Solares Perovskita

Se generaron celdas perovskitas de configuración FTO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP/Ag. Las curvas características se muestran en la **Figura 5.25**. Como se observa en las curvas todos los parámetros incrementan su valor al utilizar un polímero con mayor grado de sulfonación lo cual se ve reflejado en la mejora de la eficiencia de las PSC. Sin embargo, las eficiencias son bajas <1.6%.

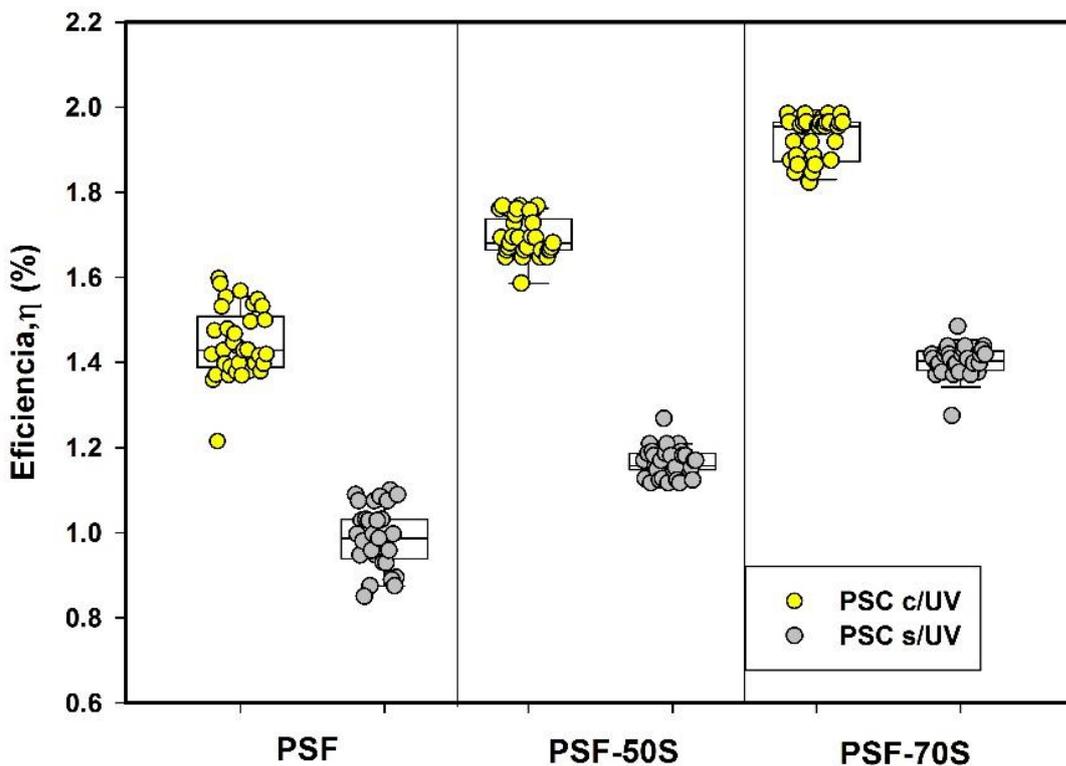


**Figura 5.25** Curvas de potencia (a.) y corriente (b.) en función del voltaje.

En las gráficas se señalan los parámetros más importantes para una celda,  $P_{max}$ : potencia máxima;  $I_{max}$ : corriente máxima;  $V_{max}$ : voltaje máximo;  $I_{sc}$ : corriente de cortocircuito;  $V_{oc}$ : voltaje de circuito abierto y  $\eta$ : eficiencia de las PSC.

Una forma de incrementar la eficiencia de las PSC consiste en fortalecer las interacciones entre las capas. Actualmente, el tratamiento de las superficies poliméricas con radiación ultravioleta es una alternativa limpia y económica a los métodos tradicionales de modificación superficial, <sup>[102]</sup> que se utilizan para eliminar contaminantes orgánicos de la superficie y crear grupo funcionales polares. <sup>[103]</sup> Los fotones ultravioleta poseen energía suficiente para romper algunos enlaces químicos, de forma que pueden inducir la ruptura de cadenas y el entrecruzamiento en la superficie del polímero. Al exponer las superficies tratadas a la atmósfera, se produce su oxidación y la creación de grupos altamente polares tales como grupos hidroxilo, carbonilo y/o ácido carboxílico, que mejoran su hidrofiliidad y adhesión. <sup>[104]</sup>

Con base a esta información se aplicó un tratamiento con luz UV con una lámpara de xenón (185-400 nm) por 10 min. En la **Figura 5.26** se muestra la eficiencia de todas las PSC. De manera general los materiales sulfonados mostraron una eficiencia más alta que la PSF.



**Figura 5.26** Gráfico de la eficiencia ( $\eta$ ) de PSC de con configuración FTO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP.

En el histograma de la **Figura 5.27** se indica el número de PSC evaluadas y su correspondiente PCE para cada uno de los polímeros estudiados. Las PSC tratadas

con luz UV presentan mayor eficiencia que los respectivos materiales sin tratamiento de UV; dicha mejora puede atribuirse a una mejor interacción de tipo superficial entre el HTM y las perovskitas o el cátodo. [105-106]

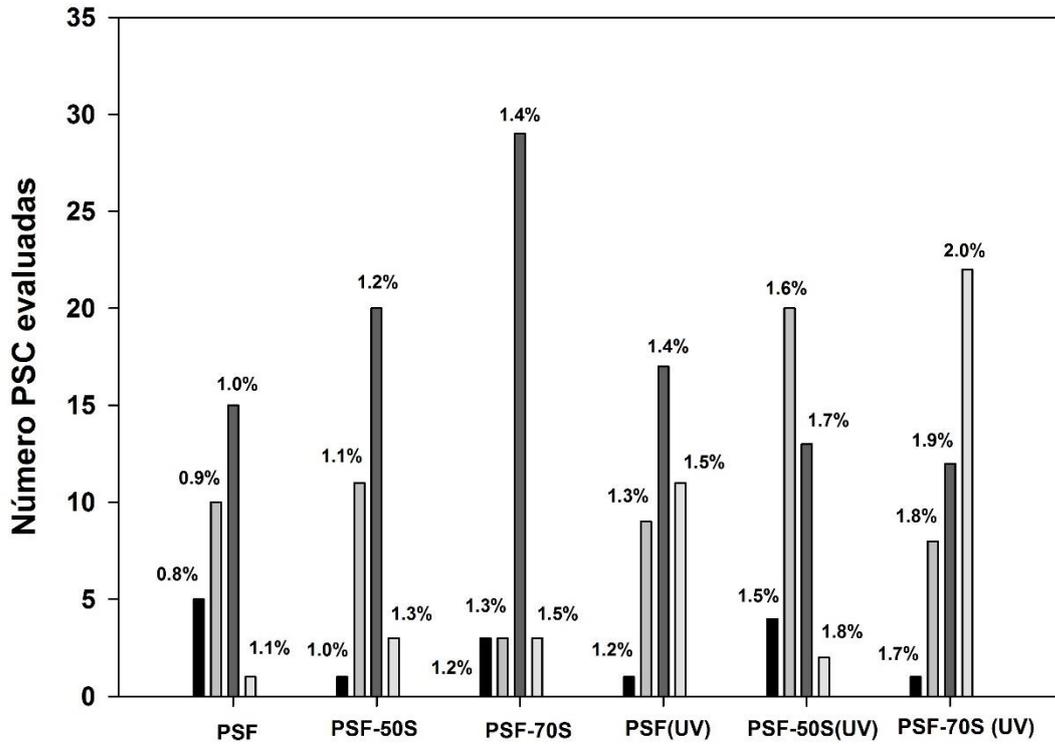


Figura 5.27. Histograma de la eficiencia (PCE) de las PSC.

En la **Figura 5.28** se observa el FF de las PSC obtenido a partir de los parámetros fotovoltaicos de las curvas características. El FF aumenta al tener materiales con mayor grado de sulfonación, sin embargo disminuye con la implementación del tratamiento con luz UV, hasta 10 %. (**Figura 5.29**)

El FF en sí está influenciado por muchos parámetros, el hecho de que disminuya con el tratamiento de luz UV puede relacionarse con las pérdidas por recombinación de portadores dado que con el rompimiento de enlaces se dificulte la difusión del excitón o incluso por un incremento en la resistencia en paralelo y en serie del dispositivo completo.

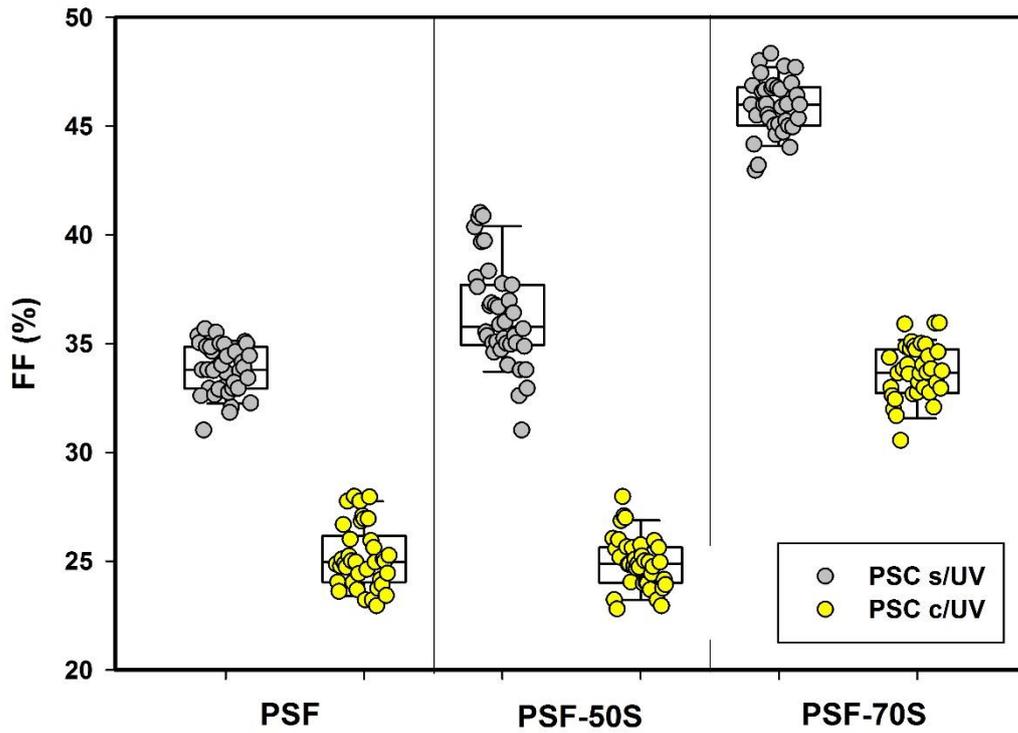


Figura 5.28 Gráfico del FF de PSC de con configuración FTO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP

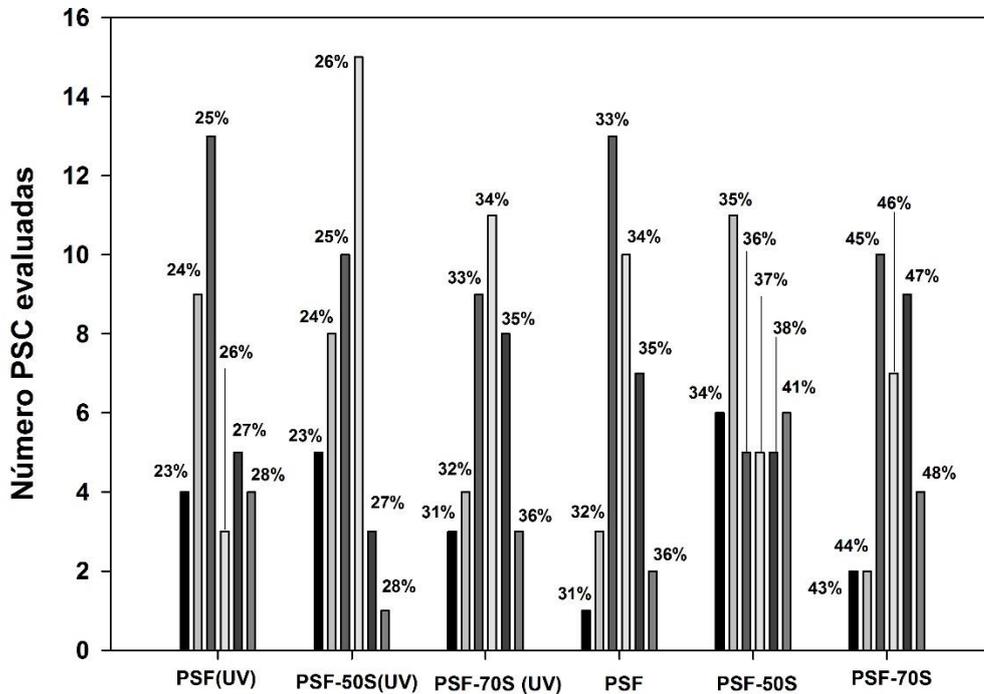


Figura 5.29. Histograma del factor de forma de las PSC

Aun con la implementación de un tratamiento con luz UV los rendimientos no superan el 2%. Estas eficiencias de los dispositivos pueden atribuirse a la movilidad del

transporte de carga intrínseco del material que aún no se determinó, al FTO que tenía una función de trabajo (4.4 eV) con una diferencia mayor con el nivel de energía HOMO de los materiales en comparación a la diferencia con el ITO (4.7 eV) o incluso a la configuración invertida de las celdas que se usaron. Cabe señalar que aunque pareciera que las eficiencias son relativamente bajas, muchos autores reportan eficiencias de 3 a 9 % con materiales convencionales como el PEDOT:PSS; lo cual abre la posibilidad de seguir explorando las polisulfonas sulfonadas, un material no convencional para esta aplicación, con miras a mejorarlo.

### 5.8.1 PSF-S como capa intermedia (buffer)

Como una prueba exploratoria final se evaluó los PSF-S como capa intermedia (buffer) entre un HTM y la perovskita. La configuración de estos dispositivos fue ITO/NiO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP/Ag. En algunos materiales semiconductores se ha determinado que en la unión del HTM con la perovskita la zona útil para la generación de un par electrón-hueco es pequeña, para solucionarlo se busca incrementar la zona de carga espacial (ZCE) añadiendo una zona intrínseca (material sin ningún tipo de dopaje).

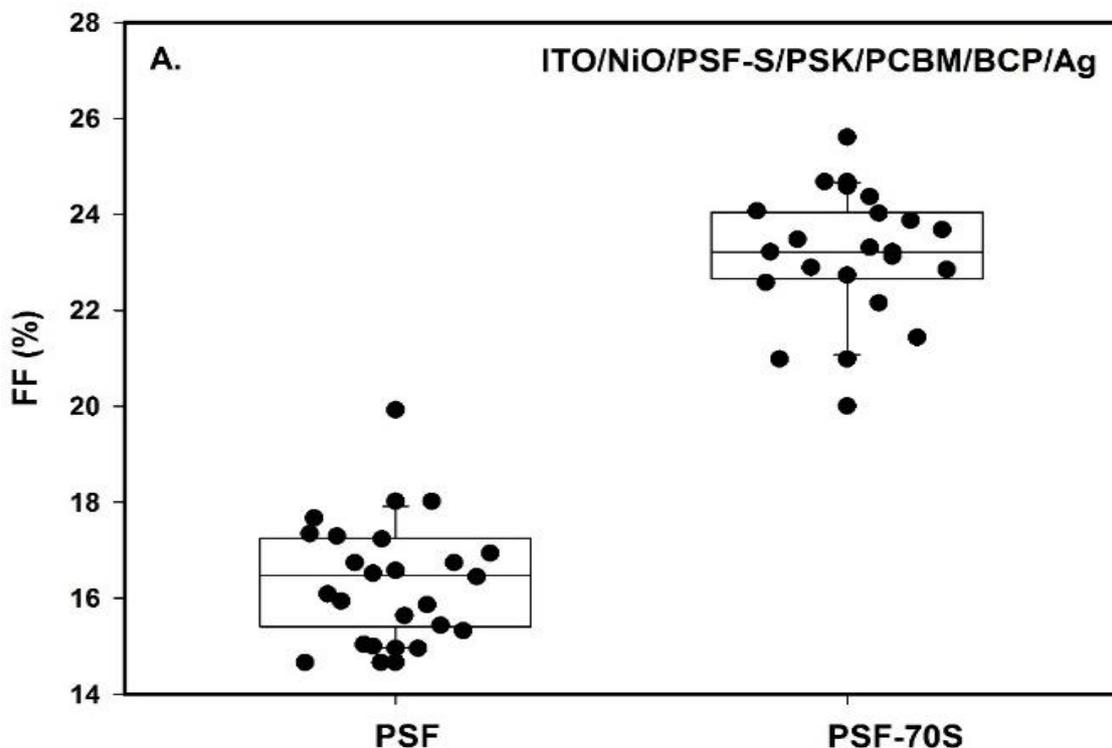
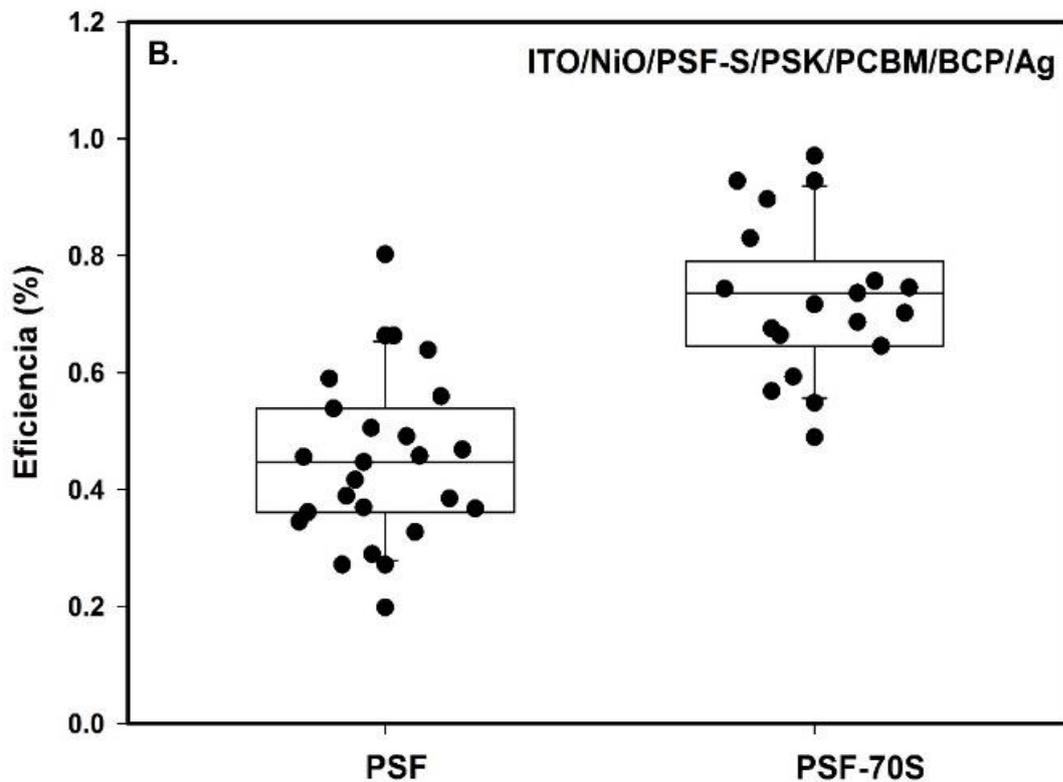


Figura 5.30 Gráficos de FF de PSC de configuración ITO/NiO/PSF-S/PSK/PCBM/BCP/Ag

En la **Figura 5.30** se muestra el FF y en la **Figura 5.31** la eficiencia de las PSC usando la PSF y la PSF-S sulfonada al 70% (PSF-70S) como capa buffer. Es claro que las mejores eficiencias y FF se obtienen con PSF-70S, similar a lo observado usando las PSF-S como HTM. Sin embargo estos rendimientos están por debajo del 1%, mientras que al usar únicamente en NiO como HTL se alcanzan eficiencias del 10%, lo que indica que la polisulfona interfiere en el transporte de huecos, posiblemente el espesor de la capa es muy grande, y por lo tanto la velocidad y el volumen de captación de portadores de carga.



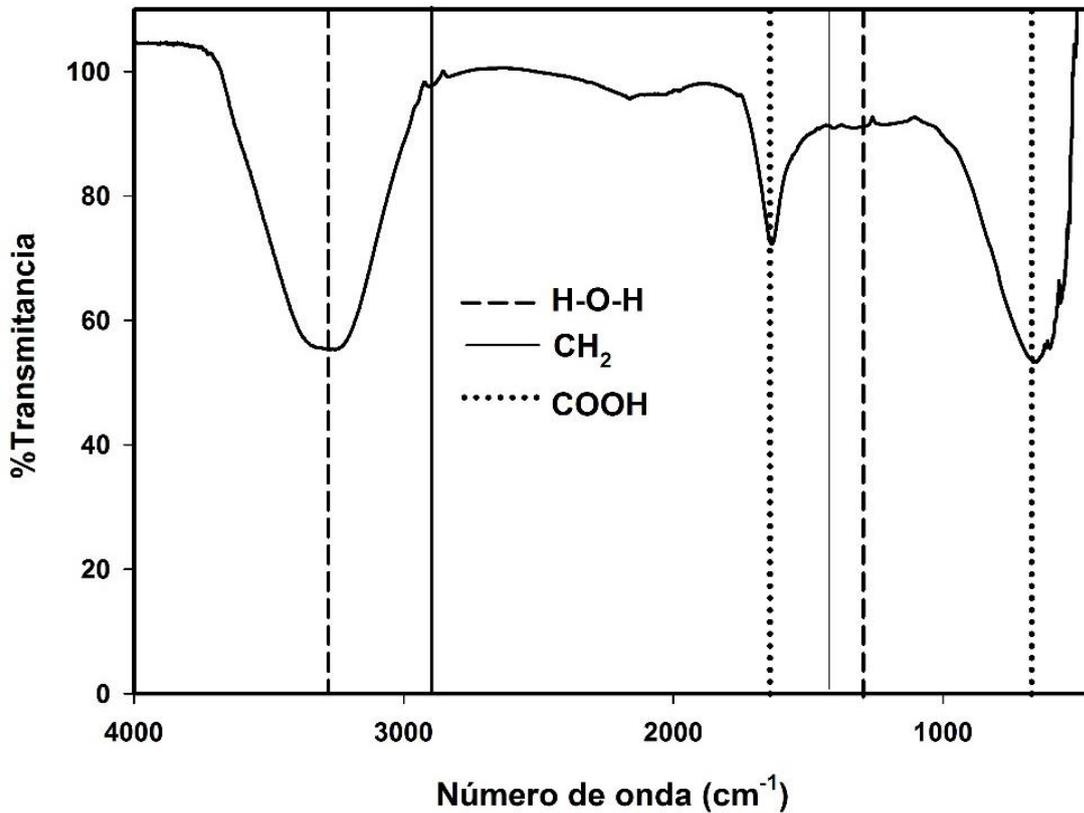
**Figura 5.31** Gráfico de la eficiencia de PSC de configuración ITO/NiO/PSF-S/PSK/PCBM/BMP/Ag

## 5.9 Caracterización del ZnO funcionalizado (ZnO-X, X: Ag, G)

### 5.9.1 Análisis FTIR

Para identificar las modificaciones sobre los nanoaglomerados de ZnO se analizó por espectroscopia infrarrojo dichos nanoaglomerados y en la **Figura 5.32** se muestra el espectro FTIR del ZnO en polvo. La señal de  $3257\text{ cm}^{-1}$  se asocian al estiramiento O-H en muestras húmedas, al estar presente la flexión en  $1342\text{ cm}^{-1}$ . Las señales débiles

de 2889 y 1415  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la unión C-H que pueden atribuirse a residuos de ácido acético en el que se disuelven las partículas ZnO en el proceso de obtención del reactivo comercial. Las señales de 1633 y 665  $\text{cm}^{-1}$  cuando se ve ancha y mediana se asocia a los ácidos carboxílicos.



