

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**SÍNTESIS IN-SITU DE NANOCOMPUESTOS A BASE  
DE P3HT, ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PARA  
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**MARCOS FUENTES PÉREZ**

**ASESOR:**

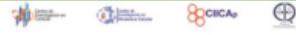
**DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ**

**SINODALES:**

**DRA. HAILIN ZHAO HU, DR. JESÚS CASTRELLÓN URIBE, DRA. MERIDA  
SOTELO LERMA, DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**SEPTIEMBRE 2021**



Cuernavaca, Morelos, 31 de mayo de 2021.

**DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: "SÍNTESIS IN-SITU DE NANOCOMPUESTOS A BASE DE P3HT, ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS", que presenta el alumno **MARCOS FUENTES PÉREZ**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente  
*Por una humanidad culta*  
*Una universidad de excelencia*

<b>DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE</b>
<b>DR. ARTURO MOLINA OCAMPO</b>
<b>DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ</b>
<b>DR. J JESÚS CASTRELLÓN URIBE</b>
<b>DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA</b>
<b>DRA. HAILIN ZHAO HU</b>
<b>DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ</b>

Se adiciona efirma UAEM





Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

**Sello electrónico**

**ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMINGUEZ | Fecha:2021-05-31 12:25:22 | Firmante**  
 ITZ5NBFRSS2LydSS8Vsh8Jb3wPhZmoddmlwHxRhQ0XxKR9OKAYJaoWRMZ9VLw08P/rREJS15xyl3PYleGRc6fCrp8XjdnURdjdH/P4870GDxGUHwEaoDBXJHl4rOJLdq  
 +kkZDWCYG6nyWw5FL+wxrhkIWPOXr7P+68d1k5zR0kITL3b0A9Lm7jr9sHlnR+0jbnvnySJMzxt+7CPYHIMehdYTH94Dw4VS/eEbdJkSc0lSimWbPmtcU6Tde1RA7yLXqH5IP  
 276Vpa5RIFJc4vWvFulhGZJ1P/DkWTi4iq96i255kMFHQAr+lxN59McUL5GDdpOpgKIQ==

**HAILIN ZHAO HU | Fecha:2021-05-31 13:10:19 | Firmante**  
 grA1f16IQYysxhOQpMbxv3J0Y1kw7N+yyGWX+oJFocZjBgzsc00PVSkJq0IUUjy7H5VzawhBGVNAv1XKvLAvxkOZOJmZe2uQshsDUHEEODIBFgx4UldsBX8I07clFkgJocasR  
 BIS7AE3D1IDruTvzpe92BjJCJCDnMyatFbegUwDB1u8+ZP79tb4IOh008gyBQFzCF0rtouJzjtm06sL+TbwEPRdxXBLsQz+JcTrpQYOQhxqZjJ8HFfxe3O1zirt4SrlxgrjYBJK/30Vpz  
 posIAckVJRIBTXyIFsZrL3bVAXhn7rxukblW3CAm3qdxsBn3Fw0YpRojl3Hg==

**J JESUS ESCOBEDO ALATORRE | Fecha:2021-05-31 14:24:55 | Firmante**  
 OwoBIOZ9CpuOZJdatgth7IUEfW11o6wCNCi+gNRL9FLTaxQkT9uQI9KQESRmN78noV1dHsEYrcrV9yufbv6G5snU+sqfomjJdRI0JR7bpW1kObGDbbIB8FucV9S4FzbY8r3e  
 IOgrnG67ap/g7yJDDO9t6Xg2+XuVix0qZaxHHKjyIO0+my7r/sEV+I8co1oCcOxcQlh3HN2RQ7dvoaifB5BKp2mYjOILDsolHDTVbCCeuxWhansBxkAXUJ6FijWCZYQS8oMNVtbv  
 OQuYHT3uCbvxvURntzXApWYz4kRwQ2IFCnxiBAOI1XDZ2K0aCcABdLsXsneZJeg==

**J JESUS CASTRELLON URIBE | Fecha:2021-05-31 15:45:43 | Firmante**  
 j0XETGep8Qd4N+gJh8SRMpqF3JW+WeG+0uWZxWV3i6hG2JtZNDIVfRSjI/mpx+2A2iF4XliuLL2yvlIXsZYzhzFSmw7Io6kIMUJzqZkM+7wKzAI+8X/dcQyG9uHR08LEIKJlKjNrk4  
 V7pZUE2ruhOII1mg0rjgUkHwmmMctexyfl0FSQ8nOx81yJGNBQBCWUj5p7JGNpHnCMqW5SGIH2E1+rmZIMuePz5acWWREIA68BbHsL+ubkuxOBqgJrsFWskW63xHlqxwBxj  
 mzUISQEQCNK0C9vIaRpDr71n4U/Mw2XeERQZCYEdAJexP9B6CclOVZKVSQSBmks2qg==

**MARIA ELENA NICH0 DIAZ | Fecha:2021-05-31 17:20:57 | Firmante**  
 jy5QgzetBvMC3Asxd/VPxrkUIMDHMLwprnkGuiOU2/5QacOQ4f8oSeHkMZiS/7YSGsYTVpqS8IaChEtqH80hRBLIHmn1rKLSxb03YJLEIH1VAXUjXtIN5+KBnka7B3TnibNk2  
 Vwokao6X3EsTpPamLb9GNDtbtmreVTq2QWYQTHys9HJQ8RXL43mF6/5FLUvqVJP+1YzyYTCpD6irubzYaaGYNINOKHH+Ze1RirMU8S1rzzTM0b11P/h5LGMvrvW3Hle8Xye  
 UdbELw4IUZtRUUY5siYk5k505sUcXGnFZbaZD+IO+g+MLI3xwtV/K+hW2GNqYSQ==

**MÉRIDA SOTELO LERMA | Fecha:2021-05-31 22:22:45 | Firmante**  
 wwOrMs2D9LrCCOmaSEhbaz+ABN6o7K194hcFILT4pe5ZZk25ohYoQvJf3+NeWQ6GI+WGDAAHKp2NI73jF32Us6eR/ymjppAqC4GChYrNOIK4itqHFgUaG8alfGnnS+8KIKJS8kh  
 j7YYOMit2MAC/3KtrecHvLaPxdxRAi1kl3spD3YxaCvg09LxJFIHm1R1Ys4/2lnGeZ+8nfiYpda/RdZiqYz3jFvMo3zAQouydmwX4Na2lycUTsU2fjR7RygAE3imFPOZPyHckWw2Y  
 XatPKblnBtpeLhKpVWdWJoRMlpH0vynvblAurt9BeP1OLBWe5VOr6oxJEs3w==

**ARTURO MOLINA OCAMPO | Fecha:2021-06-01 20:52:40 | Firmante**  
 miFjx6DAIIMvHIOY1X17J5mJrKj6frHivvw0TG3kssAZd3Q/Kj6KrFovgLrDsdN4SvelVwZGki1qWk/B7kpBeR4r9C7DSSAmb/YPDwJkmeZa+bRINfzQUyI3Ny+B8EaOfENOTpU  
 Y/RkhMup5t0oqcbU4vGT0grJPBYFhi0Tm4hNMdL3NKZIKe3I2PonSnpMWFxg3ah68UL7fchQngndx0VfSDguGabxCZYF1N6O24AZsb+3n+39rhWfC5Oa9C7cc+1dHX80yV  
 vRgI4pQtwJCKfgh1IK3Bc0GLRhrUOpawDrej+lgw6Xp7rbBaAaNI7ROT9B/IS0I5Mg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o  
 escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



oBUOyp

<https://efirma.uaem.mx/noReputio/5Suj9FIEZw6bnixsAhd4eA45zCqWJFv>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
 2017-2023

## RESUMEN

En esta tesis se han sintetizado, caracterizado y probado materiales compuestos de un polímero semiconductor (P3HT) con tres diferentes clases de nanopartículas:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , formando nanocompuestos de P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , P3HT-ZnO y P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Para la síntesis de las nanopartículas, se empleó el método químico para las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y las de núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , y el método de molienda mecánica de alta energía para las nanopartículas de ZnO. Para todos los nanocompuestos se empleó la polimerización in-situ por Metátesis de Grignard partiendo del monómero 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno a diferentes concentraciones de nanopartículas (0.5, 1, 2 y 3 % en peso). Los productos obtenidos fueron lavados por centrifugación.

Las nanopartículas fueron caracterizadas por las técnicas de DRX, FTIR, UV-Vis, TGA, Reflectancia Difusa, TEM y FESEM. La técnica de DRX indicó la fase de magnetita para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Zincita para el ZnO y Franklinita (con pequeñas trazas de Magnetita) para el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Mediante FTIR se corroboró la obtención y pureza de las nanopartículas obtenidas. Las técnicas de FESEM y TEM permitieron determinar la morfología, tamaño de partícula y análisis composicional de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Finalmente, la técnica de TGA mostró la estabilidad térmica de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Se obtuvieron películas delgadas por spin coating, de los nanocompuestos. La presencia del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en los nanocompuestos se determinó mediante FTIR. Los nanocompuestos mostraron una mayor absorbancia que el P3HT, lo cual indica la incorporación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en la matriz polimérica del P3HT. Por otro lado, se determinó la fotorrespuesta del P3HT y de los nanocompuestos, en estado oxidado y reducido obteniendo una mayor fotorrespuesta al emplear ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Por voltametría cíclica, se vio claramente el efecto de las nanopartículas al encontrar una disminución del LUMO y del band gap al ir incrementando la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en el P3HT.

La aplicación de los nanocompuestos sintetizados fue en la fabricación de celdas solares orgánicas (OPVs). Se empleó la configuración ITO/PEDOT:PSS/NANOCOMPUESTO:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM. Se observó un

incrementó en la eficiencia de las celdas solares al incrementar la concentración de ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en los nanocompuestos. Sin embargo, dichas eficiencias fueron relativamente menores a la del dispositivo con solo P3HT. Por otro lado, se logró incrementar la eficiencia del dispositivo con P3HT mediante el proceso de mezcla física del P3HT y las nanopartículas de  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , usando una concentración del 2% en peso de estas nanopartículas.

## ABSTRACT

In this thesis, composite materials of a semiconductor polymer (P3HT) with three different classes of nanoparticles have been synthesized, characterized, and tested:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , forming nanocomposites of P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , P3HT-ZnO y P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

For the synthesis of the nanoparticles, the chemical method was used for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and the  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  core-shell, and the high-energy mechanical grinding method for the ZnO nanoparticles. For all nanocomposites, in-situ polymerization by Grignard Metathesis was used starting from the monomer 2,5-dibromo-3-hexylthiophene at different concentrations of nanoparticles (0.5, 1, 2 and 3% by weight). The products obtained were washed by centrifugation.

The nanoparticles were characterized by XRD, FTIR, UV-Vis, TGA, Diffuse Reflectance, TEM and FESEM techniques. The XRD technique indicated the magnetite phase for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Zincite for ZnO and Franklinite (with small traces of Magnetite) for  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Using FTIR, the obtaining and purity of the nanoparticles obtained was corroborated. The FESEM and TEM techniques allowed determining the morphology, particle size and compositional analysis of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. Finally, the TGA technique showed the thermal stability of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles.

For the nanocomposites, thin films were formed by the spin-coating technique to later characterize them by the techniques of FTIR, UV-Vis, TGA, Photoresponse, GPC,  $^1\text{H}$ -RMN, AFM, Impedance and Cyclic Voltammetry. The presence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  in the nanocomposites was determined by FTIR. In general, all nanocomposites showed a higher absorbance than P3HT, which indicates the incorporation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  in the polymeric matrix of P3HT. On the other hand, the photoresponse of the P3HT and nanocomposites was determined, in the doped and non-doped state, obtaining a greater photoresponse when using ZnO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Finally, the cyclic voltammetry results showed a decrease in the LUMO and the band gap as the concentration of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  increased in the P3HT.

The synthesized nanocomposites were used for the manufacture of organic solar cells (OPVs) using the configuration ITO/PEDOT:PSS/NANOCOMPOSITE:PC71BM/PFN/FM. An increase in the

efficiency of solar cells was observed by increasing the concentration of ZnO and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  in the P3HT-ZnO and P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanocomposites, respectively. However, these efficiencies were relatively lower than the of the P3HT device. It was possible to increase the efficiency of the device with P3HT through the physical mixing process of the P3HT and the P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, using a concentration of 2% by weight of these nanoparticles.

# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco infinitamente:

A Dios

Por darme la oportunidad de conocerlo más y encontrarme con él a través de mis estudios.