**Figura 5.32** Espectro FTIR de los nanoaglomerados de ZnO.

Por otro lado, las AgNPs están suspendidas en polietilenglicol y para estabilizar las nanopartículas de plata se coordinan con átomos de azufre del surfactante alcanotiol ( $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{Ag}$ ) presente en la solución. El grupo ácido carboxílico muestra un comportamiento ácido-base que depende del pH. Jasso-Salcedo et al <sup>[107]</sup> encontraron una adecuada actividad catalítica del ZnO funcionalizado con partículas de plata estabilizadas con un alcanotiol con valores de pH 11. La **Figura 5.33** muestra el espectro de AgNPs en solución, la señal 3407  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace O-H de muestras poliméricas y con la señal de 1055 y 664  $\text{cm}^{-1}$  se confirma la presencia de un alcohol primario, las señales de 2956  $\text{cm}^{-1}$  así como la de 1461 y 1348  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al grupo metilo presente en el polietilenglicol y en el alcanotiol, el éter del polietilenglicol se confirma con las señales en 1123 y 589  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales en 2865 y 1637  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas al enlace S-H y al carbonilo (C=O)

respectivamente, y pertenecen al surfactante. Según lo observado con algunos otros metales como el Selenio, las señales de 942 y 832  $\text{cm}^{-1}$  confirman el enlace de coordinación con las nanopartículas.

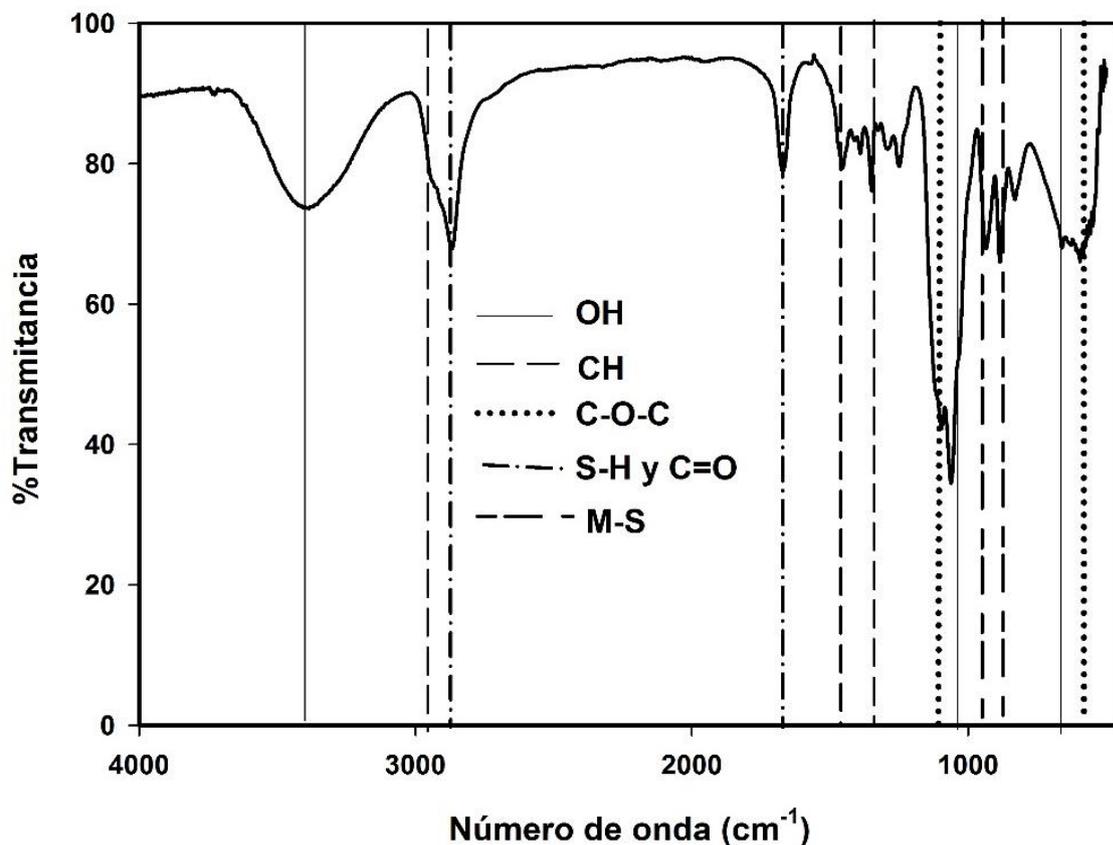


Figura 5.33 Espectro FTIR de AgNPs.

La interacción entre AgNPs-ZnO (ZnO:Ag) y Grafeno-ZnO (ZnO:G) se analizó por espectroscopía de FTIR comparando con los precursores. Al comparar el espectro del ZnO con los ZnO:G (Figura 5.34), la señal en 3257  $\text{cm}^{-1}$  desaparece pues el ZnO:G no está tan húmedo como el ZnO puro; sin embargo, la señal aguda en 3710  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de un alcohol primario ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ) proveniente de los lavados durante la síntesis de ZnO funcionalizadas.

La señal en 1663  $\text{cm}^{-1}$  se ve desplazada por el incremento de grupos carbonilo a 1558  $\text{cm}^{-1}$ . Las señales en 2896, 1415 y 1340  $\text{cm}^{-1}$  confirman la presencia de grupo metilo ( $\text{CH}_2$ ) del grafeno, la señal en 2986 se puede asociar a compuestos insaturados ya sea alquenos o aromáticos, que se confirma aromáticos por las señales de 2032 y 1972  $\text{cm}^{-1}$ , el sobretono de las flexiones fuera del campo C-H; y la señal en 1460  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup> del núcleo bencílico. Las señales por debajo de  $900\text{ cm}^{-1}$  corresponderían a flexiones fuera del plano. Por último la banda ancha en  $532\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar a movimientos de torsión del C-O-H.

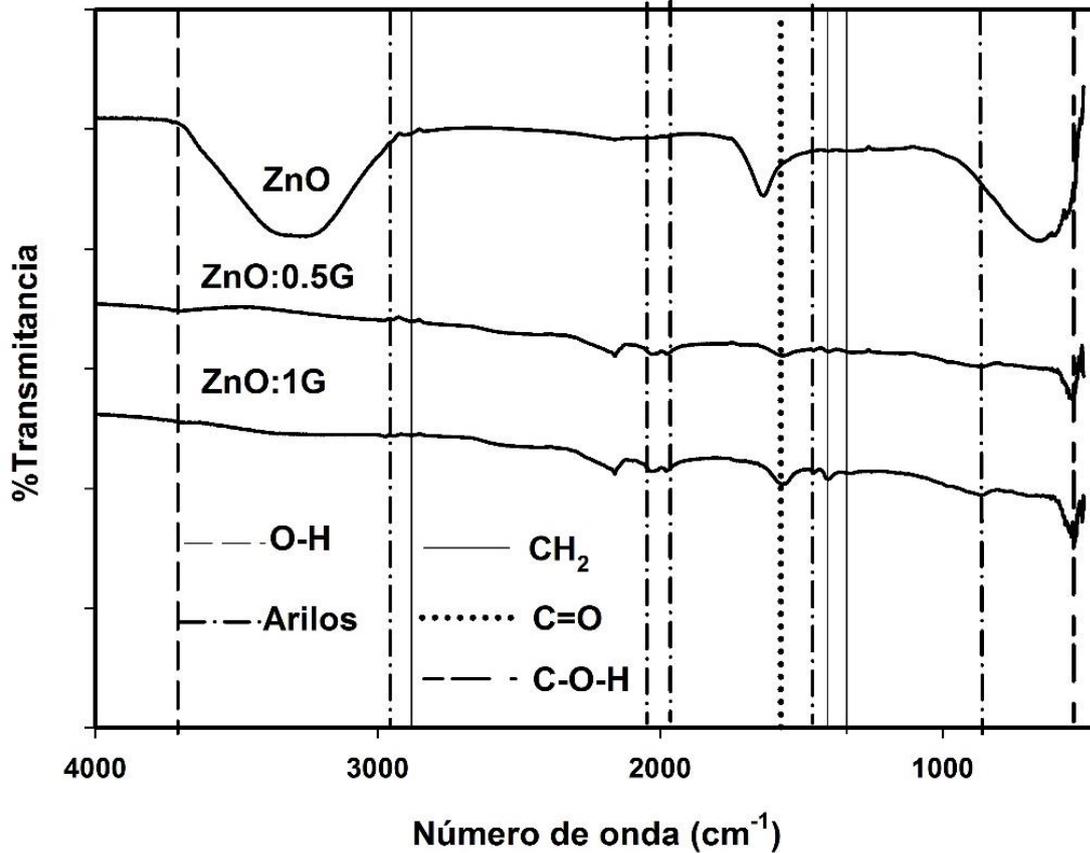


Figura 5.34 Espectro FTIR de ZnO y ZnO:G

El espectro del ZnO funcionalizado con AgNPs estabilizadas se muestra en la **Figura 5.35**, al comparar el espectro con sus precursores que son el ZnO y la AgNPs se observa una señal en  $3331\text{ cm}^{-1}$  asociada al enlace O-H de la humedad de la muestra y a residuos del disolvente de las AgNPs. Las señales observadas en el espectro de AgNPs se mantienen pero en menor intensidad. Analizando los espectros es posible asegurar la interacción de las nanopartículas de plata con los nanoaglomerados de ZnO de los que se partió, ya que si bien no aparece un nuevo enlace entre ambos, el desplazamiento y/o deformación de algunas de las bandas existentes es indicativo de dichas interacciones, como es el caso de las señales alrededor de los  $1700\text{ cm}^{-1}$  y de  $1050\text{ cm}^{-1}$ .

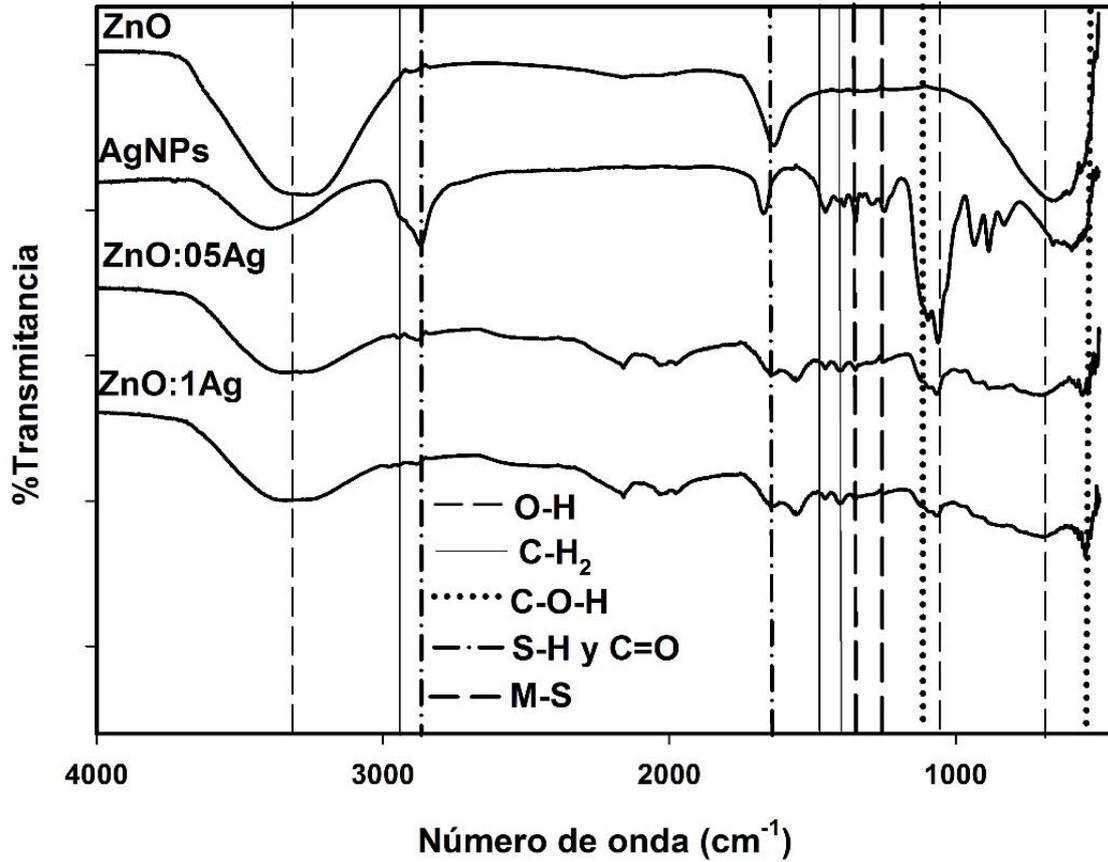


Figura 5.35 Espectro FTIR de ZnO, AgNPs y ZnO:Ag

### 5.9.2 Análisis Elemental

Para complementar la caracterización se realizó el análisis elemental por ICP-OES. Para este análisis se hizo una digestión ácida de las muestras con HNO<sub>3</sub> al 70%. El total de zinc y plata fue medido en la longitud de onda 328.1nm y 213nm, respectivamente. Los resultados se muestran en la **Tabla 5.5**, estos resultados se compararon con los obtenidos por EDX.

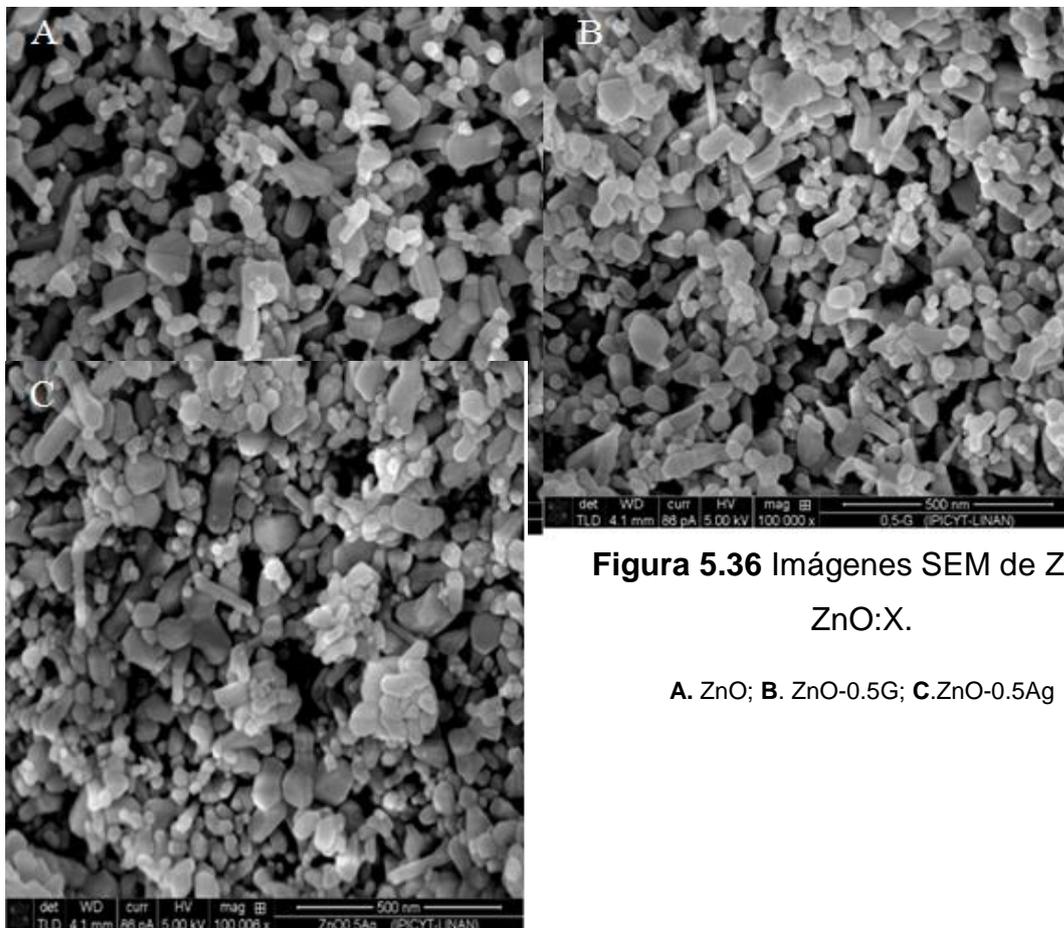
**Tabla 5.5** Análisis elemental de ZnO-X

Muestra	Zn	Zn	Ag	Ag	C
	[%w/w] ICP-OES	[%w/w] EDX	[%w/w] ICP-OES	[%w/w] EDX	[%w/w] EDX
<b>ZnO:0.5Ag</b>	61.65	60.26	0.786	0.36	10.43
<b>ZnO:1Ag</b>	68.40	64.42	0.984	0.72	9.62
<b>ZnO:0.5G</b>	65.96	66.10	-	-	18.66
<b>ZnO:1G</b>	68.13	59.96	-	-	20

El porcentaje de Zn con ambas técnicas está entre 60 y 69%; mediante EDX se encontraron trazas de aluminio pero no fueron significativas. El porcentaje de plata en los ZnO:Ag es menor al 1% para ambas muestras, y presentan un porcentaje alrededor del 10% de C correspondiente a los residuos del disolvente y surfactante que tenían las AgNPs. En el caso del ZnO:G es posible apreciar el incremento del porcentaje en peso del carbono al incrementar la concentración de grafeno en la muestra.

### 5.9.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología y el tamaño de las partículas se obtuvieron a través de imágenes de SEM. La **Figura 5.36** muestra imágenes SEM del precursor ZnO y ZnO:X.



**Figura 5.36** Imágenes SEM de ZnO y ZnO:X.

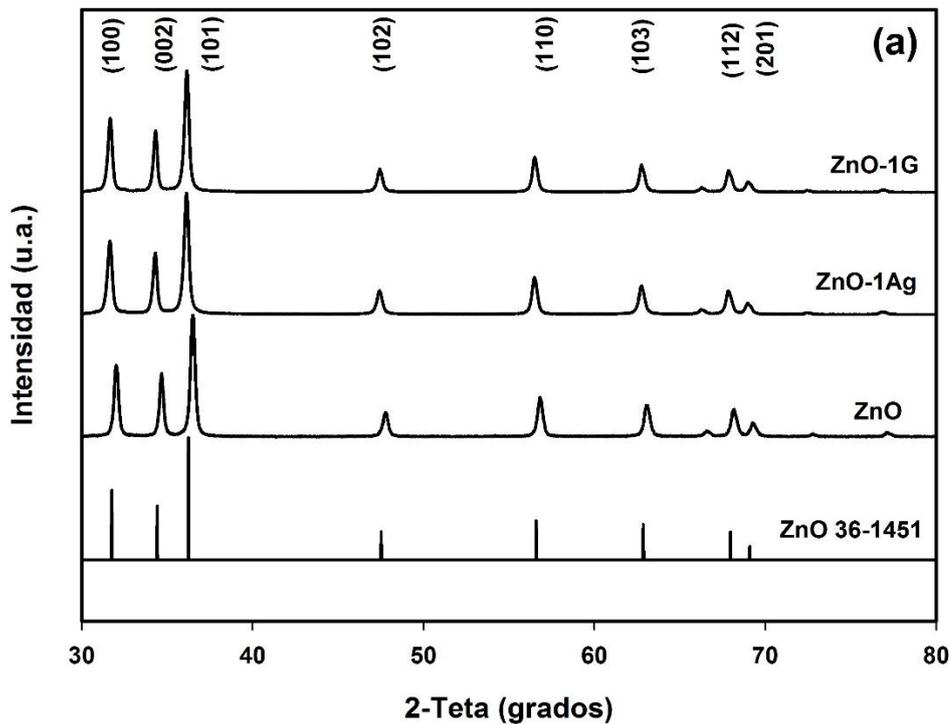
A. ZnO; B. ZnO-0.5G; C. ZnO-0.5Ag

Se observa principalmente una morfología de tetrápodos y prismas (nanobarras), con tamaño de partículas entre 12nm y 120 nm. En las imágenes SEM del ZnO:G no se observan las láminas del grafeno, lo cual sería indicativo de que los nanoaglomerados

de ZnO lo cubren. En algunas zonas de las muestras de ZnO:Ag se observan las partículas un tanto más aglomeradas, posiblemente en restos de surfactante, y conservan su morfología original (tetrápodos y barras).

#### 5.9.4 Difracción de Rayos X

La **Figura 5.37** muestra el patrón de difracción de Rayos X de ZnO en forma de barras (carta de identificación JCPDS 36-1451) y los difractogramas del ZnO usado como precursor y los modificados ZnO:1X. El difractograma de ZnO muestra señales atribuidas a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (201) correspondiente a la estructura wurtzita hexagonal del óxido de zinc. Los ZnO:1X mantienen las señales características observadas en el ZnO, y no se parecían nuevas señales que pudiesen asociarse a la plata o al óxido de grafeno, lo que no implica necesariamente que no estén presentes, sino que no se detectan debido al bajo porcentaje de éstos en las muestras.