A mis padres

Eusebio Fuentes Saavedra y Enriqueta Pérez Juárez, por su apoyo incondicional, sus sabios consejos, amor y comprensión, gracias a ellos he logrado mis objetivos y soy una persona de éxito, valores y principios.

A mi esposa y mi hijo

Jazmín Sánchez y Adalberto Fuentes, por su amor, comprensión, paciencia y apoyo espiritual.

En segundo lugar, quisiera agradecer a mi asesora la Dra. María Elena Nicho Díaz por sus enseñanzas, su tiempo, sus ideas, su confianza y su amistad, gracias por haberme llevado de la mano en esta investigación doctoral. Y gracias por despertar en mí el gusto por la investigación.

A todos mis compañeros de laboratorio en especial a Franciso Hernández, Eric Morales, Fabiola Vergara y Raymundo Leppe.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de posgrado. Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por ser mi casa de estudios. Al Centro de Investigación Química (CIQ), al Instituto de Energías Renovables (IER), al Centro de Investigación en Química aplicada (CIQA), a la Universidad de Sonora (UNISON) y al Centro de Investigaciones en Optica (CIO), por las facilidades prestadas.

A la Dra. Hailin Hu, a la Dra. Mérida Sotelo Lerma y al Dr. José Luis Maldonado por el material y experiencia proporcionada para la realización de este trabajo. A la Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello, a la Dra. Maria Luisa y al Dr. Gregorio Cadenas por el apoyo que me brindaron en la caracterización. Y por último a mi jurado revisor Dra. Hailin Hu, Dra. Mérida Sotelo, Dr. Jesús Castrellón y Dr. Rosenberg Romero.

## ***DEDICATORÍA***

***DEDICO ESTA TESIS A TODA MI FAMILIA POR SU  
CARIÑO Y CONSTANTE APOYO***

***A TODOS MIS SERES QUERIDOS  
QUE HAN PERDIDO LA BATALLA ANTE ESTA  
PANDEMIA QUE NOS TOCÓ VIVIR***

***Y A TODA LA GENTE  
QUE SE HA IDO,  
DIOS LOS TENGA EN SU GLORIA***

# ÍNDICE

Resumen.....	iv
Abstract.....	vi
Agradecimientos.....	viii
Dedicatoria.....	ix
Lista de tablas.....	xvi
Lista de figuras.....	xviii

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

## **CAPÍTULO I. ANTECEDENTES**

1.1. Historia del arte.....	3
1.2. Planteamiento del problema.....	4
1.3. Justificación.....	5
1.4. Hipótesis.....	7
1.5. Objetivo general.....	7
1.5.1. Objetivos específicos.....	7

## **CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.**

2.1. Semiconductores inorgánicos nanoestructurados.....	8
2.1.1. Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	10
2.1.2. Nanopartículas de $\text{ZnO}$ .....	13
2.2. Semiconductores inorgánicos nanocompuestos.....	14
2.2.1. Nanopartículas núcleo-coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .....	15
2.3. Polímeros semiconductores.....	16

2.4. Teoría de bandas.....	20
2.4.1. Teoría de bandas en metales y solidos cristalinos.....	20
2.4.2. Teoría de bandas en polímeros conductores.....	24
2.5. Síntesis de polímeros semiconductores.....	30
2.5.1. Síntesis química del poli(3-hexiltiofeno).....	31
2.5.1.1. Importancia de la regioregularidad del poli(3-hexiltiofeno)....	32
2.5.1.2. Propiedades del poli(3-hexiltiofeno).....	33
2.6. Nanocompuestos poliméricos.....	34
2.6.1. Síntesis, propiedades y sus aplicaciones.....	35
2.7. Fluorescencia en polímeros semiconductores.....	37
2.7.1. Quenching.....	38
2.7.2. Películas delgadas.....	40
2.8. Celdas solares una energía confiable.....	41
2.8.1. Principios de operación.....	42
2.8.2. Importancia de la capa activa en la eficiencia de una celda solar....	43
2.9. Métodos electroquímicos de caracterización de semiconductores.....	44
2.9.1. Orgánicos. Determinación de HOMO y LUMO por voltametría cíclica e impedancia.....	45

### **CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

3.1. Síntesis de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	47
3.1.1. Procedimiento de síntesis.....	47
3.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO.....	50
3.2.1. Procedimiento de síntesis.....	51

3.3. Síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	52
3.3.1. Procedimiento de síntesis.....	52
3.4. Síntesis del P3HT regioregular.....	54
3.4.1. Síntesis por Metátesis de Grignard.....	54
3.5. Síntesis de nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , P3HT-ZnO y P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	57
3.5.1. Preparación de las nanopartículas.....	57
3.5.2. Síntesis in-situ por Metátesis de Grignard.....	59
3.6. Obtención de películas por la técnica Spin coating y Drop casting.....	60
3.6.1. Spin coating.....	60
3.6.2. Drop casting.....	61
3.6.3. Dopado de las películas obtenidas por Spin coating.....	62
3.7. Fabricación de celdas solares.....	62
3.7.1. Preparación de aditivos.....	63
3.7.2. Proceso de elaboración de celdas solares orgánicas.....	64

## **CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

4.1. Nanopartículas de ZnO.....	68
4.1.1. Espectroscopía, UV-vis.....	68
4.1.2. Análisis de la estructura química en el IR, FTIR.....	70
4.1.3. Análisis de la estructura cristalina, DRX.....	73
4.1.4. Análisis morfológico y composicional, FESEM.....	76
4.1.5. Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	77
4.1.6. Reflectancia difusa.....	78

4.2. Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	78
4.2.1. Espectroscopía, UV-vis.....	79
4.2.2. Análisis de la estructura química en el IR, FTIR.....	82
4.2.3. Análisis de la estructura cristalina, DRX.....	84
4.2.4. Análisis termogravimétrico, TGA.....	87
4.2.5. Análisis morfológico y composicional, FESEM.....	89
4.2.6. Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	91
4.2.7. Reflectancia difusa.....	94
4.3. Nanopartículas núcleo-coraza de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	95
4.3.1. Espectroscopía, UV-vis.....	95
4.3.2. Análisis de la estructura química en el IR, FTIR.....	97
4.3.3. Análisis de la estructura cristalina, DRX.....	98
4.3.4. Análisis morfológico y composicional, FESEM.....	101
4.3.5. Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	104
4.3.6. Reflectancia difusa.....	105
4.4. Nanocompuestos de P3HT-ZnO.....	106
4.4.1. Análisis de la estructura química en el IR, FTIR.....	106
4.4.2. Medición de espesor y rugosidad de películas por AFM.....	108
4.4.3. Espectroscopía, UV-vis.....	110
4.4.4. Fotorrespuesta.....	112
4.4.5. Análisis termogravimétrico, TGA.....	115
4.4.6. Determinación de la regioregularidad por RMN H <sup>1</sup> .....	116
4.4.7. Determinación de HOMO-LUMO.....	121
4.5. Nanocompuestos de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	126

4.5.1. Análisis de la estructura química en el IR, FTIR.....	126
4.5.2. Medición de espesor y rugosidad de películas por AFM.....	129
4.5.3. Espectroscopía, UV-vis.....	132
4.5.4. Fotorrespuesta.....	134
4.5.5. Análisis termogravimétrico, TGA.....	136
4.5.6. Determinación de la regioregularidad por RMN H <sup>1</sup> .....	139
4.5.7. Determinación de HOMO-LUMO.....	142
4.6. Nanocompuestos de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	147
4.6.1. Análisis de la estructura química en el IR, FTIR.....	147
4.6.2. Medición de espesor y rugosidad de películas por AFM.....	149
4.6.3. Espectroscopía, UV-vis.....	151
4.6.4. Fotorrespuesta.....	153
4.6.5. Análisis termogravimétrico, TGA.....	156
4.6.6. Determinación de la regioregularidad por RMN H <sup>1</sup> .....	158
4.6.7. Determinación de HOMO-LUMO.....	161
4.7. Caracterización de celdas solares orgánicas.....	166
4.7.1. Celdas solares orgánicas a base de P3HT-ZnO.....	167
4.7.1.1. Caracterización eléctrica.....	167
4.7.1.2. Caracterización por AFM.....	171
4.7.2. Celdas solares orgánicas a base de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	173
4.7.2.1. Caracterización eléctrica.....	173
4.7.2.2. Caracterización por AFM.....	178
4.7.3. Celdas solares orgánicas a base de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	180
4.7.3.1. Caracterización eléctrica.....	180

4.7.3.2. Caracterización por AFM.....	185
4.7.4. Capas transportadoras de electrones y huecos.....	188
4.7.4.1. Caracterización por AFM.....	188
4.8. Prueba en OPV del P3HT y de nanopartículas núcleo-coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , mediante el método de mezcla física.....	189

## **CAPÍTULO V. CONCLUSIONES FINALES.**

5.1. Conclusiones.....	192
5.1.1. Nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO y núcleo-coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .	192
5.1.2. P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , P3HT-ZnO y P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .....	193
5.1.3. Celdas solares orgánicas.....	195

<b>PRODUCTOS OBTENIDOS (ARTICULOS CIENTIFICOS)</b> .....	196
--	-----

<b>REFERENCIAS</b> .....	197
--------------------------	-----

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Nombre	Página
1	Tabla 1. Propiedades de las nanopartículas. Fuente [34].	9
2	Rendimientos de síntesis del P3HT y nanocompuestos.....	60
3	Band gap de las muestras de ZnO.....	69
4	Asignación de bandas características de las muestras de ZnO.....	72
5	Band gap de las muestras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	81
6	Asignación de bandas características de las muestras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	83
7	Diámetros de erizo y de barra promedio, de las muestras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	92
8	Relación atómica del Fe/Zn, O/Fe y O/Zn en nanopartículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	103
9	Longitud de conjugación de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.....	108
10	Band gap de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO....	112
11	Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de diadas.....	119
12	Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de triadas.....	120
13	Razón de intensidad del P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	128
14	Longitud de conjugación de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	129
15	Band gap de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	133
16	Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de diadas.....	140
17	Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de triadas.....	142
18	Longitud de conjugación de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	148
19	Band gap de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	153
20	Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de diadas.....	160
21	Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de triadas.....	161

<b>22</b>	P3HT y nanocompuestos empleados en la fabricación de OPVs.....	<b>166</b>
<b>23</b>	Características eléctricas de los OPVs con el P3HT.....	<b>167</b>
<b>24</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-ZnO 1%.....	<b>168</b>
<b>25</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-ZnO 2%.....	<b>168</b>
<b>26</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-ZnO 3%.....	<b>169</b>
<b>27</b>	Características eléctricas de los OPVs con el P3HT.....	<b>173</b>
<b>28</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%.....	<b>174</b>
<b>29</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1%.....	<b>174</b>
<b>30</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2%.....	<b>175</b>
<b>31</b>	Características eléctricas de los OPVs con el P3HT.....	<b>180</b>
<b>32</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1%.....	<b>181</b>
<b>33</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2%.....	<b>182</b>
<b>34</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3%.....	<b>182</b>
<b>35</b>	Características eléctricas de los OPVs con el P3HT.....	<b>189</b>
<b>36</b>	Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto (P3HT) / (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2%).....	<b>190</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Nombre	Pagina
1	Estructuras cristalinas de la Hematita, Magnetita y Maghemita.....	11
2	Representación esquemática de posibles formas de mezclado en nanopartículas: a) núcleo-coraza, b) cúmulos segregados, c) aleación y d) multicapas. Fuente [58].....	15
3	Niveles de energía de la capa 3s de a) 2 átomos, b) 6 átomos y c) n átomos, de sodio que se acercan. Fuente [63].....	21
4	Niveles de energía ensanchados conforme se incrementa el número de electrones agrupados. Fuente [64].....	22
5	Estructura de bandas de un material: a) conductor, b) semiconductor y c) aislante. Fuente [65].....	22
6	Estructuras cis-trans del Poliactileno. Fuente [66].....	24
7	HOMO y LUMO. Fuente [66].....	25
8	Estructuras de algunos de los principales polímeros conductores. Fuente [59].....	26
9	Defecto solitón en límite de fase. Fuente [66].....	26
10	Los tres tipos de solitones y sus bandas de energía. Fuente [66].....	27
11	Tipos de polarones y sus bandas de energía en el politiofeno. Fuente [66].....	29
12	Tipos de bipolarones y sus bandas de energía en el politiofeno. Fuente [66].....	30
13	A) P3HT regioaleatorio y b) P3HT regioregular. Fuente [73].....	32
14	Estructura del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Fuente [77].....	34
15	Reacción de polimerización del P3HT [72].....	34
16	Superposición de los espectros y mecanismo de RET. Fuente [84]....	39
17	Estructura de una OPV. Fuente [6].....	43
18	Vidrios Corning sumergidos en agua destilada.....	47
19	Soluciones de Sulfato Férrico Amónico y Urea.....	47
20	Solución precursora de Urea y Sulfato Férrico Amónico.....	48
21	Baño químico.....	48