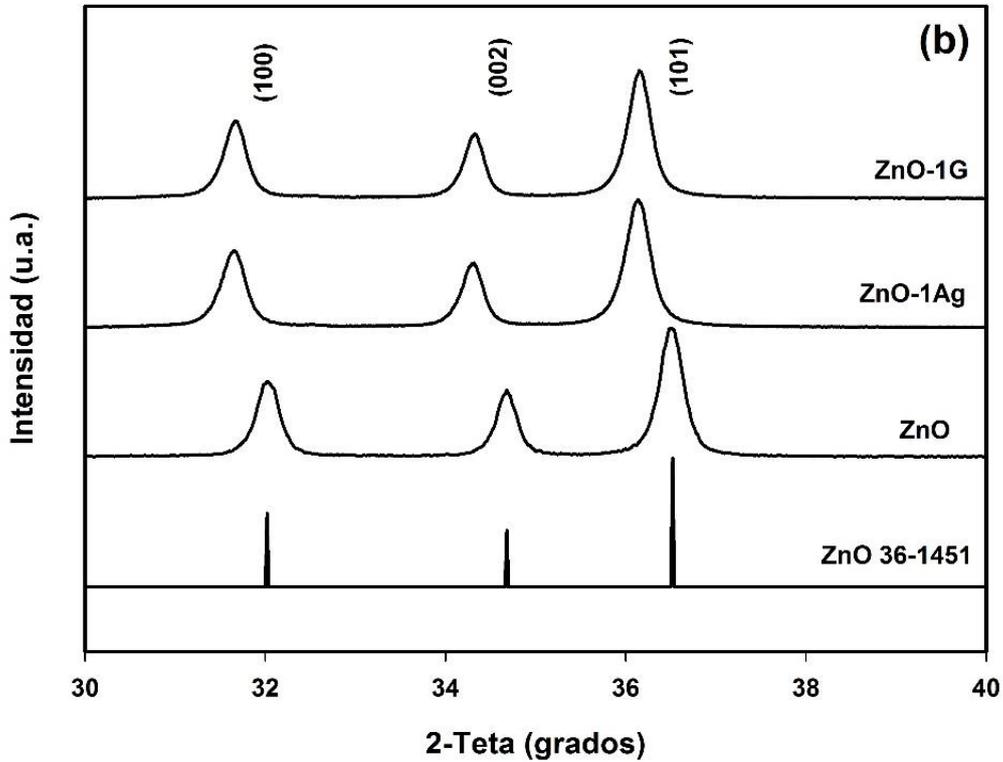


**Figura 5.37** Difractogramas XRD de ZnO, ZnO:1G y ZnO:1Ag

En los difractogramas se señalan los planos de ZnO de acuerdo al patrón de difracción. Modificado de Jasso-Salcedo, 2014 <sup>[106]</sup>

De acuerdo a lo descrito por Jasso-Salcedo et al. <sup>[106]</sup> el plano principal (101) del ZnO indica una tendencia a crecer a lo largo del eje c para formar nanobarras con punta piramidal y punta del plano, lo que se corrobora en las imágenes SEM de la **Figura**

5.36. En la **Figura 5.38**, al ampliar el intervalo de 2 teta, observamos ligeros desplazamiento de las señales a ángulos bajos, lo que indica la interacción de la plata y del óxido de grafeno con la estructura cristalina del ZnO.

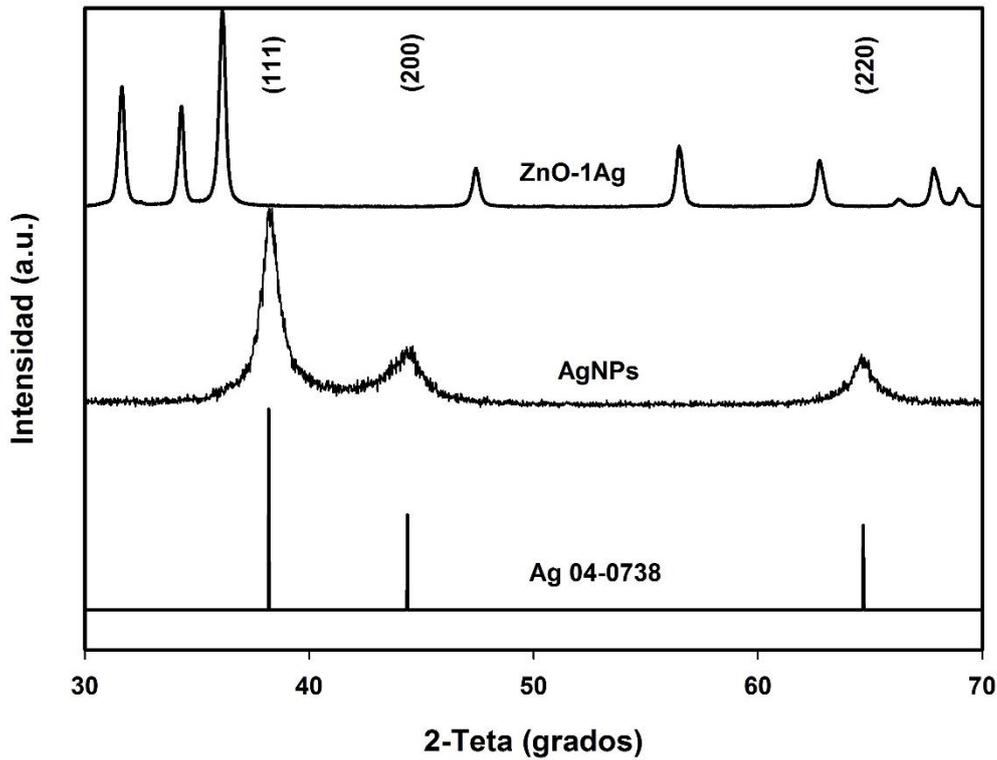


**Figura 5.38** Acercamiento de difractogramas XRD de ZnO, ZnO:1G y ZnO:1Ag

Modificado de Jasso-Salcedo, 2014 <sup>[106]</sup>

Dicho desplazamiento, debido a la modificación de los parámetros de red, se puede asociar a la interacción que tienen tanto la plata como el óxido de grafeno con el ZnO, siendo mayor el desplazamiento para la muestra con plata, como consecuencia de su menor tamaño respecto al óxido de grafeno.

En la **Figura 5.39** se presentan el patrón de difracción de Rayos X de plata en forma de barras (JCPDS04-0783); el difractograma de AgNPs estabilizadas en solución, que coincide con los planos de una estructura cubica centrada en las caras (FCC); y el difractograma para la muestra ZnO-1Ag.

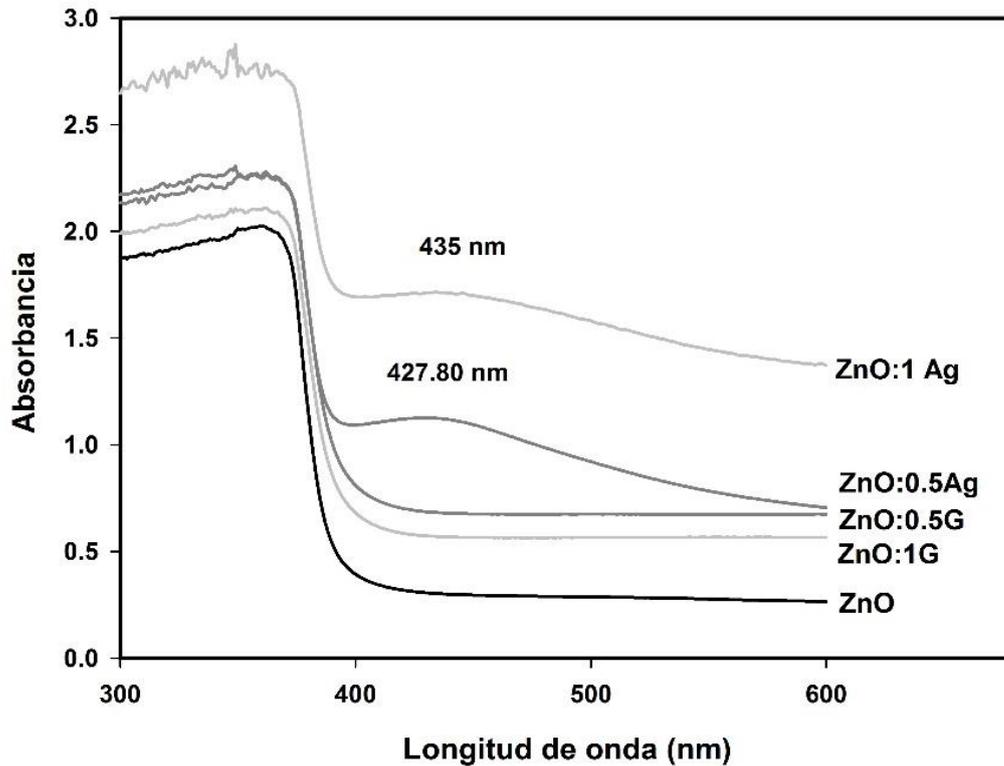


**Figura 5.39** Difractogramas XRD de ZnO, ZnO:1Ag y AgNPs

En el caso del difractograma de ZnO:1Ag no se observa ninguno de los planos de estructuras de plata, probablemente debido a la baja concentración, como ya se mencionó, aunque se tiene la certeza de la presencia de plata en el ZnO:1Ag por las técnicas de ICP-OES y EDX acoplado al SEM.

### 5.9.5 Espectroscopia UV-Vis

Por concluir con la caracterización, en la **Figura 5.40** se presenta los espectros UV-vis de las ZnO: X. Todas las muestras exhiben una banda en 362nm correspondiente a la absorción del ZnO debido a la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Los valores de banda prohibida se muestran en la **Tabla 5.6**, estos valores se estimaron usando la longitud de onda ( $\lambda$ ) obtenida la intersección entre la pendiente de la curva y el eje x, y utilizando la siguiente ecuación:  $E_g = 1240/\lambda$ .



**Figura 5.40** Espectro UV-Vis del ZnO:X

En el caso de las muestras de ZnO funcionalizado con AgNPs se observa una banda en 427.8 y 435.06nm que corresponde a la resonancia de plasmón de las AgNPs.

**Tabla 5.6** Estimación de banda prohibida para ZnO:X

Muestra	Intersección ( $\lambda$ ), [nm]	E <sub>g</sub> [eV]
ZnO	390.17	3.18
ZnO:1G	397.77	3.12
ZnO:0.5G	400.05	3.09
ZnO:1Ag	411.25	3.02
ZnO:0.5Ag	399.30	3.11

La adición de grafeno y plata redujo la distancia entre los niveles de energía HOMO y LUMO de los ZnO, que se traduce en la reducción de la banda prohibida.

Se puede notar que a medida que se incrementó la cantidad de grafeno, la banda gap se incrementó, ello debido a un efecto de apantallamiento de las láminas de grafeno que limitan la cantidad de energía que alcanza la superficie del ZnO.

## 5.10 Caracterización de las películas delgadas de los compositos poliméricos

Para la caracterización se realizó un diseño factorial completo con el software MINITAB, obteniendo 8 experimentos para cada uno de los polímeros a probar PSF-70S y PEDOT:PSS.

### 5.10.1 Caracterización eléctrica

Se depositaron películas delgadas de los compositos con espesores uniformes alrededor de  $1\mu\text{m}$  por spin-coating. Como se mencionó en la parte experimental se caracterizaron las películas eléctricamente mediante la resistividad y la resistencia en hoja así como por espectroscopia UV-Vis para conocer la transmitancia de las películas delgadas obtenidas.

**Tabla 5.7** Caracterización eléctrica y óptica de películas delgadas del composito PEDOT:PSS/ZnO:X

	%ZnO-X <sup>1</sup>	Resistividad ( $\rho$ ) [ $\Omega/\text{cm}$ ]	R <sub>sh</sub> [ $M\Omega/\square$ ]	Transmitancia [%]
<b>PEDOT:PSS</b>	-	30.55	0.351	96.75
<b>ZnO:0.5Ag</b>	0.25	69.43	0.798	94.91
<b>ZnO:0.5G</b>	0.25	140.47	1.61	95.65
<b>ZnO:1Ag</b>	0.25	275.58	3.17	95.31
<b>ZnO:0.5G</b>	0.5	347.17	3.99	94.53
<b>ZnO:0.5Ag</b>	0.5	456.63	5.25	94.17
<b>ZnO:1Ag</b>	0.5	620.47	7.13	95.85
<b>ZnO:1G</b>	0.25	691.67	7.95	94.44
<b>ZnO:1G</b>	0.5	772.74	8.88	93.92

<sup>1</sup> Porcentaje de ZnO:X en el composito

La resistividad y la R<sub>sh</sub> de las películas de PEDOT:PSS está muy por debajo de los valores de la PSF-70S lo que indica su mejor conductividad; sin embargo, la PSF-70S

tiene mejor transmitancia. En la **Tabla 5.7** se muestran los valores numéricos de la resistividad, la  $R_{sh}$  y la transmitancia de las películas de los compositos con PEDOT:PSS, lo primero a resaltar es que la adición del ZnO incrementa la resistividad del material, posiblemente debido a que los nanoaglomerados interfieren en el movimiento de las cargas del material. Con base a esto, se concluye que no es adecuado la adición de ZnO funcionalizado al PEDOT:PSS, a través de un proceso mecánico.

Contrario a lo observado con los compositos PEDOT:PSS, en los compositos con la PSF-70S es beneficiosa la adición del ZnO funcionalizado, ya que reduce significativamente la resistividad y la  $R_{sh}$ . En la **Tabla 5.8** se muestran la resistividad, la  $R_{sh}$  y la transmitancia de las películas de los compositos con PSF-70S.

**Tabla 5.8** Caracterización eléctrica y óptica de películas delgadas del composito PSF-70S/ZnO:X

	%ZnO-X <sup>1</sup>	Resistividad ( $\rho$ ) [ $\Omega/cm$ ]	$R_{sh}$ [ $M\Omega/\square$ ]	Transmitancia [%]
<b>PSF-70S</b>	-	1144.92	42.10	98.83
<b>ZnO:1Ag</b>	0.5	150.20	1.73	96.71
<b>ZnO:1G</b>	0.5	534.38	6.14	97.62
<b>ZnO:0.5Ag</b>	0.5	2 231.56	25.65	95.92
<b>ZnO:0.5Ag</b>	0.25	2 342.91	26.93	97.40
<b>ZnO:1G</b>	0.25	2 429.53	27.92	96.25
<b>ZnO:1Ag</b>	0.25	2 821.87	32.43	97.04
<b>ZnO:0.5G</b>	0.5	2 882.35	33.12	92.74
<b>ZnO:0.5G</b>	0.25	4 510.55	38.63	98.06

<sup>1</sup> Porcentaje de ZnO:X en el composito

En ambos compositos la resistividad más baja se obtiene con el ZnO:Ag, con PSF-70S, donde tiene un efecto positivo la modificación con 1% de AgNPs, disminuyéndose la resistividad 86.88% y la  $R_{sh}$  en 95.89%, en tanto que para el PEDOT:PSS incrementó tanto la resistividad como la  $R_{sh}$  en 56%.

Analizando únicamente los compositos con PSF-70S, el segundo composito con menor resistividad y  $R_{sh}$  se obtiene con el ZnO:G modificado con 1% de grafeno, para este composito la resistividad disminuyó 53.3% y la  $R_{sh}$  en un 85.4%. La adición de un material semiconductor inorgánico (ZnO) funcionalizado con 1% de plata incrementa la conductividad del PSF-70S, siendo 5 veces mayor el valor de la resistividad y la  $R_{sh}$  del PEDOT:PSS.

### 5.10.2 Análisis electroquímico

Al igual que como se describió en el apartado 5.5.2 a través de un análisis electroquímico, se determinaron los niveles HOMO y LUMO de los compositos con mejor resistividad.

En la **Tabla 5.9** se muestran la caracterización electroquímica de los compositos de PEDOT:PSS. En ambos compositos la banda prohibida aumenta con respecto al precursor (PEDOT:PSS), razón por la cual aumentó la resistividad del material.

**Tabla 5.9** Caracterización electroquímica de las películas de los compositos PEDOT:PSS/ZnO:0.5X depositadas sobre FTO

	Compositos poliméricos de PEDOT:PSS/ZnO:X		PEDOT:PSS
	X= Ag (0.5%)	X= G (0.5%)	
<b><math>E_{ox,onset}</math></b>	0.624	0.324	0.776
<b><math>E_{red,onset}</math></b>	-2.012	-0.755	-1.804
<b>HOMO</b>	5.02	4.72	5.18
<b>LUMO</b>	2.39	2.07	2.60
<b><math>\Delta E</math></b>	<b>2.63</b>	<b>3.20</b>	<b>2.58</b>

A diferencia de lo observado en los compositos con PEDOT:PSS/ZnO:0.5X en los compositos PSF-70S/ZnO:1X el valor de la banda gap disminuye en poco más de 0.5 eV (**Tabla 5.10**), mejorando la conductividad del material con respecto al precursor PSF-70S.

**Tabla 5.10** Caracterización electroquímica de las películas de los composites PSF-70S/ZnO:1X depositadas sobre FTO

	Compositos poliméricos de PSF-70S/ZnO:X		PSF-70S
	X: Ag (1%)	X: G (1%)	
<b>E<sub>ox,onset</sub></b>	0.59	0.62	0.79
<b>E<sub>red,onset</sub></b>	-0.80	-0.79	-1.22
<b>HOMO</b>	4.99	5.02	5.19
<b>LUMO</b>	3.60	3.62	3.17
<b>ΔE</b>	<b>1.39</b>	<b>1.4014</b>	<b>2.01</b>

### 5.10.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Como ya se ha mencionado, además de las propiedades química del material, algunas propiedades físicas de las películas influyen en la conductividad del material en un dispositivo optoelectrónico, fue por ello que se determinó la morfología de las películas en función de su rugosidad, en la **Tabla 5.11** se presentan las rugosidades de las películas de las imágenes obtenidas por AFM.

**Tabla 5.11** Espesores y rugosidad de las películas de los compositos

	Espesor [nm]	Rugosidad (Ra)		Espesor [nm]	Rugosidad (Ra)
<b>PSF-70S</b>	1185	19.04	<b>PEDOT:PSS</b>	893	33.46
<b>PSF-70S/ ZnO:1Ag</b>	1243	1070.00	<b>PEDOT:PSS/ ZnO:0.5Ag</b>	957	539.60
<b>PSF-70S/ ZnO:1G</b>	1048	156.08	<b>PEDOT:PSS/ ZnO:0.5G</b>	903	1213.90

La rugosidad de manera general incrementa con la adición del ZnO:X en ambos polímeros. La rugosidad media más alta para compositos de PSF-70S se alcanza al usar ZnO:Ag, caso contrario a los compositos de PEDOT:PSS que es con la adición del ZnO-G. Las **Figura 5.41** y **5.42** muestran imágenes de altura y fase de películas de compositos así como una imagen 3D de la imagen de altura.

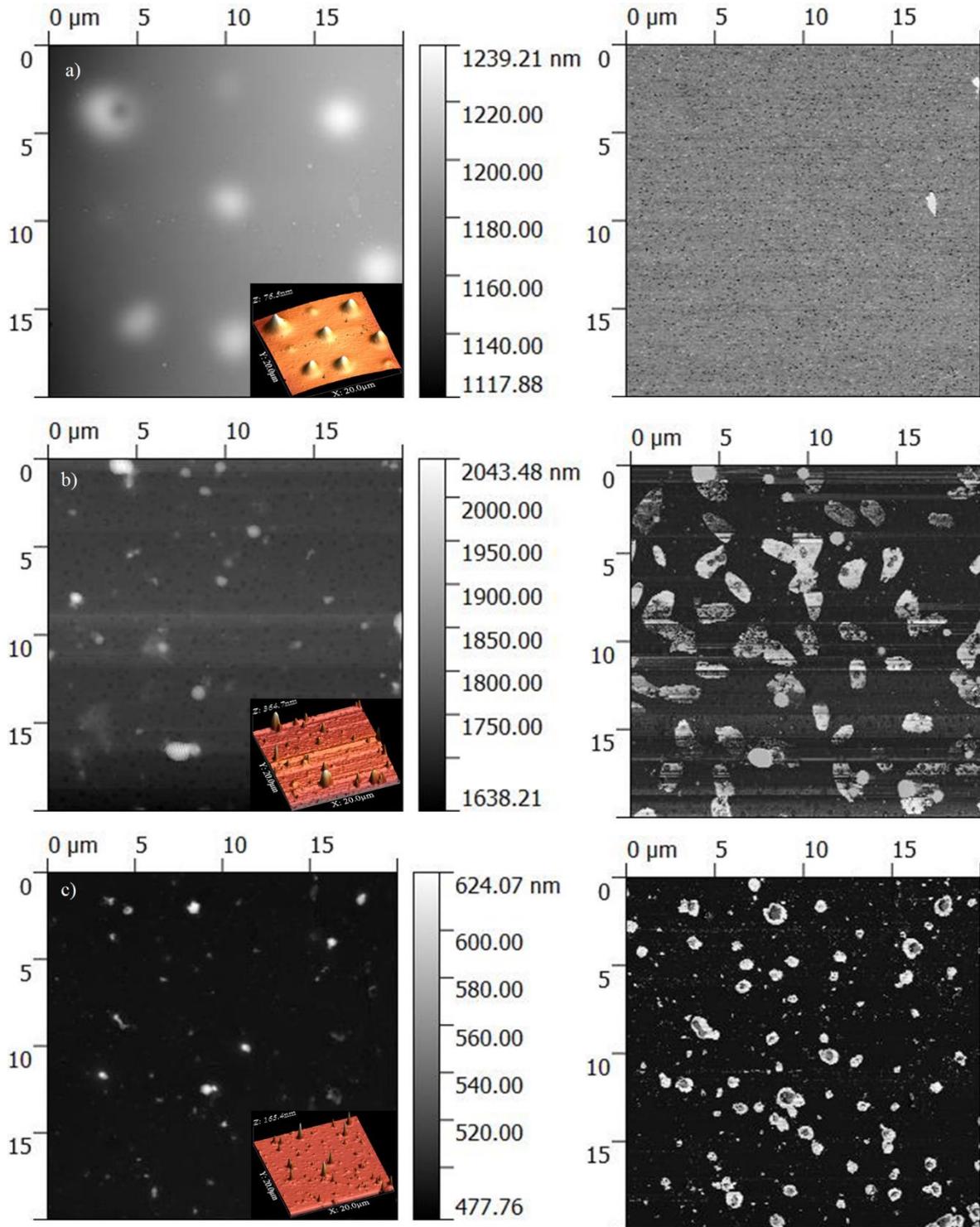
La imagen de altura de PSF-70S de la **Figura 5.41** muestra burbujas formadas del mismo material, solo cuando se usó cloroformo como disolvente. Las elevaciones medidas en las imágenes 3D de las películas de los compositos son 163 nm y 364 nm para PSF-70S/ZnO:Ag y PSF-70S/ZnO:G, respectivamente. La altura de las elevaciones es mayor a la de las burbujas de la PSF-70S que es de 76.5 nm lo que indica que las elevaciones se forman por la presencia del ZnO:X adicionado. Entonces las elevaciones son cúmulos del ZnO:X lo suficientemente grandes para formar protuberancias en la película.

En las imágenes de fase además de mostrar los cúmulos grandes de ZnO:X se aprecian el material disperso que no forma protuberancias. La imagen de fase del PSF-70S/ZnO:G presenta una fase en forma de hoja, lo que indicaría que el ZnO se depositó sobre las láminas de óxido de grafeno como lo observado en el trabajo de Cervantes et al, <sup>[108]</sup> por lo que la acumulación de láminas da lugar a esta forma de hoja.

Mientras que en el ZnO:Ag las nanopartículas de plata por su tamaño (7nm) se depositaron sobre el ZnO formando cúmulos más pequeños.