22	Películas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	48
23	Sedimentación de los polvos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	49
24	Lavado por centrifugación.....	49
25	Secado de los polvos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	50
26	Tratamiento térmico de los polvos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	50
27	Recipiente y bolas de carburo de tungsteno.....	51
28	Pesaje y molienda del ZnO.....	51
29	Muestras de nanopartículas de ZnO.....	52
30	Dispersión de las nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	52
31	Depósito de la capa de ZnO.....	53
32	Precipitación.....	53
33	Centrifugación de la solución.....	53
34	Tratamiento térmico del precipitado.....	54
35	Destilación del monómero.....	54
36	Reflujo de la mezcla 1.....	55
37	Pesaje del catalizador.....	55
38	Reacción de polimerización.....	56
39	Polímero precipitado.....	56
40	Lavado por centrifugación.....	56
41	Nps de a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) ZnO y c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	58
42	Nps de a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) ZnO y c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , en solución.....	58
43	Solución de Nps añadidas al medio de reacción.....	59
44	Equipo spin coater.....	61
45	Película dopada (lado derecho) y no dopada (lado izquierdo).....	62
46	Configuración del OPVs.....	62
47	Diagrama energético del OPVs.....	63

<b>48</b>	Vidrios ITO limpios.....	<b>64</b>
<b>49</b>	Tratamiento por plasma.....	<b>64</b>
<b>50</b>	Spin coating.....	<b>65</b>
<b>51</b>	Tratamiento térmico.....	<b>65</b>
<b>52</b>	Enmascarado de la celda solar orgánica.....	<b>66</b>
<b>53</b>	OPVs obtenidas.....	<b>66</b>
<b>54</b>	Simulador Solar.....	<b>67</b>
<b>55</b>	Espectros de UV-Vis de las muestras de ZnO a diferentes condiciones de molienda.....	<b>68</b>
<b>56</b>	Graficas de Tauc Plot para las muestras de ZnO.....	<b>70</b>
<b>57</b>	Espectros FTIR de las muestras de ZnO a diferentes condiciones de molienda.....	<b>71</b>
<b>58</b>	Difractogramas de las muestras de ZnO a diferentes condiciones de molienda.....	<b>73</b>
<b>59</b>	Picos superpuestos con a) índice de Miller (102) y b) índices de Miller (110), (103).....	<b>74</b>
<b>60</b>	Determinación de tamaño de cristal.....	<b>75</b>
<b>61</b>	Imágenes FESEM de las muestras de a) ZnO (2 horas, 5 bolas), b) ZnO (2 horas, 30 bolas) y c) ZnO (6.5 horas, 30 bolas).....	<b>77</b>
<b>62</b>	Micrografías de TEM de las nanopartículas de ZnO (6.5 horas, 30 bolas).	<b>78</b>
<b>63</b>	a) Espectro de Reflectancia Difusa y b) Gráfica Tauc usando la relación de Kubelka-Munk donde $F(R)$ es el coeficiente de absorción, $(F(R) hv)^{1/2}$ vs la energía del fotón ( $hv$ ), de la muestra de ZnO.....	<b>79</b>
<b>64</b>	Espectros UV-VIS de las muestras de $Fe_3O_4$ .....	<b>80</b>
<b>65</b>	Graficas Tauc; band gap indirecto de las muestras de $Fe_3O_4$ a) sin tratamiento térmico, tratadas térmicamente: b) 150 °C, c) 300 °C y d) 500 °C.....	<b>82</b>
<b>66</b>	a) Espectros FTIR de las muestras de $Fe_3O_4$ a diferentes tratamientos térmicos y b) espectro FTIR de la muestra de $Fe_3O_4$ (300 °C) entre un rango de longitud de onda de 800-518 $cm^{-1}$ .....	<b>83</b>
<b>67</b>	Difractogramas de las nanopartículas de óxido/oxihidróxido de hierro a) sin tratamiento térmico; y tratadas térmicamente a: b) 150 °C, c) 300 °C y d) 500 °C.....	<b>86</b>

<b>68</b>	Termogramas de las muestras de óxido/oxihidróxido de hierro con diferentes tratamientos térmicos.....	<b>88</b>
<b>69</b>	Imagen FESEM de las nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con tratamiento térmico a 300 °C.....	<b>90</b>
<b>70</b>	Análisis EDS de la muestra de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>91</b>
<b>71</b>	Imágenes TEM de las muestras de a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 150 °C, b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 300 °C y c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 500 °C.....	<b>91</b>
<b>72</b>	a) Estructura tipo “erizo” y b) nanobarras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>92</b>
<b>73</b>	Histogramas de las muestras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>93</b>
<b>74</b>	a) Espectro de Reflectancia Difusa y b) Gráfica Tauc usando la relación de Kubelka-Munk donde F(R) es el coeficiente de absorción, $(F(R) hv)^{1/2}$ vs la energía del fotón (hv), de la muestra de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>95</b>
<b>75</b>	Espectro UV-Vis de las nanopartículas núcleo-coraza de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico (550 °C).....	<b>96</b>
<b>76</b>	Espectros FTIR de las nanopartículas de a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sin tratamiento térmico y c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> con tratamiento térmico....	<b>98</b>
<b>77</b>	Difractogramas de las muestras de a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) ZnO, c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sin tratamiento térmico y d) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> con tratamiento térmico.....	<b>100</b>
<b>78</b>	Nanopartículas núcleo-coraza de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico (550 °C).....	<b>101</b>
<b>79</b>	Micrografías de FESEM por mapeo y EDS, de las nanopartículas núcleo-coraza Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> con tratamiento térmico; azul (Fe) y rojo (Zn).....	<b>103</b>
<b>80</b>	Micrografías de TEM de las nanopartículas núcleo-coraza de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>104</b>
<b>81</b>	Imágenes HRTEM en recuadros de las figuras 82a y 82b.....	<b>105</b>
<b>82</b>	a) Espectro de Reflectancia Difusa y b) Gráfica Tauc usando la relación de Kubelka-Munk donde F(R) es el coeficiente de absorción, $(F(R) hv)^{1/2}$ vs la energía del fotón (hv), de la muestra de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>106</b>
<b>83</b>	Espectros FTIR de las muestras de P3HT, ZnO y P3HT-ZnO.....	<b>107</b>
<b>84</b>	Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-ZnO 1%, c) P3HT-ZnO 2% y d) P3HT-ZnO 3%, obtenidos del centro de la película.....	<b>108</b>
<b>85</b>	Morfología AFM y rugosidad de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO, obtenidos del centro de la película.....	<b>109</b>

<b>86</b>	Espectros UV-vis de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.....	<b>111</b>
<b>87</b>	Gráficas Tauc; band gap directo de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO a diferente concentración de nanopartículas de ZnO.....	<b>112</b>
<b>88</b>	Gráficas de foto-respuesta de las películas no dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.....	<b>113</b>
<b>89</b>	Gráficas de fotorrespuesta de las películas dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.....	<b>114</b>
<b>90</b>	Termogramas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO..	<b>115</b>
<b>91</b>	Espectros de H <sup>1</sup> RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.....	<b>117</b>
<b>92</b>	Espectros de RMN H <sup>1</sup> del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO con configuración de diadas.....	<b>118</b>
<b>93</b>	Espectros de H <sup>1</sup> RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO, con configuración de triadas.....	<b>120</b>
<b>94</b>	Gráficas de Nyquist para las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.....	<b>122</b>
<b>95</b>	Caracterización por voltametría cíclica, de las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT-ZnO en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón y como RE Ag/AgNO <sub>3</sub> )..	<b>123</b>
<b>96</b>	Caracterización por voltametría cíclica del par Fc/Fc <sup>+</sup> . Empleando una solución de ferroceno en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón, como TE una barra de carbón vítreo y como RE Ag/AgNO <sub>3</sub> ).....	<b>124</b>
<b>97</b>	Posicionamiento energético (HOMO y LUMO) de la muestra de P3HT y nanocompuestos de P3HT-ZnO.....	<b>125</b>
<b>98</b>	Espectros FTIR de las muestras de P3HT, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>127</b>
<b>99</b>	Espectros FTIR de las muestras de P3HT y P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ampliación del pico a 819 cm <sup>-1</sup> .....	<b>128</b>
<b>100</b>	Espectros FTIR de las muestras de P3HT y P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , cálculo de la razón de intensidad.....	<b>128</b>
<b>101</b>	Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5 %, c) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1% y d) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2%, obtenidos del centro de la película.....	<b>130</b>
<b>102</b>	Rugosidad de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , obtenidos del centro de la película.....	<b>131</b>

<b>103</b>	Espectros UV-Vis de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>133</b>
<b>104</b>	Gráficas Tauc; band gap directo de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a diferente concentración de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>134</b>
<b>105</b>	Gráficas de foto-respuesta de las películas no dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>135</b>
<b>106</b>	Gráficas de fotorrespuesta de las películas dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>136</b>
<b>107</b>	Termogramas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>137</b>
<b>108</b>	Espectros de H <sup>1</sup> RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>139</b>
<b>109</b>	Espectros de RMN H <sup>1</sup> del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con configuración de diadas.....	<b>140</b>
<b>110</b>	Espectros de RMN H <sup>1</sup> de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , con configuración de triadas.....	<b>141</b>
<b>111</b>	Gráficas de Nyquist de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>143</b>
<b>112</b>	Caracterización por voltametría cíclica, de las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón y como RE Ag/AgNO <sub>3</sub> ).....	<b>144</b>
<b>113</b>	Caracterización por voltametría cíclica del par Fc/Fc <sup>+</sup> . Empleando una solución de ferroceno en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón, como TE una barra de carbón vítreo y como RE Ag/AgNO <sub>3</sub> ).....	<b>145</b>
<b>114</b>	Posicionamiento energético (HOMO y LUMO) de la muestra de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>146</b>
<b>115</b>	Espectros FTIR de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>148</b>
<b>116</b>	Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1 %, c) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2% y d) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3%, obtenidos del centro de la película.....	<b>149</b>
<b>117</b>	Rugosidades de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , obtenidos del centro de la película.....	<b>150</b>

<b>118</b>	Espectros UV-Vis de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>152</b>
<b>119</b>	Graficas Tauc; band gap directo de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a diferente concentración de nanopartículas núcleo-coraza de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>153</b>
<b>120</b>	Graficas de foto-respuesta de las películas no dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>154</b>
<b>121</b>	Gráficas de foto-respuesta de las películas dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>155</b>
<b>122</b>	Termogramas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : a) % Peso vs Temperatura y b) Derivada vs Temperatura.....	<b>156</b>
<b>123</b>	Espectros de H <sup>1</sup> RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>158</b>
<b>124</b>	Espectros de H <sup>1</sup> RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> con configuración de diadas.....	<b>159</b>
<b>125</b>	Espectros de RMN H <sup>1</sup> de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , con configuración de triadas.....	<b>160</b>
<b>126</b>	Gráficas de Nyquist para las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>162</b>
<b>127</b>	Caracterización por voltametría cíclica, de las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón y como RE Ag/AgNO <sub>3</sub> ).....	<b>163</b>
<b>128</b>	Caracterización por voltametría cíclica del par Fc/Fc <sup>+</sup> . Empleando una solución de ferroceno en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón, como TE una barra de carbón vítreo y como RE Ag/AgNO <sub>3</sub> ).....	<b>164</b>
<b>129</b>	Posicionamiento energético (HOMO y LUMO) de la muestra de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>165</b>
<b>130</b>	Gráfico de caja para las eficiencias en celdas de los nanocompuestos P3HT-ZnO y el P3HT.....	<b>169</b>
<b>131</b>	Curvas J-V de los OPVs fabricados con nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT.....	<b>170</b>
<b>132</b>	Diagramas de niveles de energía de los OPVs.....	<b>171</b>