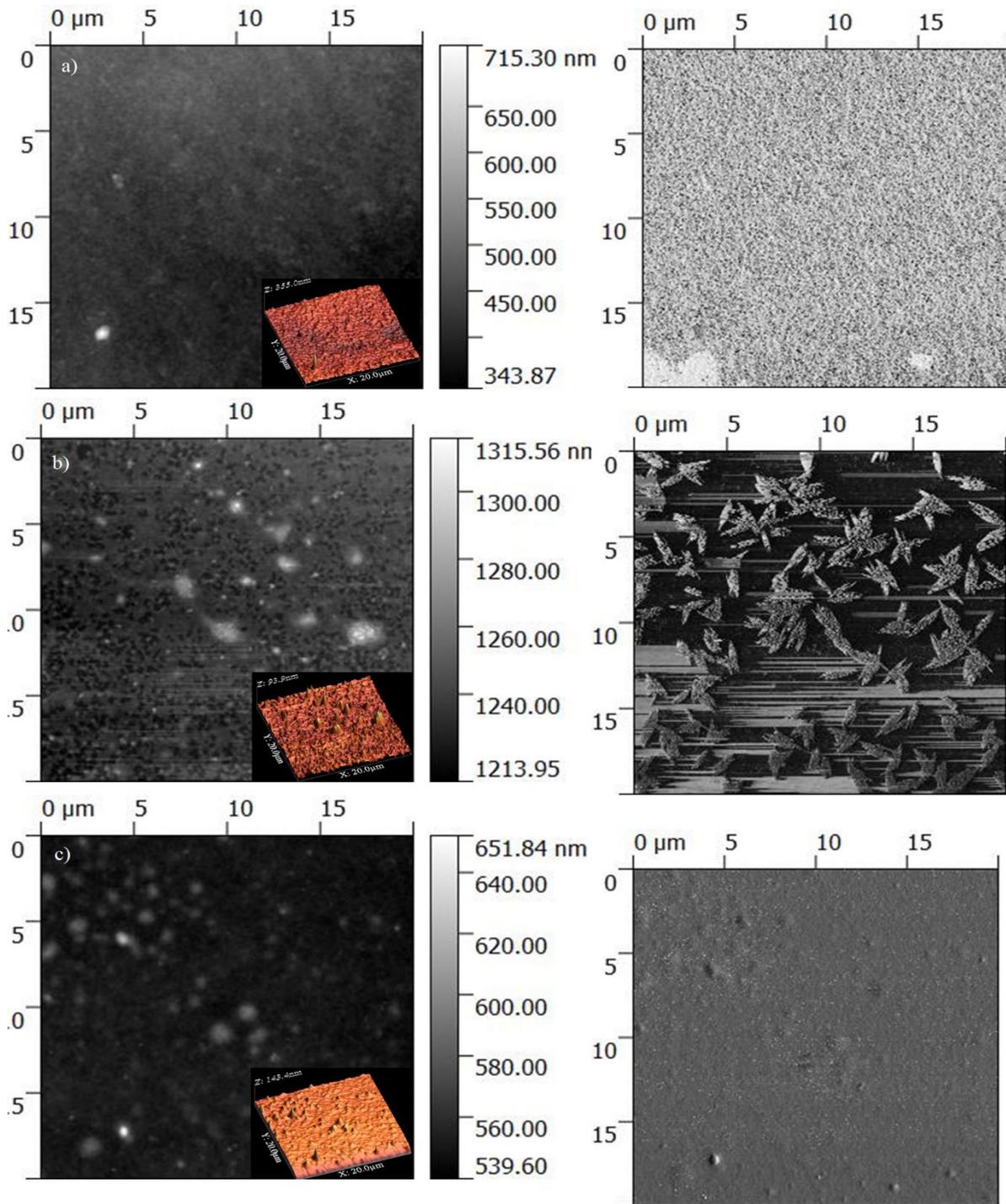
La **Figura 5.42** muestra imágenes de altura y fase de películas de compositos PEDOT:PSS/ZnO:X así como una imagen 3D de la altura.

La imagen de fase de PEDOT:PSS/ZnO:G muestra hojas similares a las observadas en el PSF-70S/ZnO:G pero en este caso su forma es puntiaguda, más delgadas y mucho más definidas por la formación de aglomerados por el agua usada como disolvente.



**Figura 5.41** Imágenes por AFM de 20 × 20 μm de películas de PSF-70S/ZnO:X.

a) Imágenes de Altura y Fase de la PSF-70S de 20x20 μm. b) Imágenes de Altura y Fase de los composites PSF-70S/ZnO:G. c) Imágenes de Altura y Fase de los composites PSF-70S/ZnO:Ag



**Figura 5.42** Imágenes por AFM de 20 × 20 μm de películas de PEDOT:PSS/ZnO:X.

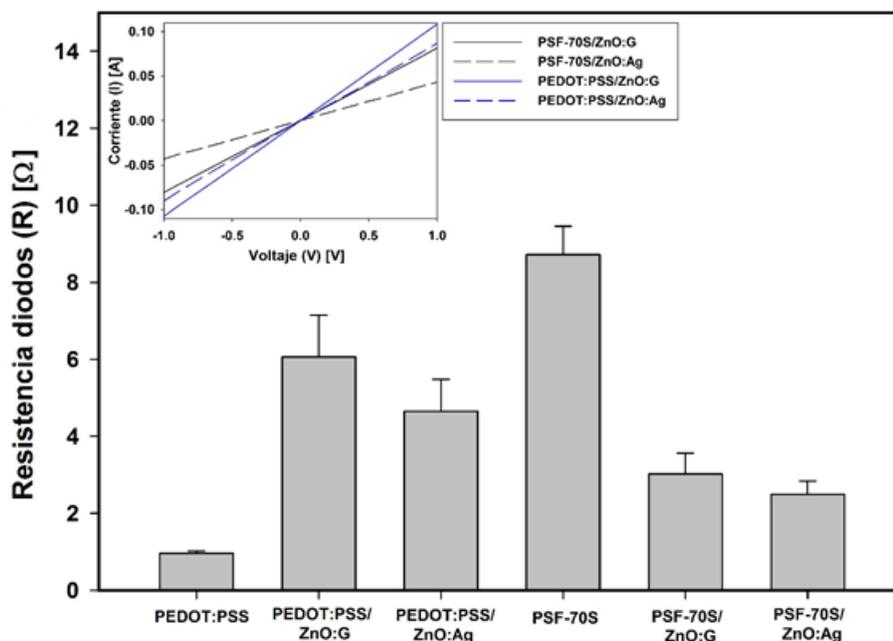
a) Imágenes de Altura y Fase de la PEDOT:PSS de 20x20 μm. b) Imágenes de Altura y Fase de los compositos PEDOT:PSS/ZnO:G. c) Imágenes de Altura y Fase de los compositos PEDOT:PSS/ZnO:Ag

Para el composito PEDOT:PSS/ZnO:Ag no se aprecian los cúmulos que se observaban en la imagen de fase del PSF-70S/ZnO:Ag, solo se divisan pequeños puntos sobre el polímero, pero además se deja de observar la estructura

macromolecular que se apreciaba en la imagen de fase del PEDOT:PSS. Incluso pareciera que no hay presencia de AgNPs, aunado a que el incremento en la banda gap es de 0.03 eV sin embargo la disminución de la conductividad y el incremento en la banda gap, indican la presencia de un agente que interfiere en la conductividad del material.

Se formaron dispositivos para conocer el comportamiento eléctrico de los compositos. En la **Figura 5.43** se muestra el histograma de las resistencias para cada dispositivo tipo diodo y las gráficas I - V donde se comprueba un comportamiento tipo óhmico para dichos dispositivos pese a tener un compuesto transportador de electrones (ZnO). Al igual que lo observado en la resistividad y la  $R_{sh}$  los dispositivos tipo diodo de los compositos de PEDOT:PSS/ZnO:X tiene mayor resistencia con respecto a los dispositivos tipo diodo de PEDOT:PSS. Caso contrario en los dispositivos de los compositos PSF-70S, en los que se observa una disminución considerable en la resistencia.

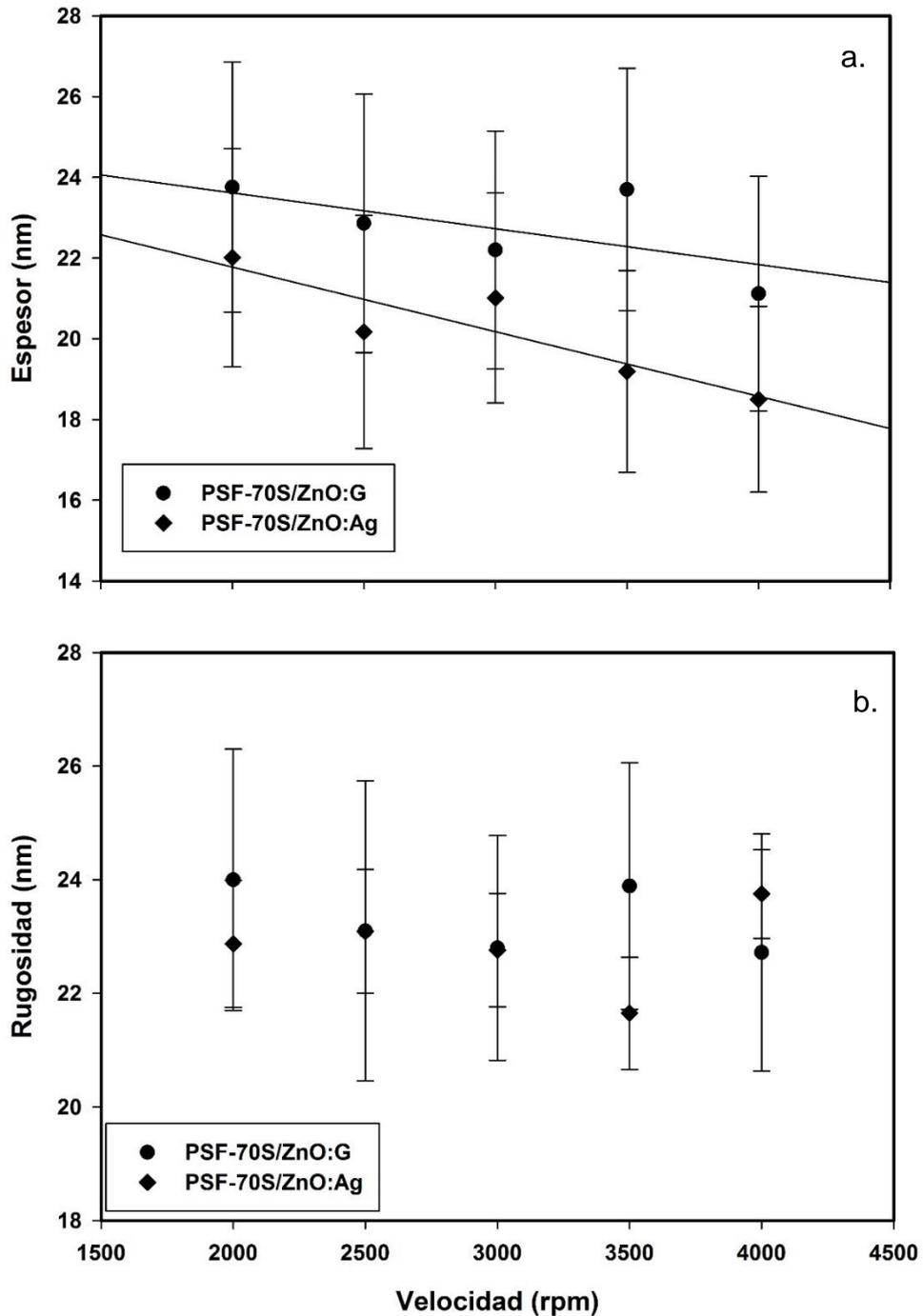
La adición de ZnO:X en porcentajes menores al 1% a polímeros semiconductores transportadores de huecos no tienen comportamiento tipo diodo en dispositivos de configuración ITO/Composito/FM, que es lo que se esperaría al tener un compuesto tipo  $p$  y tipo  $n$ .



**Figura 5.43** Histograma de las resistencias y Graficas I - V de dispositivos tipo diodo de configuración ITO/Composito/FM

### 5.10.4 Obtención de películas delgadas <100nm de composites

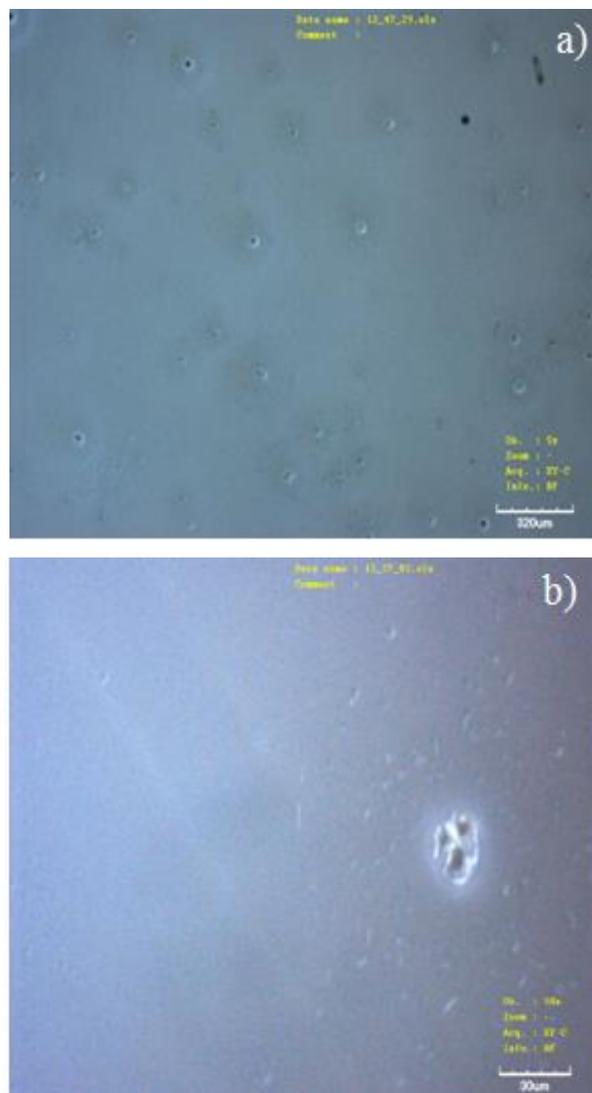
Después de determinar que solo con la PSF-70S se tuvo un efecto positivo al adicionar el ZnO funcionalizado, se optimizó el espesor de la deposición de películas. En la **Figura 5.44** se muestran las gráficas del espesor y la rugosidad en función de la velocidad de deposición de películas por spin-coating.



**Figura 5.44** Gráficos de espesor (a.) y rugosidad (b.) en función de la velocidad.

Tal como se esperaba, al incrementar la velocidad del spin-coating el espesor disminuyó; sin embargo, las barras de error indican una desviación muy grande, provocada por la presencia de partículas más grandes que el espesor medido, es decir que con estos espesores la rugosidad no tendría una diferencia estadísticamente significativa. Numéricamente la rugosidad promedio para estas películas fue de  $23.06 \pm 0.59\text{nm}$ .

Se tomaron imágenes en el microscopio óptico de las películas de los composites PSF-70S/ZnO:X (**Figura 5.45**) las imágenes muestran películas no homogéneas, se aprecian claramente cúmulos o partículas del ZnO funcionalizado, lo que puede afectar el contacto entre las capas de los dispositivos fotovoltaicos.



**Figura 5.45.** Imágenes del microscopio óptico de las películas delgadas del compuesto PSF-70S/ZnO:X

a) Imagen microscopio de PSF-70S/ZnO:G de resolución 5x. b) Imagen microscopio de PSF-70S/ZnO:Ag de resolución 50x

Por lo que se debe trabajar en conseguir una dispersión más uniforme y en la disminución del tamaño de las partículas para tener mejor contacto por parte de las películas <100nm, para poder utilizarlas en dispositivos fotovoltaicos.

# CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

## 6.1 Conclusiones

El uso del  $\text{ClSO}_3\text{H}$ , como agente sulfonante, da lugar a tiempos de reacción menores respecto a la reacción con el TMSO<sub>3</sub>H, aunque no es posible alcanzar altos grados de sulfonación. En relación al TMSO<sub>3</sub>H se alcanza un mayor grado de sulfonación con una menor relación estequiometría respecto al  $\text{ClSO}_3\text{H}$ .

Los tratamientos térmicos de las películas de PSF-ST por encima de 180°C aumentan la resistividad del material debido a la eliminación del grupo sulfónico, por lo que no es recomendable aplicar temperaturas por encima de 150°C. El grado de sulfonación adecuado es de 70%, con tratamiento térmico a 150°C para obtener la menor resistividad.

La inserción de un grupo sulfónico en la estructura de la PSF interviene en el empaquetamiento y la resistencia de las cadenas a la fuerza centrífuga de la técnica de deposición spin-coating, afectando directamente el espesor de las películas delgadas, convirtiéndose en una variable de mayor influencia que el tratamiento térmico, en las propiedades eléctricas de éstas.

Aunque los niveles de energía de HOMO y LUMO pueden ajustarse con otros materiales transportadores de huecos de PSC, la eficiencia de estos dispositivos es muy baja, aun con un tratamiento con luz ultravioleta para activar la superficie. La relativamente baja eficiencia en las PSC se puede atribuir a una deficiencia en el transporte de carga o incluso a la configuración del mismo dispositivo.

La modificación del ZnO con compuestos inorgánicos como AgNPs y óxido de grafeno, con una concentración no mayor al 1%, disminuye la banda prohibida del ZnO.

La adición de nanoaglomerados de ZnO funcionalizado en el PEDOT:PSS tuvo un efecto negativo sobre las propiedades eléctricas del polímero, atribuible al incremento de la banda prohibida del polímero y a las aglomeraciones causadas por el disolvente.

Por el contrario la adición del ZnO:X a la polisulfona sulfonada al 70% (PSF-70S) con TMSCS presenta un efecto positivo. Es posible una reducción de más del 85% de la resistividad y cerca del 96% de la resistencia de hoja ( $R_{sh}$ ) para los compositos con ZnO funcionalizado con 1% de AgNPs.

Para los compositos con ZnO funcionalizado superficialmente con 1% de grafeno las reducciones son >50% y 85% de resistividad y  $R_{sh}$ . A diferencia del PEDOT:PSS, la banda prohibida en los compositos de PSF-70S se ve reducida con la adición del ZnO:X.

La adición de ZnO:X, compuestos tipo  $n$ , en porcentajes menores a 1% a polímeros semiconductores tipo  $p$ , no se observa un comportamiento tipo diodo. Además por los niveles de energía obtenidos con la caracterización electroquímica, los compositos PSF-70S/ZnO:X son adecuados para usarse como materiales transportadores de huecos en dispositivos fotovoltaicos.

## **6.2 Perspectivas**

A partir de los estudios y discusiones presentados en esta tesis, las perspectivas de trabajos futuros se orientan en tres direcciones.

En un primer plano estarían los trabajos destinados a complementar los aspectos de caracterización. En concreto se debe estudiar el efecto de la microestructura de las PSF-S en las propiedades eléctricas en especial en el transporte de los portadores de carga. Para ello primero se debe determinar la microestructura de las PSF-S a través de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $H^1$ ,  $C^{13}$  y  $S^{33}$  y complementar con un análisis conformacional mediante espectroscopia infrarroja de polarización (Dicroísmo infrarrojo DIR) ya que el empaquetamiento tiene un importante efecto en la movilidad de cargas dentro de la capa y en el transporte de salto entre ellas. Además, sería interesante realizar una simulación teórica para conocer la geometría óptima así como la banda gap del material y así comparar los datos con los obtenidos experimentalmente.

Por otro lado es recomendable seguir en la línea de investigación del experimento exploratorio donde utilizamos la PSF-70S como capa buffer en PSC, pero ahora disminuyendo el espesor de las películas o incluso cambiando la capa transportadora de huecos con alguna que tenga una mejor sintonización de los niveles de energía de

la PSF-70S. De acuerdo a los experimentos de diodos con una capa bloqueadora ( $\text{TiO}_2$ ), las PSF-S pueden ser estudiadas como capas transportadora de huecos en otros dispositivos optoelectrónicas como lo son los OLED, ya sea en una configuración P-N o P-I-N.

En un segundo plano e interpolando el hecho de que la sulfonación de los anillos aromáticos tiene un efecto positivo en la conductividad, se puede estudiar la sulfonación de anillos aromáticos en condiciones suaves de reacción, en estructuras de polímeros más complejos utilizados ya en dispositivos optoelectrónicos con el fin de aumentar la conductividad de dicho material como lo observado en este trabajo.

Por ultimo en referente a los compositos es importante trabajar en la mejora de la dispersión del componente inorgánico,  $\text{ZnO:X}$ , en el polímero y evitar la formación de cúmulos que puedan afectar el contacto en dispositivos de capa delgada, que es el obstáculo que tuvimos para evaluar estos materiales en celdas solares de perovskita

### REFERENCIAS

- [1] T.A Skotheim, & J.Reynolds, (2006). Conjugated polymers: processing and applications, *Handbook of conducting polymers*. 3<sup>o</sup>Ed. London: CRC.
- [2] S. Antohe, (2008). Electronic and Optoelectronic Devices Based on Organic Thin Films, *Handbook of Organic Electronics and Photonics*. New York: American Scientific Publishers.
- [3] G.I. Rusu, I. Căplănuș, L. Leontie, A. Airinei, E. Butuc, D. Mardare & I.I. Rusu, (2001). Studies on the electronic transport properties of some aromatic polysulfones in thin films. *Acta materialia*, 49(3), 553-559
- [4] K. Klauk, (2006). *Organic Electronics Materials Manufacturing and Application*. John Wiley & Sons.
- [5] J.L. Brédas, & R.R. Chance, (2012). *Conjugated polymeric materials: opportunities in electronics, optoelectronics, and molecular electronics* (Vol. 182). Springer Science & Business Media.
- [6] D. Katon, (1968). *Organic Semiconducting Polymers*. New York: Marcel Dekker.
- [7] F.A. Gutman, (1967). *Organic Semiconductors*. New York: Wiley.
- [8] G.I. Rusu, A. Airinei, V. Hamciuc, G.G. Rusu, P. Râmbu, M. Diciu, & M. Rusu, (2009). Electronic and optical properties of some polysulfone-polydimethylsiloxane copolymers in thin films. *Journal of Macromolecular Science*, 48(2), 238-253.
- [9] G.G. Rusu, A. Airinei, V. Hamciuc, A.P. Rambu, I. Caplanus & G.I. Rusu, (2014). On the mechanism of electrical conduction in thin films of some polysulfone-poly (alkylene oxide)-poly (dimethylsiloxane) block copolymers. *Superlattices and Microstructures*, 61, 91-105.
- [10] G.I. Rusu, A. Airinei, C. Baban, G.G. Rusu, D. Mardare & M. Rusu, (2006). Studies on the Electronic Transport and Optical Properties of Some New Chelate Modified Polysulfones in Thin Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(1), 100 –106.
- [11] D.D.C. Bradley, (1991), Characterization of polymers for semiconductor applications, *Polymer International*. 26 3–16.
- [12] V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith, M. Ishikawa, (2008) Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 391 2469–2495.
- [13] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, He Rongrui, H.J. Choi,(2002) Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties, *Advanced Functional Materials*. 12 323–331.