<b>133</b>	Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-ZnO 1%, c) P3HT-ZnO 2% y d) P3HT-ZnO 3%, junto con el PC <sub>71</sub> BM.....	<b>172</b>
<b>134</b>	Rugosidad de las capas activas correspondientes a los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT, junto con el PC <sub>71</sub> BM.....	<b>173</b>
<b>135</b>	Gráfico de caja para las eficiencias en celdas de los nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y el P3HT.....	<b>176</b>
<b>136</b>	Curvas J-V de los OPVs fabricados con nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y P3HT.....	<b>177</b>
<b>137</b>	Diagramas de niveles de energía de los OPVs.....	<b>178</b>
<b>138</b>	Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%, c) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1% y d) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2%, junto con el PC <sub>71</sub> BM.....	<b>179</b>
<b>139</b>	Rugosidad de las capas activas correspondientes a los nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y P3HT, junto con el PC <sub>71</sub> BM.....	<b>180</b>
<b>140</b>	Gráfico de caja para las eficiencias en celdas de los nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y el P3HT.....	<b>183</b>
<b>141</b>	Curvas J-V de los OPVs fabricados con nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y P3HT.....	<b>184</b>
<b>142</b>	Diagramas de niveles de energía de los OPVs.....	<b>185</b>
<b>143</b>	Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1%, c) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2% y d) P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3%, junto con el PC <sub>71</sub> BM.....	<b>186</b>
<b>144</b>	Rugosidad de las capas activas correspondientes a los nanocompuestos P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y P3HT, junto con el PC <sub>71</sub> BM.....	<b>187</b>
<b>145</b>	Espesores de las muestras de a) PEDOT:PSS y b) PFN.....	<b>188</b>
<b>146</b>	Rugosidad de las capas de PEDOT:PSS y PFN.....	<b>189</b>
<b>147</b>	Gráfico de caja para las eficiencias en celdas del nanocompuesto en mezcla física (P3HT)/(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2%) y el P3HT.....	<b>191</b>

## INTRODUCCIÓN

El interés por desarrollar materiales nanocompuestos formados por polímeros orgánicos y nanopartículas inorgánicas ha ido en aumento en los últimos 15 años [1], su obtención trae consigo materiales con propiedades y aplicaciones interesantes. Este resultado no es más que el efecto sinérgico que surge de la interacción entre los distintos componentes que forman al material nanocompuesto [2,3].

Sin embargo, dichos nanocompuestos presentan ciertos problemas con las nanopartículas que los componen, ya que se produce cierta aglomeración debida a la fuerte tendencia que éstas presentan para reducir su energía superficial [4] y una cierta degradación de acuerdo con el medio en que son expuestas [5]. Por tanto, pueden llegar a provocar una rápida aglomeración junto con el polímero que las encapsula, y formar irregularidades cuando estos son depositados como película delgada. Además, con las nanopartículas al encontrarse aglomeradas no se logra un recubrimiento uniforme por parte del polímero sobre la superficie de las nanopartículas [6]. Para remediar esto diferentes grupos de investigación han comenzado a modificar la estructura de las nanopartículas para mejorar sus propiedades, combinándolas con otros materiales, ejemplo de ello son las denominadas nanopartículas núcleo@coraza.

Las nanopartículas núcleo@coraza están atrayendo cada vez mas la atención, ya que estas nanopartículas han surgido en el punto mas frágil entre la química de materiales y muchos otros campos como la electrónica, la biomédica, la farmacéutica, la óptica y la catálisis. Y es que este tipo de nanopartículas son materiales altamente funcionales con propiedades modificadas. Algunas de sus propiedades pueden ser modificadas cambiando solo la proporción del núcleo o la coraza. [7]

Por otro lado, es bien sabido que las propiedades físicas de los dispositivos pueden ser mejoradas mediante el empleo de nanocompuestos basados en polímeros conjugados y nanopartículas. Hasta la fecha, se han desarrollado varios dispositivos electrónicos orgánicos basados en materiales nanocompuestos, incluidos los diodos emisores de luz orgánicos, transistores orgánicos de película delgada, transistores orgánicos de efecto de campo y celdas solares. [8].

Las celdas solares más comunes son las fabricadas con materiales semiconductores inorgánicos como son el silicio, dichas celdas alcanzan eficiencias de conversión mayores al 20%, no obstante, su proceso de fabricación es muy especializado lo que genera altos costos y poca rentabilidad para determinadas aplicaciones [9], provocando su restricción masiva. Como una alternativa para reducir los costos de producción, aumentar su aplicación y tiempo de vida, se han desarrollado celdas solares a base de materiales orgánicos semiconductores. A esta nueva tecnología se le ha denominado tecnología fotovoltaica orgánica. Desde sus inicios en los años setenta con el descubrimiento de los polímeros conductores, los años noventa con el empleo de estos polímeros en la estructura activa de estas celdas y hasta nuestros días, la tecnología fotovoltaica orgánica ha madurado poco a poco. [10]

Por otro lado, también se ha estudiado la inclusión de nanopartículas, nanotubos o láminas de compuestos semiconductores inorgánicos como electrodos para mejorar el transporte eléctrico dentro de la capa activa de la celda solar orgánica [9]. De este modo estas nuevas celdas solares híbridas basadas en nanomateriales inorgánicos y polímeros conjugados han emergido como una prometedora tecnología de conversión de energía que promete mucho para un futuro próximo [11].

En este trabajo de tesis se han sintetizado nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de  $\text{ZnO}$ , para ser dispersadas dentro de un polímero semiconductor como lo es el poli(3-hexiltiofeno) regioregular (P3HT). Para la síntesis de los nanocompuestos se ha empleado el método in-situ con el objetivo de lograr una mayor incorporación e interacción de las nanopartículas en el P3HT.

Posteriormente a las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se les hizo crecer una coraza de  $\text{ZnO}$  dando lugar a una nanopartícula núcleo@coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con propiedades mejoradas que las que tendría cada nanopartícula por separado, dichas nanopartículas también fueron dispersadas en el P3HT, a través del método de síntesis in-situ del P3HT. Finalmente, los nanocompuestos obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente y se probaron en la capa activa de celdas solares orgánicas.

# CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

## 1.1. HISTORIA DEL ARTE

Nos movemos en nuestro ambiente diario sin ponernos a pensar acerca de los distintos materiales que usamos día con día. Muchos de estos materiales surgen de la combinación de dos o mas materiales de partida y se caracterizan por poseer alta rigidez y resistencia, combinadas con una baja densidad en comparación a otros materiales [12].