- [14] Y. Jin, et al., (2008) Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles, *Nano Letters.*, 8(6), 1649–1653.
- [15] Y. Li, et al., (2008) High-performance UV detector made of ultralong ZnO bridging nanowires, *Nanotechnology*, 20(4), 045501.
- [16] Y. Han, et al., (2010) Highly efficient ultraviolet photodetectors based on TiO<sub>2</sub> nanocrystal–polymer composites via wet processing, *Nanotechnology*, 21, 185708.
- [17] H. Xue, et al., (2007) TiO<sub>2</sub> based metal-semiconductor–metal ultraviolet photodetectors, *Applied Physics Letters.*, 90(20), 201118.
- [18] V. A. Fonoberov and A. A. Balandin, (2004) Origin of ultraviolet photoluminescence in ZnO quantum dots: Coned excitons versus surface-bound impurity exciton complexes, *Applied Physics Letters.*, 85(24), 5971.
- [19] I. Shalish, H. Temkin and V. Narayanamurti, (2004) Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires, *Physical Review B - Physical Review Journals.*, 69, 245401.
- [20] S. Vempati, et al., (2012) Unusual photoresponse of indium doped ZnO/organic thin film heterojunction, *Applied Physics Letters*, 100(16), 162104.
- [21] K. Bandopadhyay and J. Mitra, (2016) Spatially resolved photoresponse on individual ZnO nanorods: correlating morphology, defects and conductivity, *Scientific Reports.*, 6, 28468.
- [22] K. Bandopadhyay, K. N. Prajapati and J. Mitra, (2018) Resistive switching in individual ZnO nanorods: delineating the ionic current by photo-stimulation, *Nanotechnology*, 29, 105701
- [23] a. Prospectiva de Energías Renovables 2014-2028, SENER. [http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177622/Prospectiva\\_de\\_Energías\\_Renovables\\_2016-2030.pdf](http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177622/Prospectiva_de_Energías_Renovables_2016-2030.pdf) [visitada 16.08.19] b. Inventario Nacional de Energías Renovables, figura proporcionada por la Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. <http://inere.energía.gob.mx/publica/version3.3.3/> [visitada 13.05.18]
- [24] a. Mondéjar-Martinez J. (2014) Evaluación de tecnologías fotovoltaicas orgánicas. Universidad Politécnica de Cartagena. (<https://pdfs.semanticscholar.org/f2b5/c77d6f462d43a790ccce168ba3803474.pdf>) b. Green, M. A., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., & Ho-Baillie, A. W. (2019). Solar cell efficiency tables (version 54). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27(7), 565-575.
- [25] M.A. Green, (2007). Thin-film solar cells: Review of materials, technologies and commercial status. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18, S15-S19
- [26] H.S Kim, C.R. Lee, J.H. Im, K.B. Lee, T Moehl, A. Marchioro, S.J. Moon, R. Humphry-Baker, J.H. Yum, J.E. Moser, (2012) Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, 2, 591

- [27] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Research Cell Efficiency Records. [https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.201907\\_03.pdf](https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.201907_03.pdf) (accessed July, 2019).
- [28] L.K. Ono, E.J. Juarez-Perez, Y Qi., (2017). Progress on perovskite materials and solar cells with mixed cations and halide anions. *ACS applied materials & interfaces*, 9(36), 30197-30246.
- [29] N.G. Park, (2013) Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 2423–2429.
- [30] J. Bisquert, Y B. Qi, T. Ma, Y. Yan, (2017) Advances and Obstacles on Perovskite Solar Cell Research from Material Properties to Photovoltaic Function. *ACS Energy Letters*, 2, 520–523
- [31] N.G.Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, K. Emery, (2016) Towards stable and commercially available perovskite solar cells. *Nature Energy*, 1, 16152.
- [32] T. B. Song, Q. Chen, H.P. Zhou, C.Y. Jiang, H.H. Wang, Y Yang, Y. S. Liu, J.B. You, Y. Yang, (2015) Perovskite Solar Cells: Film Formation and Properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 9032–9050
- [33] S. Kazim, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. Ahmad, Perovskite as Light Harvester (2014) A Game Changer in Photovoltaics. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 2812–2824.
- [34] M.R. Leyden, Y Jiang, Y B.Qi, (2016) Chemical Vapor Deposition Grown Formamidinium Perovskite Solar Modules with High Steady State Power and Thermal Stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 13125– 13132.
- [35] M. Saliba, T Matsui, J.Y. Seo, K. Domanski, J.P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, (2016) Cesium-Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy & Environmental Science* ., 9, 1989–1997
- [36] K. Domanski, B. Roose, T Matsui, M Saliba, S.H. Turren-Cruz, J.P. Correa-Baena, C.R. Carmona, G. Richardson, J.M. Foster, F De Angelis, (2017) Migration of Cations Induces Reversible Performance Losses Over Day/Night Cycling in Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*., 10, 604–613
- [37] Z.H. Bakr, Q. Wali, A. Fakharuddin, L Schmidt-Mende, T.M. Brown, & R. Jose, (2017). Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells. *Nano Energy*, 34, 271-305.
- [38] D. Bi, S.-J. Moon, L. Häggman, G. Boschloo, L. Yang, E.M. Johansson, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, (2013) Using a two-step deposition technique to

prepare perovskite (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>) for thin film solar cells based on ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> mesostructures, *RSC Adv.* 3,18762–18766.

[39] M. Liu, M.B. Johnston, H.J. Snaith, **(2013)** Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition, *Nature* 501,395–398.

[40] W. Ke, G. Fang, J. Wan, H. Tao, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, J. Wang, H. Lei, G. Yang, M. Qin, X. Zhao, Y. Yan, **(2015)** Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells, *Nature Communications*. 6, 6700.

[41] J.H. Kim, P.W. Liang, S.T. Williams, N. Cho, C.C. Chueh, M.S. Glaz, D.S. Ginger, A.K.Y. Jen, **(2015)** High-Performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide hole-transporting layer, *Advanced Materials* 27, 695–701.

[42] <http://ww11.plasticphotovoltaics.org/> visitada el 03-Junio-2019

[43] D.M. Tanenbaum, H.F. Dam, R. Rösch, M. Jørgensen, H. Hoppe, F.C. Krebs, **(2012)** Edge sealing for low cost stability enhancement of roll-to-roll processed flexible polymer solar cell modules, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 97, 157–163

[44] Archer, M. y Hill, R. Clear electricity from photovoltaics. Imperial College Press, **(2001)**

[45] Gubbala, S., Chakrapani, V., Kumar, V., & Sunkara, M. K. **(2008)**. Band-edge engineered hybrid structures for dye-sensitized solar cells based on SnO<sub>2</sub> nanowires. *Advanced Functional Materials*, 18(16), 2411-2418.

[46] Zhang, Q., Dandeneau, C. S., Zhou, X., & Cao, G. **(2009)**. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. *Advanced Materials*, 21(41), 4087-4108.

[47] Son, D. Y., Im, J. H., Kim, H. S., & Park, N. G. **(2014)**. 11% efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: an effective charge collection system. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16567-16573.

[48] Liu, D., & Kelly, T. L. **(2014)**. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nature photonics*, 8(2), 133.

[49] Chiang, C. H., Tseng, Z. L., & Wu, C. G. **(2014)**. Planar heterojunction perovskite/PC 71 BM solar cells with enhanced open-circuit voltage via a (2/1)-step spin-coating process. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38), 15897-15903.

[50] Docampo, P., Ball, J. M., Darwich, M., Eperon, G. E., & Snaith, H. J. **(2013)**. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nature communications*, 4, 2761.

- [51] Jeng, J. Y., Chiang, Y. F., Lee, M. H., Peng, S. R., Guo, T. F., Chen, P., & Wen, T. C. (2013). CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells. *Advanced Materials*, 25(27), 3727-3732.
- [52] Ke, W., Zhao, D., Grice, C. R., Cimaroli, A. J., Ge, J., Tao, H., ... & Yan, Y. (2015). Efficient planar perovskite solar cells using room-temperature vacuum-processed C 60 electron selective layers. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(35), 17971-17976.
- [53] Wojciechowski, K., Leijtens, T., Siprova, S., Schlueter, C., Hörantner, M. T., Wang, J. T. W., & Snaith, H. J. (2015). C60 as an efficient n-type compact layer in perovskite solar cells. *The journal of physical chemistry letters*, 6(12), 2399-2405.
- [54] Yang, G., Tao, H., Qin, P., Ke, W., & Fang, G. (2016). Recent progress in electron transport layers for efficient perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(11), 3970-3990.
- [55] Yan, W., Li, Y., Li, Y., Ye, S., Liu, Z., Wang, S. & Huang, C. (2015). Stable high-performance hybrid perovskite solar cells with ultrathin polythiophene as hole-transporting layer. *Nano Research*, 8(8), 2474-2480.
- [56] Wang, Q., Shao, Y., Dong, Q., Xiao, Z., Yuan, Y., & Huang, J. (2014). Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process. *Energy & Environmental Science*, 7(7), 2359-2365.
- [57] Qin, P., Tanaka, S., Ito, S., Tetreault, N., Manabe, K., Nishino, H., & Grätzel, M. (2014). Inorganic holes conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nature communications*, 5, 3834.
- [58] L. Zhu ., J. Xiao, J. Shi, J. Wang, S. Lv, Y. Xu, Y. Luo, Y. Xiao, S. Wang, Q. Meng, X. Li, D. Li, (2015) Efficient CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells with 2TPA-n-DP holetransporting layers, *Nano Research*8,1116–1127.
- [59] N.K. Elumalai, A. Uddin, (2016) Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review, *Energy & Environmental Science*. 9, 391–410
- [60] Y. Zhang, W. Liu, F. Tan, Y. Gu,(2015) The essential role of the poly (3-hexylthiophene) hole transport layer in perovskite solar cells, *Journal of Power Sources* 274 1224–1230.
- [61] J. You, L. Meng, T.-B. Song, T.-F. Guo, Y.M. Yang, W.-H. Chang, Z. Hong, H. Chen, H. Zhou, Q. Chen, Y. Liu, N.D. Marco, Y. Yang,(2016) Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers, *Nature Nanotechnol.* 11, 75–81.
- [62] Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C. S., Chang, J. A., & Grätzel, M. (2013). Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature photonics*, 7(6), 486.
- [63] Yang, W. S., Noh, J. H., Jeon, N. J., Kim, Y. C., Ryu, S., Seo, J., & Seok, S. I. (2015). High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 348(6240), 1234-1237

- [64] Edri, E., Kirmayer, S., Cahen, D., & Hodes, G. (2013). High open-circuit voltage solar cells based on organic–inorganic lead bromide perovskite. *The journal of physical chemistry letters*, 4(6), 897-902.
- [65] Guo, Y., Liu, C., Inoue, K., Harano, K., Tanaka, H., & Nakamura, E. (2014). Enhancement in the efficiency of an organic–inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(34), 13827-13830.
- [66] Calio, L., Kazim, S., Grätzel, M., & Ahmad, S. (2016). Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(47), 14522-14545.
- [67] Saliba, M., Orlandi, S., Matsui, T., Aghazada, S., Cavazzini, M., Correa-Baena, J. P., & De Angelis, F. (2016). A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells. *Nature Energy*, 1(2), 15017.
- [68] J.E. Harris, (1985). Polysulfone. *Marcel Dekker, Inc., Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*, 177–200
- [69] A. Noshay & A.L. Robeson, (1976). Sulfonated polysulfone. *Journal of applied polymer science*, 20(7), 1885–1903
- [70] Y Matsumoto & M. A. Sudoh, (1999). Preparation of composite UF membranes of sulfonated polysulfone. *Journal of Membrane Science*, 158(1), 55–62.
- [71] C. Lixon Buquet, F. Hamonic & E.D. A Saiter (2010). Physical ageing and molecular mobilities of sulfonated polysulfone for proton exchange membranes. *Thermochimica Acta*, 509(1), 18-23
- [72] S. Guhathakurta & K. Min (2010). Post sulfonation of bisphenol A poly (arylene ethers). *Journal of Applied Polymer Science*, 115(4), 2514–2522
- [73] P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon & J.Y. Sanchez, (2001). Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid. *Journal of Membrane Science*, 185(1), 59–71
- [74] C. Iojoiu, P. Genova-Dimitrova, M. Maréchal & J.Y. Sanchez, (2006). Chemical and physicochemical characterizations of ionomers. *Electrochimica Acta*, 51(23), 4789–4801
- [75] C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, J.Y. Sanchez (2005). Mastering Sulfonation of Aromatic Polysulfones: Crucial for Membranes for Fuel Cell Application. *Fuel Cells*, 3, 344-354.
- [76] R. R. Reeber, (1970) Lattice parameters of ZnO from 4.2 to 296 K. *Journal of Applied Physics*. 41, 5063–5066.
- [77] U. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H.A. (2005) Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98, 41301.

- [78] O. Lupan, S. Shishiyanu, V. Ursaki, H. Khallaf, L. Chow, T. Shishiyanu & S. Railean, (2009) Synthesis of nanostructured Al-doped zinc oxide films on Si for solar cells applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(8), 1417-1422.
- [79] Z.L. Wang, (2009) Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, 16(25), R829.
- [80] L. Yan, A. Uddin & H. Wang, (2015) ZnO tetrapods: synthesis and applications in solar cells. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 5, 19
- [81] B.R. Saunders & M.L. Turner. (2008) Nanoparticle–polymer photovoltaic cells. *Advances in colloid and interface science*, 138(1), 1-23.
- [82] S. Mridha & D. Basak. (2008) ZnO/polyaniline based inorganic/organic hybrid structure: Electrical and photoconductivity properties. *Applied Physics Letters*, 92(14), 142111.
- [83] Y. Hou, Z Mei & X. Du. (2014) Semiconductor ultraviolet photodetectors based on ZnO and Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O. *Journal of physics D: Applied physics*, 47(28), 283001.
- [84] O. F. Yilmaz, S. Chaudhary and M. Ozkan, (2006) A hybrid organic– inorganic electrode for enhanced charge injection or collection in organic optoelectronic devices, *Nanotechnology*, 17, 3662–3667.
- [85] Y. Tu, L. Zhou, Y.Z. Jin, C. Gao, Z.Z. Ye, Y.F. Yang & Q.L. Wang, (2010) Transparent and Flexible thin Films of ZnO polystyrene nanocomposite for UV-shielding applications, *Journal of Materials Chemistry A* 20(8), 1594–1599.
- [86] P. P. Jeeju and S. Jayalekshmi, (2011) On the Interesting Optical Properties of Highly Transparent, Thermally Stable, Spin-Coated Polystyrene/Zinc Oxide Nanocomposite Films, *Journal of Applied Polymer Science.*, 120(3), 1361–1366.
- [87] A. Somwangthanaroj, et al., (2009) Effect of zinc precursor on thermal and light emission properties of ZnO nanoparticles embedded in polyimide films, *Materials Chemistry and Physics.*, 114(2–3), 751–755.
- [88] H.-M. Xiong, et al., (2008) Stable Aqueous ZnO@Polymer Core– Shell Nanoparticles with Tunable Photoluminescence and Their Application in Cell Imaging, *Journal of the American Chemical Society.*, 130, 7522–7523.
- [89] L. Zhang, et al., (2010) Stably dispersible P3HT/ZnO nanocomposites with tunable luminescence by in situ hydrolysis and copolymerization of zinc methacrylate, *Journal of Luminescence*, 130(12), 2332–2338.
- [90] W.J. Beek, M.M. Wienk & R.A. (2006) Janssen. Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 16(8), 1112-1116.
- [91] G.D.Sharma, P. Suresh, P Balaraju, S.K. Sharma & M.S. Roy. (2008) Charge transport and photocurrent generation in PPAT: ZnO bulk heterojunction photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 158(10), 400-410.

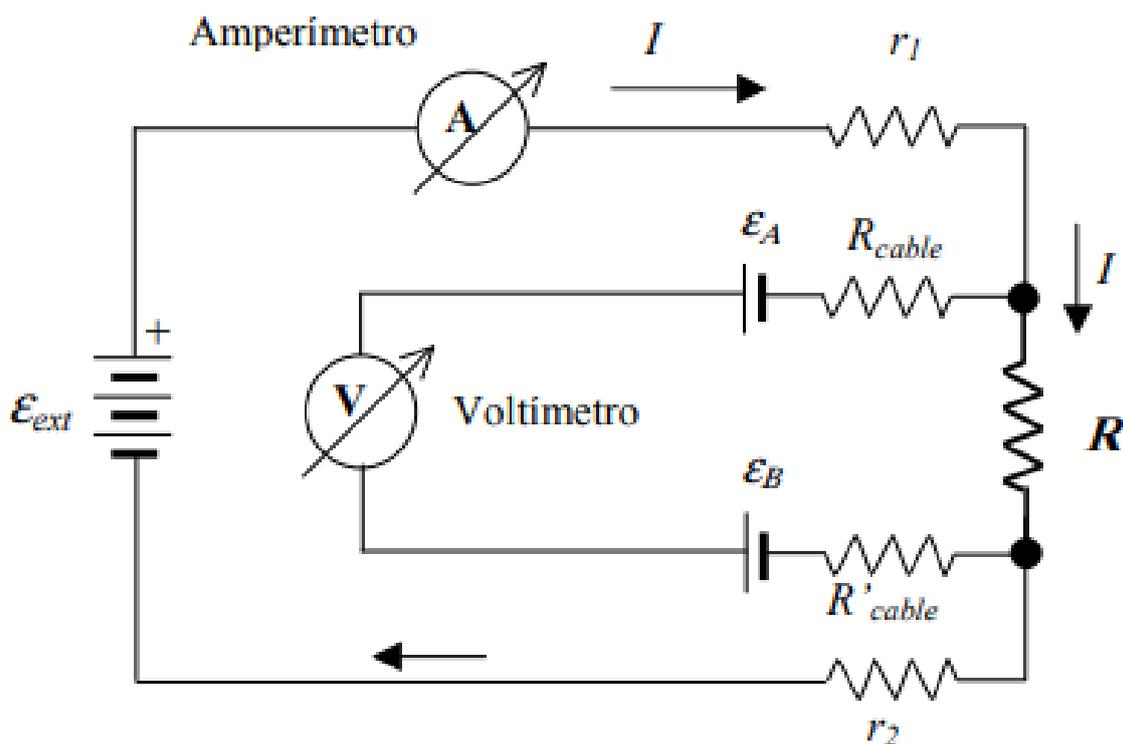
- [92] M. Wang, Y. Lian & X. Wang. (2009) PPV/PVA/ZnO nanocomposite prepared by complex precursor method and its photovoltaic application. *Current Applied Physics*, 9(1), 189-194.
- [93] T. Zhang, Z. Xu, D.L. Tao, F. Teng, F.S. Li, M.J. Zheng & X.R. Xu, (2005) The influence of ZnO nanorods on the poly-(3, 4-ethylenedioxythiophene): poly-(styrenesulphonic acid) buffer layer in a polymer light-emitting diode. *Nanotechnology*, 16(12), 2861.
- [94] Harikrishnan, G., Vempati, S., Prajapati, K. N., Bandopadhyay, K., Kalathingal, V., & Mitra, J. (2019). Negative photoresponse in ZnO–PEDOT: PSS nanocomposites and photogating effects. *Nanoscale Advances*.
- [95] M.A. Tupta, (2005). *Instrumentation and Techniques for Measuring High Resistivity and Hall Voltage of Semiconducting Material*. Estados Unidos de America: Keithley Instrument
- [96] A.M. Martos, J-Y. Sanchezza, A.Várez, B. Levenfel (2015). Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone. *Polymer Testing*, 45, 185–193
- [97] D. Barreiro-Argüelles, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, J. L., E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-Borja & A. Álvarez-Fernández (2017). *IEEE Journal of Photovoltaics*, 7(1), 191-198.
- [98] Molnár G, B. A. (2005). Thermal degradation of chemically modified polysulfones. *Polymer Degradation and Stability*, 89(3), 410–417.
- [99] Y. Devrim, S. Erkan, N. Bac, & I. Eroğlu (2009). Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/ titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8), 3467–3475.
- [100] A. Shafiee, M.M. Salleh & M. Yahaya, (2011). Determination of HOMO and LUMO of [6, 6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization. *Sains Malaysiana*, 40(2), 173-176
- [101] F.N. Crespilho, V. Zucolotto, J.R. Siqueira, A.J. Carvalho, C.N. Francisco & O.N. Oliveira, (2006). Using electrochemical data to obtain energy diagrams for layer-by-layer films from metallic phthalocyanines. *Int. International Journal of Electrochemical Science*, 1, 151-159.
- [102] P.A. Askeland, L.T Drzal, (2000) Effect of ultraviolet radiation on adhesion and wettability of Surlyn materials, *Proceedings of the 23 Annual Meeting of the Adhesion Society*, p 180-182, Myrtle Beach South Carolina.
- [103] G. Shi, L.T. Drzal, (2000) A high speed/low cost environmentally benign method to improve the surface wettability and interfacial adhesion of polyetherimide (PEI), *Proceedings of the 23 Annual Meeting of the Adhesion Society*, p 282-284, Myrtle Beach South Carolina.

- [104] N. Dontula, C.L. Weitzsacker, L.T. Drzal, (1997) A study of polymer surface modification using ultraviolet radiation, *Proceeding of the 20 Annual Meeting of Adhesion Society*, P. 97-99, Hilton Head Island, South Carolina
- [105] D. Zhang, S.M. Dougal, M.S., Yeganeh, (2000) Effects of UV Irradiation and Plasma Treatment on a Polystyrene Surface Studied by IR-Visible Sum Frequency Generation Spectroscopy, *Langmuir* 16 4528-4532.
- [106] S. Wang, X. Huang, H. Sun, C. Wu, (2017) Hybrid UV-Ozone-Treated rGO-PEDOT:PSS as an Efficient Hole Transport Material in Inverted Planar Perovskite Solar Cells, *Nanoscale Research Letters* 12, 619.
- [107] A.B. Jasso-Salcedo, G. Palestino & V.A. Escobar-Barrios, (2014) Effect of Ag, pH, and time on the preparation of Ag-functionalized zinc oxide nanoagglomerates as photocatalysts. *Journal of Catalysis*, 318, 170-17
- [108] N. Cervantes-Rincón, S.B. Hammouda, M. Sillanpää, & V.A. Escobar-Barrios, (2018). Enhanced photocatalytic performance of zinc oxide nanostructures via photoirradiation hybridisation with graphene oxide for the degradation of triclosan under visible light: Synthesis, characterisation and mechanistic study. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 6554-6567.

## Propiedades eléctricas de semiconductores

### A1.1 Resistividad

El método estándar para el estudio de las propiedades eléctricas de sólidos y películas delgadas es el método de cuatro puntas, esta técnica, ilustrada esquemáticamente en la **Figura A1.1**, hace uso de dos circuitos vinculados. Por un circuito se hace circular el grueso de la corriente (circuito exterior en la figura).



**Figura A1.1** Esquema de medición de resistencia con método de cuatro puntas.

Nótese que los voltímetros en general tienen alta resistencia ( $R_{voltímetro} > 10 \text{ M}\Omega$ ) por lo tanto, prácticamente toda la corriente circula por el circuito exterior y no hay caída de tensión en  $R_{cable}$  o en  $R'_{cable}$  (resistencias de los cables de conexión).  $\epsilon_{ext}$  es la fuente externa de potencial,  $\epsilon_A$  y  $\epsilon_B$  son los potenciales de contacto.

Como los voltímetros modernos tienen altas resistencias internas, por el circuito de medición de la tensión (circuito interior de la figura) prácticamente no circula corriente. La tensión medida por el voltímetro será en este caso:

$$V^+ = \varepsilon_A + I^+R - \varepsilon_B \quad [A1-1]$$

Donde  $\varepsilon_A$  y  $\varepsilon_B$  representan los potenciales de contacto en cada unión. El superíndice (+) indica que la corriente circula de derecha a izquierda. Usamos el superíndice (-) cuando la dirección de la corriente se invierte, invirtiendo la polaridad de la fuente, pero sin alterar el resto del circuito. En este caso la tensión medida por el voltímetro será:

$$V^- = \varepsilon_A - I^-R - \varepsilon_B \quad [A1-2]$$

Restando las ecuaciones [3] y [4] tenemos:

$$V^+ - V^- = (I^+ + I^-)R \quad [A1-3]$$

Por lo tanto, invirtiendo el sentido de circulación de la corriente y tomando la diferencia e los potenciales medidos, podemos anular el efecto de los potenciales de contacto. Más específicamente tenemos:

$$R = \frac{V^+ - V^-}{(I^+ + I^-)} = \frac{V^+ - V^-}{2(I)} \quad [A1-4]$$

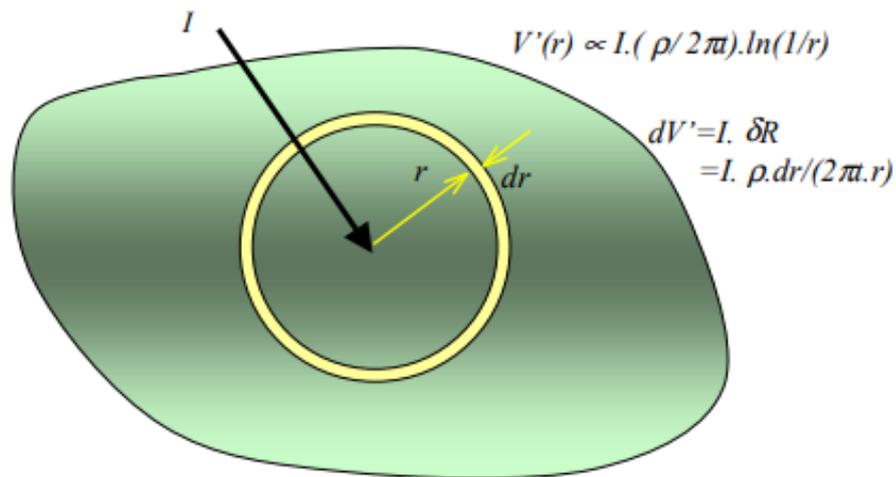
Donde la aproximación se cumple si  $|I^+| \approx |I^-|$ . Tenemos así que el método de las cuatro puntas nos permite eliminar simultáneamente el efecto de las resistencias de los cables y contactos, así como los potenciales de contacto. En muchos casos de interés práctico, la fuente de alimentación del circuito (externo) es alterna (AC). Si en este caso la medición de tensión se realiza usando un instrumento que filtra las componentes de corriente continua (DC). Muchos instrumentos poseen la opción de activar este modo de medición. Si se mide la tensión en modo AC, la ecuación [1] se transforma en:

$$V^{AC} = I^{AC} * R \quad [A1-5]$$

ya que en este modo los potenciales de contacto (DC) son filtrados automáticamente por el instrumento medidor. Por lo tanto en este caso es posible simplificar el método de medición a cuatro puntas.

Para la determinación de la resistividad de una muestra bidimensional imaginemos una muestra de extensión infinita, cuyo espesor es  $t$  y su resistividad es  $\rho$  como se indica en la **Figura A1.2**. Supongamos que en un punto de la muestra se inyecta una corriente  $I$ . Por simetría podemos imaginar que la corriente se distribuye uniformemente en todas las direcciones de la muestra, para terminar en el infinito. De este modo la diferencia de potencia entre dos puntos separados una distancia  $dr$  sobre el borde, y a una distancia  $r$  del punto de inyección será:

$$dV' = I * \delta R = I * \frac{\rho}{t * 2\pi} * \frac{dr}{r} \quad [A1-6]$$



**Figura A1.2** Esquema de variación de potencia de una muestra plana

Variación de potencia en una muestra plana de extensión infinita y espesor  $t$ , por la que se inyecta una corriente  $I$  por un punto.  $dV'$  representa la diferencia de potencial entre dos puntos separados una distancia  $dr$ , debido sólo a la corriente inyectada  $I$ .  $V'(r)$  es el potencial generado por la corriente inyectada solamente.

La diferencia de potencial entre dos puntos que están a una distancia  $a$  y  $b$ , respectivamente, del punto de inyección será:

$$\Delta V(a, b) = i * \frac{\rho}{t * \pi} * \text{Ln} \left( \frac{b}{a} \right) \quad [A1-7]$$

Si las distancias entre el punto de inyección y los puntos de medición son las mismas, como se muestra en la **Figura A1.3**, o sea si:  $a=s$  y  $b=2s$ , entonces  $b/a=2$ . Si además

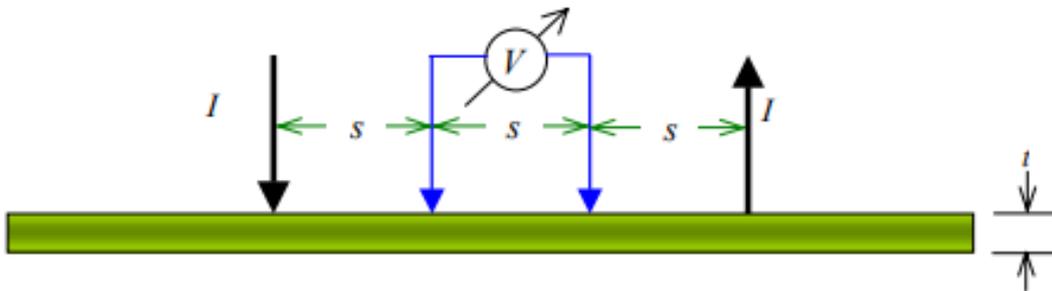
por un segundo punto de la muestra distanciado del punto de inyección por una distancia  $3s$  como se ilustra en la **Figura A1.3**, se extrae la misma corriente  $I$ , por el principio de superposición tenemos:

$$\Delta V(a, b) = i * \frac{\rho}{t * \pi} * \text{Ln}(2) \quad [\text{A1-8}]$$

Por lo tanto, en una geometría plana y con electrodos equidistantes y separados una distancia  $s \gg t$ , como se ilustra en la **Figura A1.3**, la resistividad de la muestra puede extraerse de la medición de la corriente de inyección  $I$  y la medición de la diferencia de potencial  $\Delta V$ , como

$$\rho = [\pi * t / \text{Ln}(2)] * (\Delta V / I). \quad [\text{A1-9}]$$

Nótese que la distancia  $s$  no interviene en el cálculo de  $\rho$ , aunque debe cumplirse que  $s \gg t$  para que valga la suposición de geometría plana.



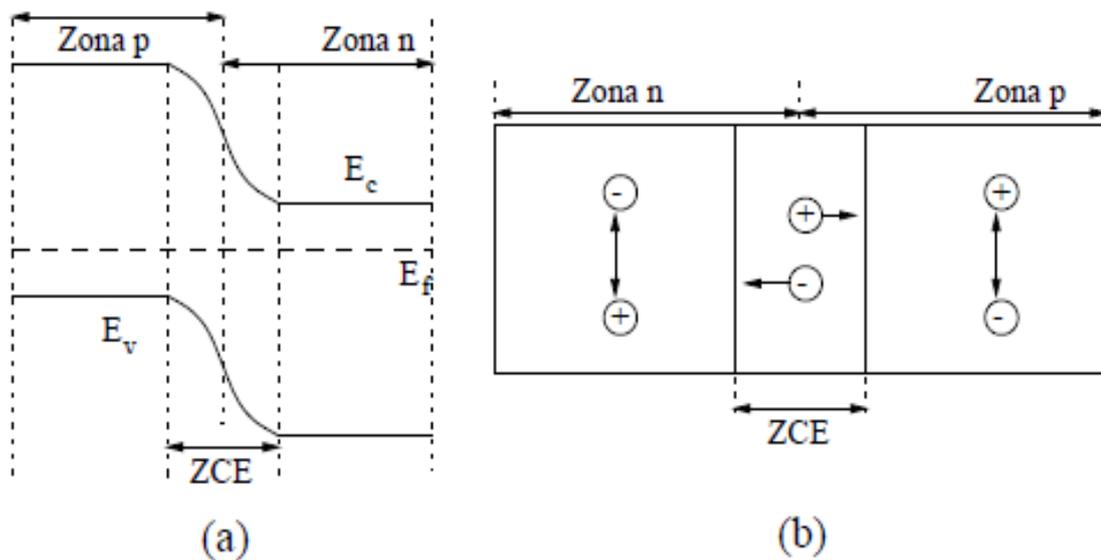
**Figura A1.3** Cuatro electrodos separados por la misma distancia  $s$  sobre una muestra plana de espesor  $t$ , con  $s \gg t$ .

## A1.2. Unión P-N (Diodos)

Cuando unimos materiales tipo  $p$  y tipo  $n$  se tiene un único nivel de Fermi mientras se esté en equilibrio, además el principio de entropía hace que el exceso de portadores de signo contrario en cada uno de los materiales se uniformice, a través de la difusión, quedando cargas positivas en el lado  $n$  y negativas en el lado  $p$ , hasta generar un campo eléctrico que impide siga esta difusión. (**Figura A1.4a**).

Al aplicar un campo eléctrico contrario al generado disminuye el campo opositor favoreciendo la circulación de corriente. En la zona de carga de espacio (donde hay campo eléctrico) vamos a encontrar ambos portadores mientras que en la zona  $n$

habrá muchos electrones y pocos huecos, contrario a la zona  $p$  donde habrá muchos huecos y pocos electrones. Cuando en un diodo  $p-n$  sin polarización se incide una radiación electromagnética (**Figura A1.4b**), los pares electrón-hueco que se formen en las diferentes zonas rápidamente desaparecerán, ya que encontrarán una carga fácilmente para recombinarse, Sin embargo en la zona de carga de espacio (ZCE) aunque tienen alta probabilidad de recombinarse también tienen un fuerte campo eléctrico que les aparta de la zona y separa al electrón y al hueco enviando a cada uno a la zona en que son mayoritarios y por tanto tienen pocas probabilidades de recombinarse y velocidad para llegar al electrodo.<sup>[a]</sup>



**Figura A1.4**(a) Bandas de conducción y valencia en una unión  $p-n$  (b) Posibles zonas de generación de un par electrón-hueco y su efecto en la detección. <sup>[a]</sup>

[a] J.R. Sendra Sendra (2001) Dispositivos Optoelectrónicos. Instituto Universitario de Microelectrónica Aplicada (IUMA) de La Universidad de las Palmas de Gran Canaria. [http://www.iuma.ulpgc.es/~jrsendra/Docencia/dispositivos\\_optoelectronicos/download/teoria/apuntes/curso00-01.pdf](http://www.iuma.ulpgc.es/~jrsendra/Docencia/dispositivos_optoelectronicos/download/teoria/apuntes/curso00-01.pdf).

**Sulfonation of a flexible and unexpected electrically conductive polysulfone and its performance in perovskites solar cells.**

## **Sulfonation of a flexible and unexpected electrically conductive polysulfone and its performance in Perovskites Solar Cells**

Aracely S. Cruz Zavala<sup>1</sup>, Vladimir A. Escobar-Barrios<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Advanced Materials Department, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa de San José 2055, Col. Lomas 4a Sección. C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

\*Corresponding author

*e-mail address:* sarai.cruz.zavala@ gmail.com

\* vladimir.escobar@ipicyt.edu.mx (V. Escobar)

### **ABSTRACT**

The effect of sulfonation on polysulfone regarding its electrical properties is studied and discussed. In addition to the effect of percentage of sulfonation, the thickness of thin films as well as the UV treatment also were evaluated and reported. The results indicate that percentage of sulfonation is the most important effect, even over thickness. As the sulfonation percentage was increased better electrical performance (Fill Factor and Power Conversion Efficiency) was obtained; since the sulfonate groups impart a kind of vacancies, into the polymer structure, showing comparable energy level to that of conventional PEDOT:PSS.

In addition, the UV treatment not only cleans the film's surface and also it seems that polarizes the polymeric's surface improving the polysulfone performance, which was 24 % better, at least, respect to that obtained without UV treatment. The obtained results open the possibility to optimize sulfonated polysulfones that could be used in inverted hybrid perovskites solar cells.

*Keywords:* Sulfonation, Polysulfone, inverted PSC, UV treatment

## 1. Introduction

During last years, the energy demand has driven the research into renewable energy source. Thus, the obvious use of an unlimited source of energy like the sunlight has been studied and commercial devices, based on silicon technology, have demonstrated the possibility to change from fossil sources to renewable source for covering part of the growing energy demand with low, or even none, adverse effect on environment. [1]

However, the silicon photovoltaics devices have some limitations and then the organic solar cells (OSC) are an excellent alternative. The conductive polymers are easily processable and versatile that allow manufacturing of films of almost any thickness and geometry, which is a great advantage over inorganic semiconductors. [2-6] In addition, the organic solar cells are able to convert the low power more efficiently than single crystal silicon cells. [7]

Lately, in this century, an important advancement was made in the photovoltaic community, the use of perovskites for the manufacture of solar cells. In this type of devices, the active organic layer is replaced by perovskites, which are ambivalent conductive materials that efficiently transport electrons and holes. Thus, solar cells with perovskites have achieved efficiencies of 14% in 2013 up to 22.1%, in 2017. [8,9]

Among the polymeric materials for perovskite solar cells (PSC), the poly[9,9-dioctylfluorene-4,7-alt-(5,6-bis(octyloxy)-4,7-di(2,20-bithiophen-5-yl)benzothiadazole); poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3' benzothiadiazole)] (PCDTBT); poly[9(heptadecan-9-yl)-9H-carbazole-2,7-diyl-alt-(5,6-bis(methyloxy)-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-5,5-diyl] (PCDTBT1) and poly[9-(heptadecan-9-yl)-9H-carbazole-2,7-diyl-alt-(5,6-bis-(octyloxy)-4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole)-5,5-diyl] (PCDTBT8) have been used like hole transport materials, which are essential for efficient solar cells. [10,11] Other conventional polymers for PSC includes polythiophene (PT) and its

derivatives as poly(3-hexylthiophene) (P3HT) or PEDOT:PSS [12-15] and in some cases the use of polysulfone (PSF) and its derivatives have been reported regarding its electron transport capacity. Nevertheless, so far, there is not extensive literature focused in its use like hole transport material. [16-18]

The p-type materials, due to its capacity of electron carrier as a consequence of holes into its structure, have been oriented to be used in dye-sensitized solar cells [19-21] and, recently, in perovskites solar cells [10, 11, 22-24]. One of the key features of holes transport material (HTM) is its non-volatile character, which is a great advantage over the electrolytes. In addition, the HTM must have high conductivity, adequate thermal stability at room temperature and especially at temperature as high as 90 °C. In addition, it is desirable that it is transparent in the visible range. In this context the polysulfone (PSF), depending on the solvent used to generate thin films, is transparent and if it is modified, chemically or by other means, could show attractive conductivity.

Polysulfone is highly attractive to generate flexible thin films with high thermal resistance. It has been reported as conductive material when it is sulfonated [25,26] since sulfone groups are easily ionizable in solution, and even in solid state the conductivity is increased regarding the non-functionalized polysulfone. So far, polysulfone is usually not considered like an inherent-electrically conductive material, even when it possesses aromatic ring in a chemical structure that normally gives rigid or semi-rigid rods, which would be in intimate contact in solid state and, consequently facilitate the electrical transport through the bulk. Although, some researchers reported conductive properties of polysulfone, as-copolymers with others inherent conductive polymers [27], or with carbon-based additives with inherent electrical behavior [28-30], among others materials [31,32].

Therefore, this work reports the electrical behavior of polysulfone in terms of sulfonation percentage and thermal and UV post-treatment. In addition, such modified polysulfones, were evaluated into Perovskites solar cells with inverted configuration, in order to explore the possibility of using them as hole transport material.

## **2. Experimental**

### *2.1 Materials*

Commercial polysulfone (UDEL 3500 from Solvay), with average molecular weight between 20,000 and 50,000 g mol<sup>-1</sup>, was used as polymeric matrix and the trimethylsilyl chlorosulfonate, ClSO<sub>3</sub>Si (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (TMSClS, 99%), from Aldrich, was used as sulfonating agent for polysulfone. The 1, 2-dichloroethane (DCE, 99.8%) and chlorobenzene (99%), both from Aldrich, were used as solvents for the sulfonation reaction and for the thin film formation, respectively. All reagents were used as received without any further purification.

### *2.2 Chemical modification of polysulfone*

The PSF was chemically modified by the sulfonation reaction as follows: in a three-neck flask a polymeric solution (1 g of PSF and 30 ml of DCE) was generated. Then, the TMSClS was dropwise added to polymeric solution, keeping the corresponding molar ratio polymer: sulfonating agent of 1: 6 or 1: 9, under nitrogen atmosphere with stirring for 24 h at room temperature.

Afterwards, the reaction was precipitated using a solution of sodium methoxide in methanol and subsequently filtered, washed and poured in Teflon container and left to dry in oven at 80 °C for 12 h. Once the material was dried it was re-dissolved in chloroform, then the solution was filtered and the solvent evaporated.

### *2.3 Characterization of sulfonated polysulfones (PSF-S)*

The percentage of sulfonation of the PSF-S was evaluated by thermogravimetric analysis using a Q-500 TGA equipment (TA Instruments), with a heating ramp of  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  from 40 to  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  under air atmosphere. In order to determine the thermal transitions of the samples, the Differential Scanning Calorimetry (DSC) with a Q-2000 equipment (TA Instruments) was carried out, with a heating/cooling rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  under nitrogen atmosphere, from 40 to  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

The HOMO and LUMO energy levels of the PSF-S were determined using cyclic voltammetry (CV), using an AutoLab multichannel potentiostat/galvanostat and Nova 9.1 software for data treatment. The electrochemical experiments were performed in a conventional three-electrode cell using Tetraethylammonium tetrafluoroborate electrolyte, TEAFB4 (0.1M) in saturated nitrogen solutions at room temperature. The cell used the Ag / AgCl (3M NaCl) system as reference electrode, a platinum mesh (2.4 x 2.7 cm) as a counter electrode and a film of PSF-S deposited on a glass substrate of  $4\text{ cm}^2$ , which was covered with a fluorinated tin oxide film (FTO), as working electrode.

Voltammetric analysis was carried out after purging the cell with argon for 15 minutes, at least, scanning from current potential equal to zero,  $E_i=0$ , in the cathodic direction up to  $E_{\lambda} = 3.0\text{V}$ , then toward anodic direction at initial potential with a scan speed of  $10\text{mV s}^{-1}$ . The scan is repeated in the same conditions with another sample in the opposite direction.

The optical characterization was based on obtaining the transmittance and emission spectra of the PSF-S. The transmittance spectra were obtained with a Shimadzu UV-vis spectrophotometer, model MPC-2000, while the emission spectra were obtained using a Quantamaster PTI spectrofluorimeter with an excitation wavelength of 274 nm and with Felix software.

#### *2.4 Electrical measurements of polysulfone samples*

The electrical properties of the PSF-S were studied with a source measure unit Model 2450 (SMU, instruments Keithley) considering them as diode-like devices. Previously, thin films were deposited, from a solution of the polymer in chlorobenzene (10mg/mL), on substrates of FTO by the spin-coating technique at different speeds. Then, the thin films PSF-S were covered with an 80nm gold film using an evaporated MB-EVAP organic compound with a Sigma controller, model SQC-310. The roughness and thickness of the as-prepared films were obtained by profilometry using a Veeco profilometer (Dektak 150 model) measuring distances of 2000  $\mu\text{m}$ .

### *2.5 Preparation of Perovskite Solar Cell (PSC)*

In order to evaluate the transport of holes capacity of the different polysulfone samples (sulfonated and non-sulfonated), PSC were generated with inverted architecture according with the following configuration (FTO/PSF-S/Perovskite (PSC)/PCBM/BCP/Ag) where the PSF-S was pretended to be the hole transport layer (HTL). In order to generate such PSC, solutions of PSF-S (30 mg / mL) were prepared and deposited on FTO substrates by spin-coating in a single step at 5000 rpm for 30s, followed by a thermal treatment at 150 ° C for 30 min.

The synthesis of the triple cation perovskite (CsMAFA)Pb(IBr)<sub>3</sub> was carried out using the reactive FAI, MABr, PbBr<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> and CsI, which were dissolved in a DMF / DMSO (4/1 volume ratio) solution, according with the synthesis route previously reported. [33] The deposition of the PSC film was carried out by spin-coating in a consecutive two-step process, with 2000 and 6000 rpm for 10 and 30 seconds, respectively. During the second step, 100 mL of chlorobenzene were added drop by drop, followed by a heat treatment at 100 ° C using a hot plate for 60 min to get a dark brown color film.

For the electron transport layer (ETL) a derivative of fullerene (6,6) phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) and bathocuproine (BCP) was deposited by spin-coating in one step for

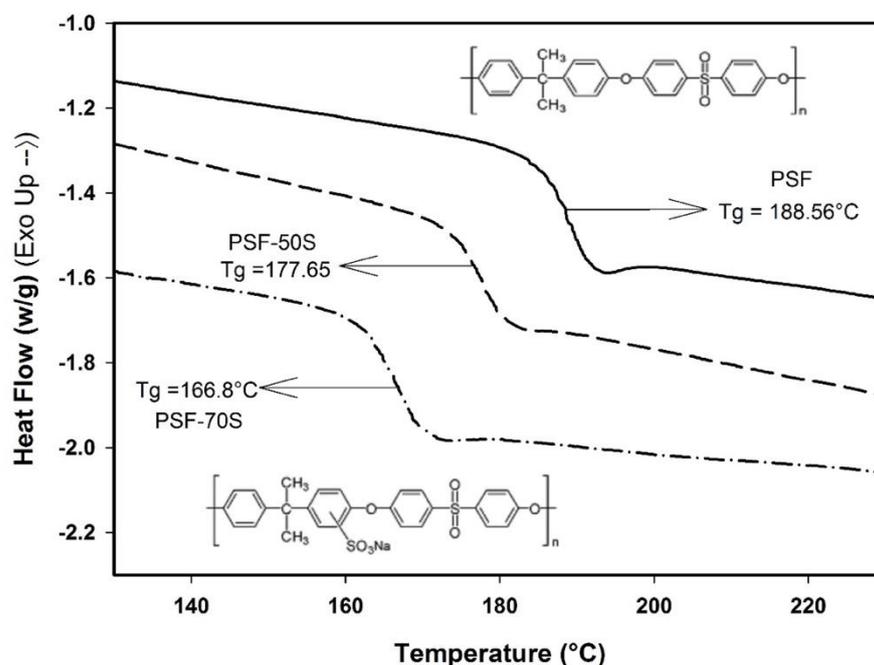
30 s with 1500 and 4000 rpm, respectively, starting from solutions with concentration of 30 mg / mL, each one.

Finally, an 80nm silver film was deposited as a top electrode using an evaporation of MB-EVAP organic compound with a Sigma controller, model SQC-310.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Thermal Characterization of PSF-S

The thermograms obtained by DSC (Figure 1) allow to evaluate the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the polymers.

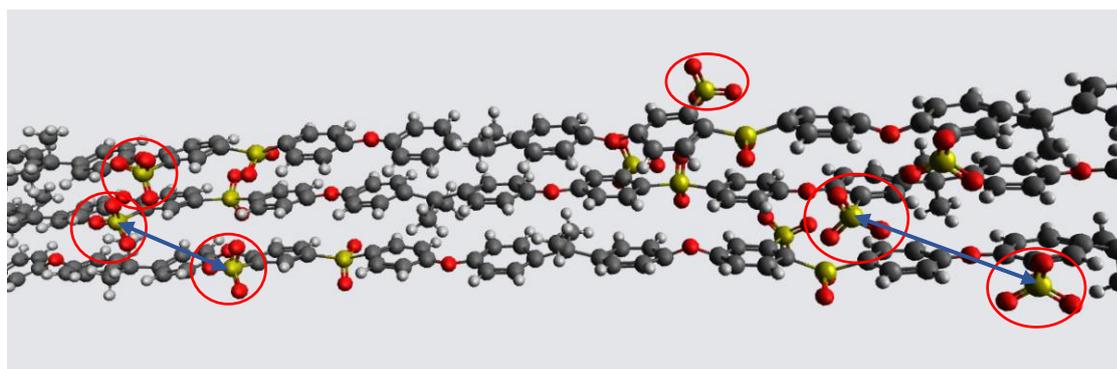


**Fig. 1.** Thermograms, obtained by DSC, of polysulfone and PSF-S, with different percentages of sulfonation PSF-50S (50%) and PSF-70S (70%).

Based on the thermograms of Figure 1, it can be seen that sulfonation produces a displacement of the  $T_g$  towards lower temperatures, such reduced temperatures are at least  $10^\circ\text{C}$  lower in the case of polysulfone with 50 % of sulfonation and about  $20^\circ\text{C}$  lower for the polysulfone with

70% of sulfonation, which would imply that mobility of the bulk polymer chains was increased, that is, less thermal energy is required to achieve the coordinated movement of the polymer chains.

The added sulfonate bulky group, in the aromatic rings of the polysulfone, increase the intermolecular space between polymeric chains and, consequently, its compaction is reduced, increasing the ease of movement of the polymer chains. In addition, such sulfonate groups tend to orientate toward outer space due to steric effect and looking for a reduced equilibrium energy. The Figure 2 was obtained with Avogadro software (© 2018 Avogadro Chemistry) and shows a short segment with the optimized (reduced energy) structure of 3 sulfonated polysulfone chains.



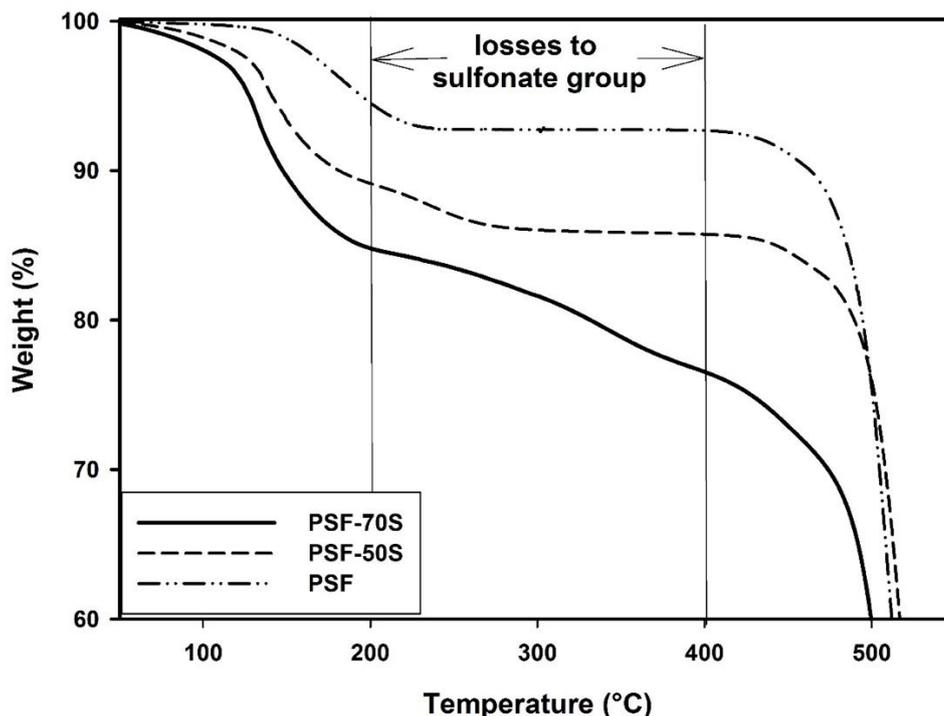
**Fig. 2.** Energy-optimized structure of 3 polysulfone chains. Enclosed in red circles the sulfonate groups.

The sulfonate groups are oriented toward the outer side as it can be seen from Figure 2, even when such functional groups ( $-\text{SO}_3$ ) is relatively close each other ( $4.95 \text{ \AA}$ , indicated by blue line), as it shown in the left side of Figure 2, or if they are relatively far away ( $8.27 \text{ \AA}$ , indicated by the blue line) as it can be seen in the right side of the figure.

In addition, it is clear that the rigid aromatic rings give the rod-like conformation, especially in this sample that has a mean of 70 RCU (repetitive constitutive unit), considering a mean number

molecular weight of  $35,000 \text{ gmol}^{-1}$ , which reduces the possibility of loops within the polymeric chain.

In the case of the thermograms obtained by TGA (Figure 3), four weight losses were observed for the sulfonated polysulfones (PSF-S), and in the case of the pure PSF only three weight losses were observed.



**Fig. 3.** Thermograms, obtained by TGA, of the PSF and polysulfone with different percentages of sulfonation PSF-50S (50%) and PSF-70S (70%).

The weight loss from 200 °C to 400 °C corresponds to the sulfonate group in the form of  $\text{SO}_2$  and SO vapors; while the losses between 400 and 500 °C are related to the degradation of the hydrocarbon chain of the PSF itself. [18]

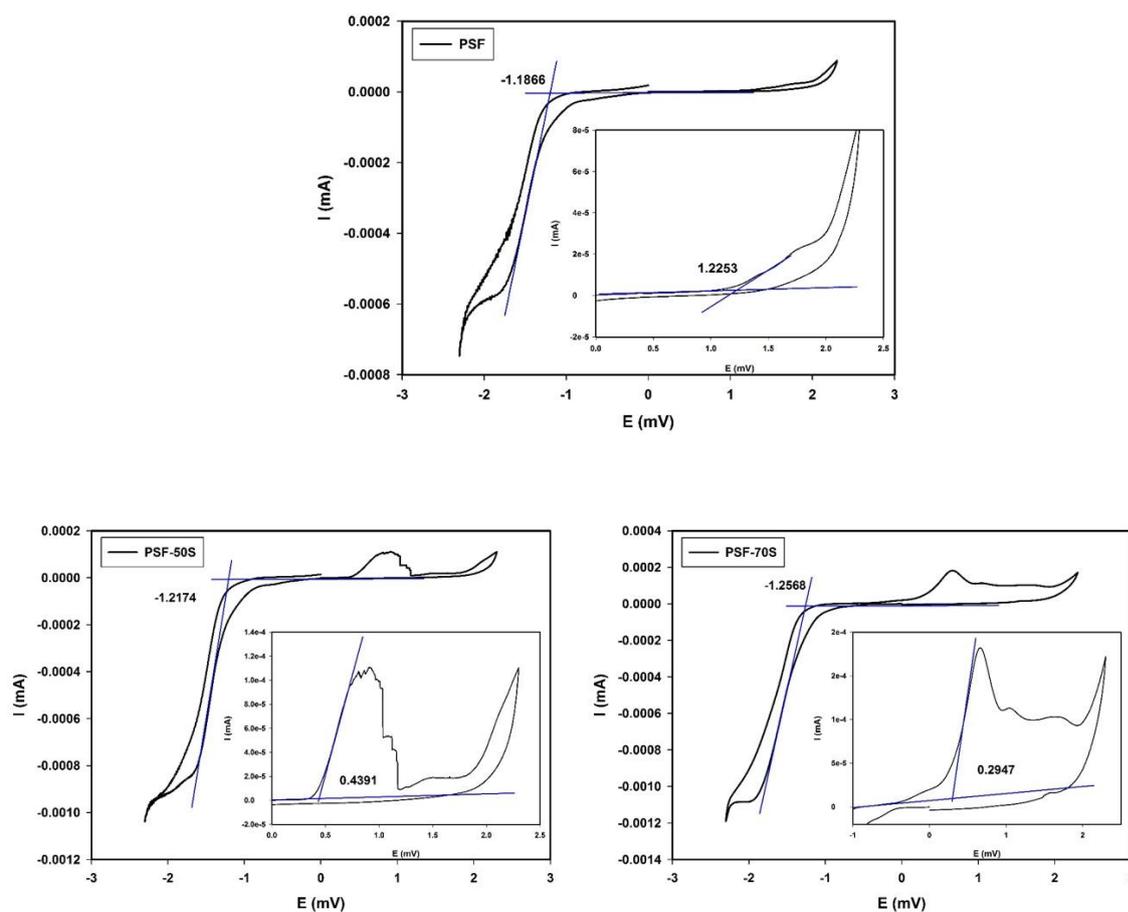
Thus, the percentage of sulfonation (named as degree of sulfonation by TGA,  $\text{GS}_{\text{TGA}}$ ) was calculated with the equation 1, considering the weight loss in the range from 200 to 400 °C, since the weight change corresponds to the sulfonate group loss. [34]

$$GS_{TGA} = \frac{P_{polymer}}{PE - P_{SO_3}} \quad PE = \frac{P_{SO_3}}{P_{loss}/100} \quad \text{Eq. 1}$$

Where  $P_{polymer}$  is the molecular weight of the repeating unit of the PSF ( $442 \text{ gmol}^{-1}$ );  $P_{loss}$  is the weight loss that corresponds to the decomposition of the  $-SO_3$  group;  $P_{SO_3}$  is the molecular weight of the unit  $-SO_3$  ( $80 \text{ g / mol}$ ) and PE is the equivalent weight. Thus, the sulfonation grades were 54.90% and 70.11% for PSF-50S and PSF-70S, respectively.

### 3.2 Electrochemical characterization

Based on the CV, the energies of the molecular orbitals HOMO and LUMO and, indirectly the width of the Band Gap ( $E_g$ ), were determined. The current-voltage graphs for each sample, polysulfone and sulfonated polysulfones, are shown in Figure 4.



**Fig. 4.** Current – Voltage graphs for polysulfone and sulfonated polysulfones.

For the determination of the bandgap it is important to get the onset values of electrochemical potential ( $E_{onset}$ ) in the oxidation and reduction peaks, which correspond to the voltage value at the point where the change of slope begins. [13] These maximum values of  $E_{OX}$  and  $E_{RED}$  correspond to the energy levels HOMO and LUMO, respectively, as it is described in equations 2 and 3; and the absolute value of the difference between  $LUMO_{onset}$  and  $HOMO_{onset}$  corresponds to the value of the  $E_g$ . [35] The obtained values are described in Table 1.

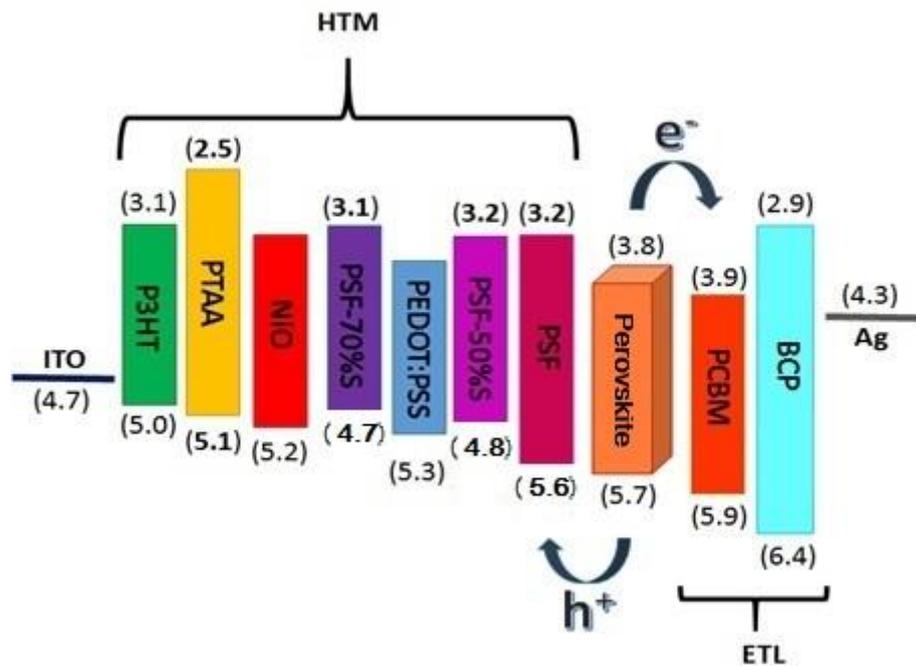
$$\text{For maximum oxidation} \quad HOMO_{onset} = E_{OX\ onset} = E'_{OX,onset} + 4.4 \quad \text{Eq. 2}$$

$$\text{For maximums of reduction} \quad LUMO_{onset} = E_{RED\ onset} = E'_{RED,onset} + 4.4 \quad \text{Eq. 3}$$

**Table 1.** Electrochemical characterization of polymers PSF and PSF-S

	<b>PSF</b>	<b>PSF-50S</b>	<b>PSF-70S</b>
<b><math>E_{OX, Onset}</math></b>	1.2253	0.4391	0.2947
<b><math>E_{RED, Onset}</math></b>	-1.1866	-1.2164	-1.2568
<b>HOMO</b>	5.6253	4.8391	4.6947
<b>LUMO</b>	3.2134	3.1836	3.1432
<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b>2.41</b>	<b>1.65</b>	<b>1.55</b>

The oxidation potential of polysulfone was reduced as the percentage of sulfonation increased, being such samples more likely to form exciton and thus enhancing the hole transport characteristic. Figure 5 shows a diagram of the energy levels of holes transporting materials (HTM) in a solar inverted configuration perovskite (PSC) cell.

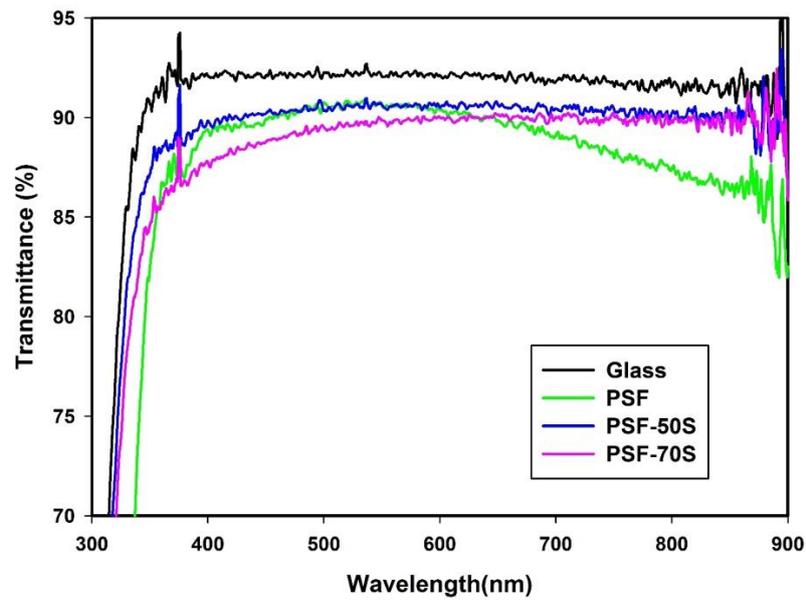


**Fig. 5.** Scheme of energy levels in perovskite solar cell with inverted architecture that compares different HTM (based on the energy values from [36] and the calculated values in this work).

As it can be observed from Figure 5, the insertion of the sulfonate group decreases the value of the HOMO level below to the values of the NiO and PEDOT: PSS materials, which are conventionally used as holes conveyors in PSC of inverted configuration. Therefore, the bulky sulfonate groups modify the internal structure of polysulfone imparting spaces between polymeric chains and reducing band gap, giving it a remarked hole transport behavior. These results give guidance to the evaluation of such PSF-S in said PSC.

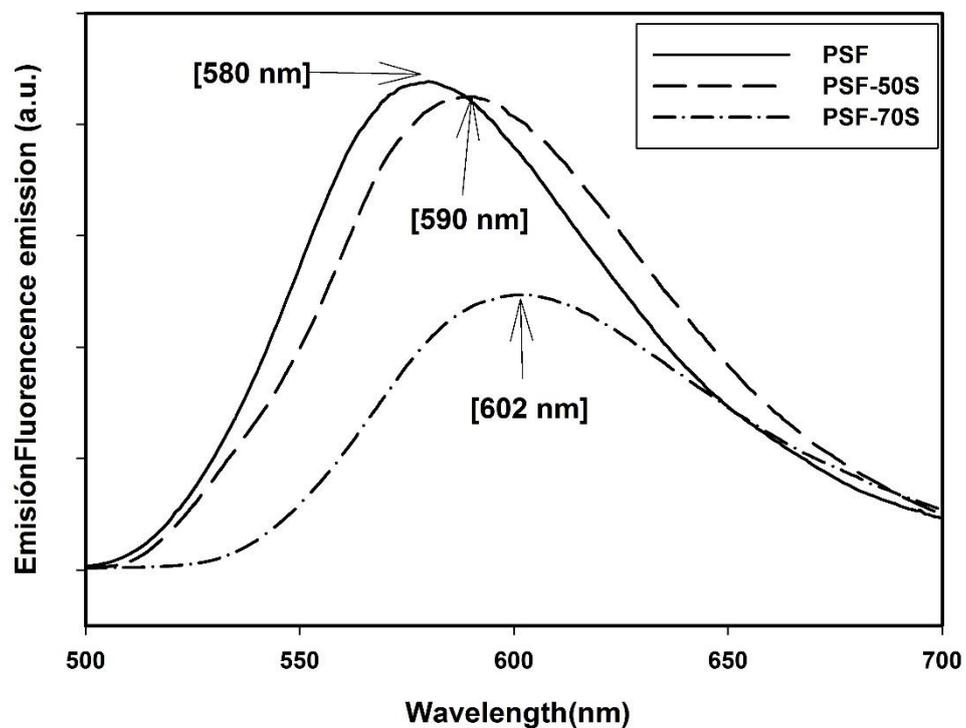
### 3.3 Optical Characterization

The films obtained are transparent, the transmittance and absorbance spectra obtained in the UV-vis range, transmit the light in more than 85% and absorb in less than 0.1%. The transmittance spectra for the different samples are shown in the Figure 6 and the number of estimated photons is summarized in Table 2.



**Fig. 6.** Transmittance spectra for polysulfone and sulfonated polysulfones

Then the evaluation of optical band gap ( $E_{g \text{ optical}}$ ) was determined by photoluminescence (fluorescence emission). The corresponding spectra are shown in Figure 7.



**Fig. 7.** Fluorescence spectra for polysulfone and sulfonated polysulfones.

With the emission maximums obtained with the spectra and the equation  $E_g = hc / \lambda_{\max}$ , the PSF-S band gaps were determined (Table 2), which has the same trend as observed in those calculated by the electrochemical method, decreasing the  $E_g$  value as degree of sulfonation increased.

**Table 2.** Optical characterization of polymers PSF and PSF-S

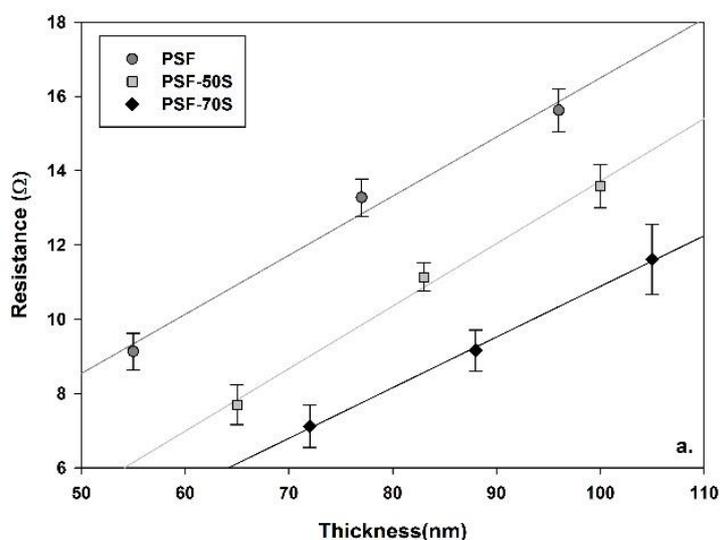
	Photons/s* ( $10^{32}$ )	$\lambda_{\max}$ emission (nm)**	$E_g$ optical (eV)
<b>PSF</b>	1.80 - 3.52	580	2.14
<b>PSF-50S</b>	1.81 - 3.63	590	2.10
<b>PSF-70S</b>	1.77 - 3.62	602	2.06

\* Photons/s incidence range that pass through the film in the wavelength range of 400-800 nm.

\*\* maximum value of the wavelength for the fluorescence spectrum.

### 3.4 Electrical Characterization

The effect of the thickness and temperature of the thermal process subsequent to the deposition of said films in diode type devices was evaluated. The Figure 8 shows the resistance of the diode-type devices depending on the thickness of the PSF-S films obtained by increasing the speed during deposition of said films.

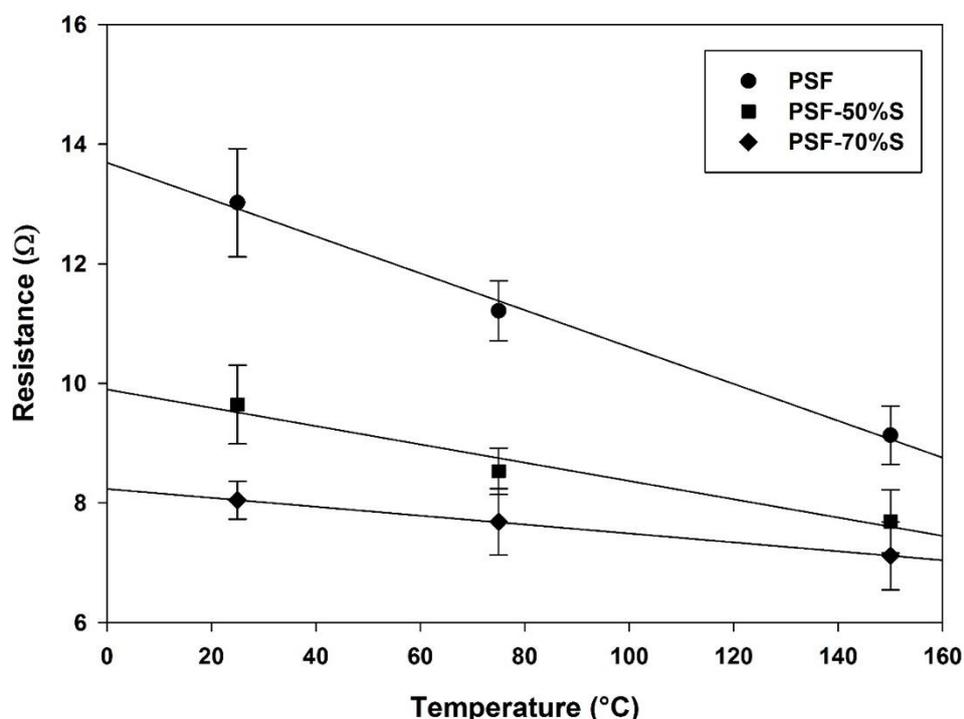


**Fig. 8.** Resistance of diode devices depending on the film thickness.

As it is observed in Figure 8, the resistance of these devices increased as the thickness increased, as it was expected since the intimate contact is lost and the distance for the electron transport is increased. In addition, as the percentage of sulfonation was higher the resistance was lowered even when the film thickness was increased. Then, the sulfonate group presence seems to have more influence than thickness, probably due to a band modification inside the polysulfone, as a doping-like effect.

It is important to mention that unexpected conductivity for PSF was observed. This behavior could be attributed to the intimate contact between polymeric chain, as it could be seen from Figure 2, where the electronic cloud of the several aromatic chains probably are overlapped facilitating the electronic transport along the polysulfone matrix.

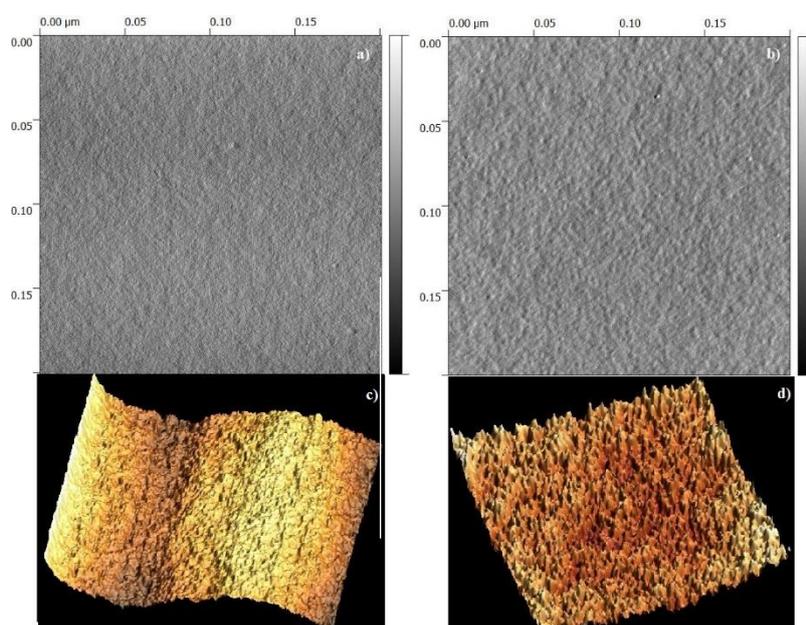
On the other hand, it is known that a thermal post-treatment on thin films can increase the conductivity of material, which is confirmed by the results shown in Figure 9.



**Fig. 9.** Resistance of diode-type devices depending on the thermal post-treatment temperature.

As it can be observed from Figure 9, the resistance depends on the thermal post-treatment, being lower as such temperature was increased. The last probably is due to a better macroscopic arrangement of the polymer on the surface, i.e., a softer with higher mobility polymer is obtained as temperature rises and, as a consequence, a more regular film's surface is generated. The sample with higher percentage of sulfonation shows the lower resistance, and again the sulfonate group presence has more impact than the temperature of thermal post-treatment.

Indeed, the slope for the PSF sample is greater than those of sulfonated samples, since there are not bulky sulfonate groups, which allows a more compacted arrangement of polymeric chain as the temperature was higher. The last is in accordance with the proposed by DeGennes [37] that a kind of polymer crust can be formed in the surface and after evaporation a rough interface appears, as it is observed in Figure 10, when end chain are oriented toward interface.



**Fig. 10.** AFM images of PSF70 sample with thermal treatment. a) 2D image at 25 °C; b) 2D image at 150 °C; c) 3D image at 25 °C; d) 3D image at 150 °C.

In the case of sample non-sulfonated, the end-chain will be the responsible of such polymeric crust and as the temperature for thermal treatment was higher the reduction of resistance is

noticeable respect to those obtained with sulfonated samples. For such sulfonated samples, the polymer crust would be created by such groups, which would be aligned toward interface but the mobility is reduced, and that is why the observed slope for such samples in Figure 9 are lower than the non-sulfonated sample.

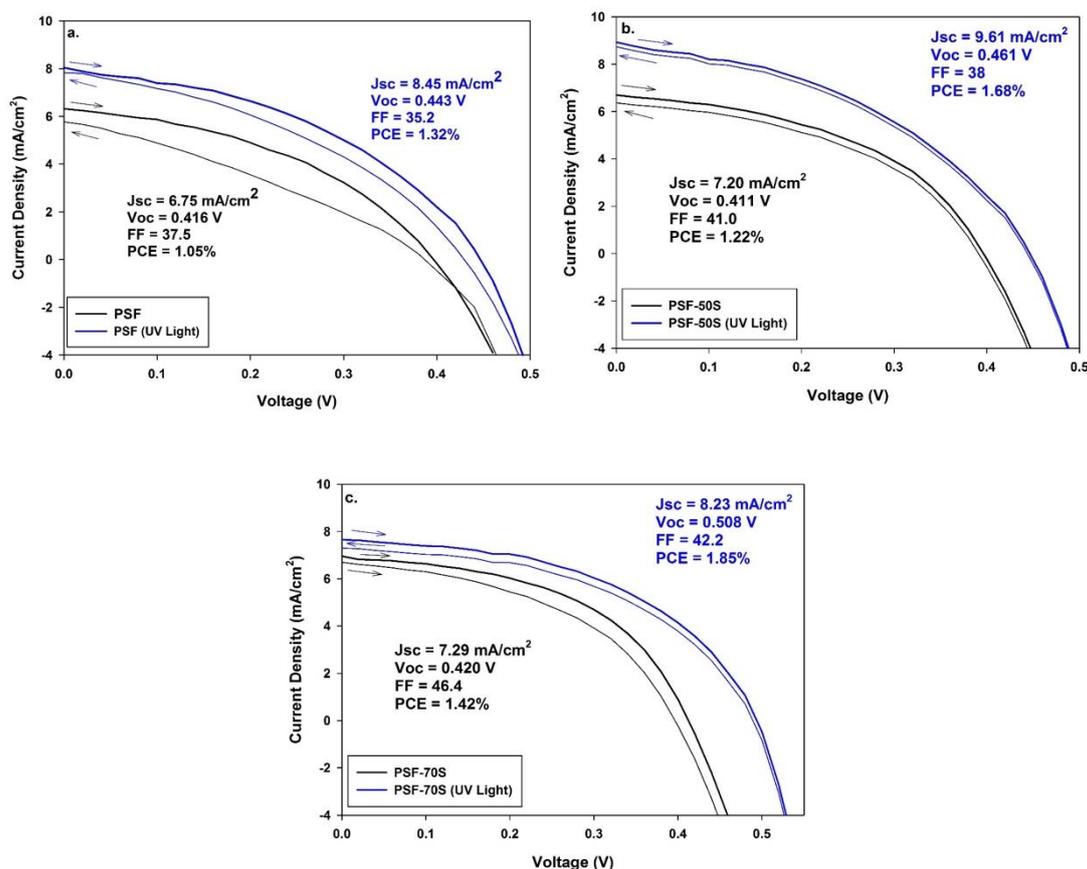
From Figure 10, it is clear the effect of thermal treatment on surface roughness, which exhibits a rougher surface when the sample was treated at 150 °C giving a sample with higher electrical conductivity (lower resistance).

Therefore, the parameter of greatest impact on the resistance of diodes-type devices with PSF-S is the presence of sulfonate group. The resistance of these devices was calculated with Ohm's law because the I vs V graphs exhibited a linear behavior, that is, the current increases with increasing voltage, which is characteristic of the metal and semiconductor junction, indicating an ohmic behavior.

### *3.5 Perovskite Solar Cell*

Figure 11 shows the typical J–V plots of the best-performing PSCs fabricated with the different polysulfone samples. The photovoltaic parameters were extracted from J–V curves. The effect of ultraviolet light treatment of the PSF-S polymer film was also evaluated.

It is important to mention that the PSC characterization has been previously reported by Di Carlo's Group [38,39] and there the XRD, UV-vis, morphology and photovoltaic characteristics can be found. The main idea to use a PSC is to evaluate the effect of sulfonation of polysulfone in this kind of cells.



**Fig. 11.** Current density-voltage (J-V) curves with forward and backward scans and photovoltaic parameters of inverted PSCs using (a) PSF; (b) PSF-50S; (c) PSF-70S, without and with UV treatment.

If we used thin films treated with UV light, the Voltage at Open Circuit ( $V_{oc}$ ) and power conversion efficiency (PCE) of the device increased, but the fill factor (FF) decreased, which is associated with a higher maximum power ( $P_{max}$ ).

The sulfonated samples exhibited higher PCE than the PSF, even if the samples were treated or not with UV light. Such improvement could be attributed to a possible surface polarization since it has been reported how the UV treatment can change the surface's charge imparting, mainly, a hydrophilic character due to carbonyl and carboxylic groups generated during the process. Such functional groups could contribute to reduce the fill factor but enhanced the

conversion efficiency, as it is noted in values reported in the Figure 11, due to the delocalized electron pairs that facilitate the electronic transport.

Thus, the interaction between the polysulfone samples and the perovskites or the cathode is improved and consequently the performance was enhanced. [40, 41]

However, the relatively low efficiencies of the devices can be attributed to the lack of an efficient mobility of the hole transport, probably due to a poor interfacial adhesion between the adjacent layer to the polysulfone layer. Indeed, it is reported by Ioan and coworkers [42] that addition of sulfonated groups impart rigidity to molecules, as we also corroborated in this study, giving reduced interfacial adhesion for polymer films.

The obtained efficiency and fill factor values are lower, 11 and 23 percentage points, respectively, than other reported results using more conventional polymers like PEDOT:PSS. [36] This could be attributed to the contact of the different films into the PSC.

Nevertheless, the use of polysulfone could represent an important advantage, due to its more flexible characteristics than such complex polymers besides to its outstanding thermal resistance. In addition, another important finding is that sulfonation of aromatic rings of polysulfone can be sulfonated at mild reaction conditions, as reported here, in order to increase their conductivity.

#### **4. Conclusions**

It is possible to sulfonate the polysulfone under mild reaction condition, using TMSClS, in order to enhance its electrical properties, which can be enhanced by thermal treatment of sulfonated polysulfones.

It is concluded that sulfonation degree has the greater effect on electrical conductivity of sulfonated polysulfones, even over film thickness.

The UV- treatment of sulfonated polysulfone films favors its performance in PSC, enhancing the conversion energy.

This work opens the possibility to optimize the use of a non-conventional polymer for PSC, as sulfonated polysulfone, since they show energy level comparable to very conventional polymer as PEDOT:PSS.

### **Acknowledgements**

The author Cruz-Zavala, A.S. thanks to Council of Science and Technology of Mexico for the PhD grant (Conacyt #296830). Construction and characterization of Perovskite Solar Cell was conducted with infrastructure of CHOSE in Department of Electronic Engineering of the University of Rome Tor Vergata.

### **References**

- [1] S. Reichelstein, M. Yorston, The prospects for cost competitive solar PV, *Pow. Ener. Pol.* 55 (2013) 117–127.
- [2] S. Antohe, *Electronic and Optoelectronic Devices Based on Organic Thin Films*, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Electronics and Photonics*, American Scientific Publishers, New York, 2008, pp. 405-446.
- [3] Th. Schimmel, D. Gläser, M. Schwoerer, H. Naarmann, Properties of highly conductive polyacetylene, in: J.L. Brédas, R. Silbey (Eds.), *Conjugated polymers: the novel science and technology of highly conducting and nonlinear optically active materials*, Kluwer Academic Publishers, A.H. Dordrecht, 1991, pp. 49-112.
- [4] A. Salleo, M.L. Chabiny, Electrical and environmental stability of polymer thin-film transistors, in: H. Klauk (Ed.), *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2006, pp.108-131.

- [5] G. I. Rusu, I. Căplănuș, L. Leontie, A. Airinei, E. Butuc, D. Mardare and I.I. Rusu, Studies on the electronic transport properties of some aromatic polysulfones in thin films. *Acta Mater.* 49 (2001) 553-559.
- [6] D. Beljonne, J. Cornil, V. Coropceanu, D.A. da Silva, V. Geskin, R. Lazzaroni, P. Leclerc, J.L. Brédas, On the transport, optical, and self-assembly properties of  $\pi$ -conjugated materials: A combined theoretical / experimental insight, in: T. Skotheim, J. R. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007, pp. 3-39.
- [7] A. Capasso, L. Salamandra, G. Faggio, T. Dikonimos, F. Buonocore, V. Morandi, L. Ortolani, N. Lisi, Chemical vapor deposited graphene-based derivative as high performance Hole Transport Material for organic photovoltaics, *ACS Appl. Mater. Inter.* 8 (2016) 23844–23853.
- [8] J. Burschka, N. Pellet, S-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M-K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sequential deposition as a route to high performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499 (2013) 316-320.
- [9] Z. Shi, J. Guo, Y. Chen, L. Qi, Y. Pan, H. Zhang, Y. Xia, W. Huang, Lead-free Organic-Inorganic hybrid perovskites for photovoltaic applications: Recent advances and perspectives, *Adv Mater.* 29 (2017), 1605005.
- [10] F. Cai, J. Cai, L. Yang, W. Li, R.S. Gurney, H. Yi, H. Iraqi, D. Liu, T. Wang, Molecular engineering of conjugated polymers for efficient hole transport and defect passivation in perovskite solar cells, *Nano Ener.* 45 (2018) 28–36.
- [11] Y. Cai, Z. Zhang, Y. Zhou, H. Liu, Q. Qin, X. Lu, X. Gao, L. Shui, S. Wu, J. Liu, Enhancing the efficiency of low-temperature planar perovskite solar cells by modifying the interface between perovskite and hole transport layer with polymers, *Electroch. Acta*, 261 (2018) 445-453.

- [12] D. Barreiro-Argüelles, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-Borja, A. Álvarez-Fernández, PTB7:PC71BM-based solar cells fabricated with the eutectic alloy Field's metal as an alternative cathode and the influence of an electron extraction layer, *IEEE J. Photovolt.* 7 (2017) 191-198.
- [13] A. Shafiee, M.M. Salleh, M. Yahaya, Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid 3-ethylthiophene Ester and Poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through Voltammetry Characterization, *Sains Malays.* 40 (2011) 173-176.
- [14] K. Gmucová, V. Nádaždy, F. Schauer, M. Kaiser, E. Majková, Electrochemical spectroscopic methods for the fine band gap electronic structure mapping in organic semiconductors, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 15926-15934.
- [15] M. Vosgueritchian, D.J. Lipomi, Z. Bao, Highly conductive and transparent PEDOT:PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 421-428.
- [16] Y. Devrim, S. Erkan, N. Bac, I. Eroğlu, Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hyd. Ener.* 34 (2009) 3467-3475.
- [17] A.A. Furtado Filho, A.S. Gomes, Sulfonated bisphenol-A-polysulfone based composite PEMs containing tungstophosphoric acid and modified by electron beam irradiation, *Int. J. Hyd. Ener.* 37 (2012) 6228-6235.
- [18] G. Molnár, A. Botvay, L. Pöpl, K. Torkos, J. Borossay, A. Máthé, T. Török, Thermal degradation of chemically modified polysulfones, *Polym. Degrad. Stab.*, 89 (2005) 410–417.
- [19] D. Gebeyehu, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, H. Schindler, Hybrid solar cells based on dye-sensitized nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes and conjugated polymers as hole transport materials, *Syn. Met.*, 125 (2001) 279-287.

- [20] N. Torabi, A. Behjat, F. Jafari, Dye-sensitized solar cells based on porous conjugated polymer counter electrodes, *Thin Sol. Films*, 573 (2014) 112-116.
- [21] K. Saranya, Md. Rameez. A. Subramania, Developments in conducting polymer based counter electrodes for dye-sensitized solar cells – An overview, *Euro. Polym. J.* 66 (2015) 207-227.
- [22] R. Singha, P.R. Singh, B. Bhattacharya, H. Rhee, Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells, *App. Mater. Today* 14 (2019) 175-200.
- [23] S. Pitchaiya, M. Natarajan, A. Santhanam, V. Asokan, A. Yuvapragasam, V.M. Ramakrishnan, M.S. Palanisamy, S. Sundaram, D. Velauthapillai, A review on the classification of organic/inorganic/carbonaceous hole transporting materials for perovskite solar cell application, *Arab. J. Chem.* (2018).
- [24] W. Chen, Y. Wu, B. Tu, F. Liu, A.B. Djurišić, Z. He, Inverted planar organic-inorganic hybrid perovskite solar cells with NiOx hole-transport layers as light-in window, *Appl. Surface Sci.*, 451 (2018) 325-332.
- [25] F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua, Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells, *Sol. State Ion.* 145 (2001) 47-51.
- [26] A.M. Martos, J.Y., Sanchez, A. Várez, B. Levenfeld, Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone, *Polym. Test.* 45 (2015) 185-193.
- [27] J.K. Tseng, S. Tang, Z. Zhou, M. Mackey, J.M. Carr, R. Mu, L. Flandin, D. Schuele, E. Baer, L. Zhu, Interfacial polarization and layer thickness effect on electrical insulation in multilayered polysulfone/poly(vinylidene fluoride) films, *Polymer* 55 (2014) 8-14.
- [28] L. Nayak, M. Rahaman, D. Khastgir, T.K. Chaki, Thermal and electrical properties of carbon nanotubes based polysulfone nanocomposites, *Polym. Bull.* 67 (2011) 1029.
- [29] Y. Medina-Gonzalez, J.C. Remigy, Sonication-assisted preparation of pristine MWCNT–polysulfone conductive microporous membranes, *Mat. Lett.* 65, 2 (2011) 229-232.

- [30] T. Felbeck, A. Bonk, G. Kaup, S. Mundinger, T. Grethe, M. Rabe, U. Vogt, U. Kynast, Porous nanoclay polysulfone composites: A backbone with high pore accessibility for functional modifications, *Micr. Mesop. Mat.* 234 (2016) 107-112.
- [31] L. I. Buruiana, E. Avram, A. Popa, V. E. Musteata, S. Ioan, Electrical conductivity and optical properties of a new quaternized polysulfone, *Polym. Bull.* 68, 6 (2012) 1641-1661.
- [32] X. Liao, L. Ren, D. Chen, X. Liu, H. Zhang, Nanocomposite membranes based on quaternized polysulfone and functionalized montmorillonite for anion-exchange membranes, *J. Power Sour.* 286 (2015) 258-263.
- [33] M. Saliba, T. Matsui, J.Y. Seo, K. Domanski, J.P. Correa-Baena, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, G. Hagfeldt, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Ener. Environ. Sci.* 9 (2016) 1989–1997.
- [34] P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia, M.L. Di Vona, Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction, *J. Analyt. Appl. pyrolysis*, 92 (2011) 361-365.
- [35] F.N. Crespilho, V. Zucolotto, J.R. Siqueira, A.J. Carvalho, C.N. Francisco, O.N. Oliveira, Using electrochemical data to obtain energy diagrams for layer-by-layer films from metallic phthalocyanines, *Int. J. Electrochem. Sci.* 1 (2006) 151-159.
- [36] Z.H. Bakr, Q. Wali, A. Fakharuddin, L. Schmidt-Mende, T.M. Brown, R. Jose, Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells, *Nano Energy* 34 (2017) 271-305.
- [37] P.G. deGennes, Solvent evaporation of spin cast films: "crust" effects. *Eur. Phys. J.* 7 (2002) 31-34.

- [38] N. Y. Nia, M. Zendejdel, L. Cinà, F. Matteocci, A. Di Carlo, A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: a full out of glove box procedure, *J. Mat. Chem. A*, (2018) 6(2), 659-671.
- [39] L. Salamandra, N. Y. Nia, M. Di Natali, C. Fazolo, S. Maiello, S. La Notte, S. Gianpaolo, A. Pizzoleo, F. Matteocci, F. Brunetti, A. Di Carlo, L. Mattiello, Perovskite photo-detectors (PVSK-PDs) for visible light communication, *Org. Elec.*, (2019) 69, 220-226.
- [40] D. Zhang, S.M. Dougal, M.S. Yeganeh, Effects of UV irradiation and plasma treatment on a polystyrene surface studied by IR-Visible sum frequency generation spectroscopy, *Langmuir* 16 (2000) 4528-4532.
- [41] S. Wang, X. Huang, H. Sun, C. Wu, Hybrid UV-Ozone-treated rGO-PEDOT:PSS as an efficient Hole Transport Material in inverted planar perovskite solar cells, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 619.
- [42] S. Ioan, L. Buruiana, E. Avram, O. Petrus, V. E. Musteata, Optical, Dielectric, and Conduction Properties of new Phosphorus modified Polysulfones, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 50 (2011) 1571-1590.