Los materiales compuestos como la madera, el concreto, la fibra de carbono y la fibra de vidrio, pueden encontrarse en la naturaleza o ser desarrollados por el hombre. Sus aplicaciones se centran en el mejoramiento de propiedades eléctricas, térmicas, tribológicas y en aplicaciones ambientales. Las primeras aplicaciones comerciales a gran escala comenzaron durante la segunda guerra mundial (1940-1950) con la introducción de compuestos de fibra de vidrio o carbón [13], hoy en día sus aplicaciones son a nivel industrial, desde el sector aeroespacial (fibra de vidrio, de carbón ó de boro) [14], automovilístico (plásticos con fibras naturales) [15], marino (fibra de carbono) [16], asi como en artículos deportivos (fibra de carbono y fibra vidrio) [17].

Por otro lado, sus aplicaciones también se han diversificado donde se han comenzado a reemplazar los materiales comunes por estos materiales, por ejemplo, en el caso del Boeing 787 en donde el 50% del avión está fabricado con materiales compuestos (aluminio 20%, titanio 15%, acero 10% y otros materiales 5%) [18].

Dependiendo de los tipos de materiales que formen al compuesto estos pueden clasificarse en compuestos de matriz cerámica, metálica y polimérica [19]. En estos últimos se centra esta tesis doctoral y más concretamente en la síntesis de nanocompuestos formados por una fase continua de carácter polimérico (P3HT) y una fase dispersa de partículas inorgánicas ( $ZnO$ ,  $Fe_3O_4$  y  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$ ).

Existen pocos reportes en la literatura sobre la obtención de nanopartículas núcleo@coraza del tipo  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$ , entre estos pocos se encuentra el reportado por Liu et al. [20] que sintetizaron nanoestructuras núcleo-coraza del tipo  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  usando el método hidrotermal, o el reportado Khan et al. [21] que sintetizaron nanoestructuras núcleo-coraza, pero del tipo

ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> usando el método de evaporación en solución. En ellos esta clase de nanoestructuras mostraron propiedades magnéticas, alta actividad fotocatalítica y un gran potencial para eliminar contaminantes orgánicos del agua.

Sin embargo, las nanopartículas de ZnO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a diferencia de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, han sido muy estudiadas y empleadas en la fabricación de nanocompuestos. Prueba de ello ha sido la fabricación de nanocompuestos tipo polímero/ZnO curables por UV, así como en el empleo de éste en diodos emisores de luz, recubrimientos transparentes de protección UV, dispositivos luminiscentes, celdas solares y dispositivos piezoeléctricos [22]. Mientras que los nanocompuestos formados con nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tipo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polímero han sido empleados en baterías, dispositivos fotovoltaicos y en posibles aplicaciones biomédicas [23].

En la última parte de la tesis se presentan los efectos que tienen estos nanocompuestos (P3HT-ZnO, P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) al ser incorporados en la capa activa de celdas solares orgánicas.

Particularmente ya se ha experimentado la incorporación de compuestos a base de P3HT con nanopartículas de ZnO en la capa activa de celdas solares, obteniendo una eficiencia del 2% para esta clase de dispositivos [24]. Mientras que para el caso de compuestos a base de P3HT con nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se encuentra el reportado por Zhang et al. [25], en donde obtuvieron una eficiencia arriba del 3%. Sin embargo, para el caso de compuestos de P3HT con nanopartículas núcleo@coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hasta la fecha no hay reportes sobre su uso en dispositivos fotovoltaicos. Solo existen algunos reportes sobre el uso de nanopartículas núcleo-coraza pero del tipo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO, dichas nanopartículas fueron incorporadas en la capa activa junto con el P3HT y el PCBM, obteniendo una eficiencia del 3.8% [26]

## 1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente existen diferentes problemas que los materiales compuestos presentan al momento de mezclar los componentes que los constituyen, tales como la agregación y degradación de nanopartículas, así como su pobre dispersión e interacción con el material que las encapsula. Dichos inconvenientes pueden afectar las aplicaciones que se les da a estos nuevos materiales.

Específicamente en nuestro caso los materiales nanocompuestos que sintetizamos fueron aplicados en la capa activa de celdas solares orgánicas, la cual se ha identificado como uno de los factores limitantes de la eficiencia de estos dispositivos.

Entre los principales problemas que pueden enfrentar nuestros nanocompuestos y que deben ser superados antes de ser incorporados en la capa activa de una celda solar orgánica, se encuentra la pobre dispersión y como consecuencia la baja interacción de las nanopartículas inorgánicas sobre las cadenas poliméricas, así como la aglomeración que estas presentan en el polímero que las encapsula.

Por otro lado, en la actualidad existe un gran interés tecnológico por crear materiales nanoestructurados con propiedades adecuadas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

### **1.3. JUSTIFICACIÓN**

La necesidad de materiales poliméricos con propiedades más versátiles actualmente conduce a un interés creciente en el desarrollo de nuevos compuestos poliméricos para diversas aplicaciones. En los últimos años [27], varios polímeros semiconductores se han mezclado con diferentes clases de nanopartículas, esto con el objetivo de ser aplicados en dispositivos optoelectrónicos. En relación a la aplicación en dispositivos fotovoltaicos, de esta clase de nanopartículas se encuentran: el  $\text{TiO}_2$  [28],  $\text{Cu}_2\text{O}$  [29] y  $\text{ZnO}$  [24]. Así como también se han empleado nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO$  dispersadas en P3HT, observando que la adición de nanopartículas núcleo-coraza hizo incrementar hasta un 25% el rendimiento del OPVs con respecto al OPV que no contenía nanopartículas, mientras que usando nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se observó un incremento solo del 14% [26].

Desde el trabajo de tesis de maestría sobre la síntesis in-situ del P3HT por método oxidativo en presencia de nanopartículas de  $\text{FeO}(\text{OH})$ , se observó un incremento (hasta en 1 orden de magnitud) en la eficiencia de las celdas solares híbridas al incorporar las nanopartículas de  $\text{FeO}(\text{OH})$  en P3HT. Una mayor eficiencia se obtuvo a una menor concentración de  $\text{FeO}(\text{OH})$ . También se observó una mejor interacción entre el P3HT y nanopartículas al emplear el método in-situ. Sin embargo, a pesar de observar un incremento en la

eficiencia de las celdas solares al emplear nanopartículas, las eficiencias obtenidas fueron bajas.

Se realizó un análisis detallado del porqué las eficiencias obtenidas fueron tan bajas, así como los factores que pudieron estar involucrados y que se puede implementar para mejorar dichas eficiencias. Se llegaron a varias conclusiones:

Para el P3HT.

- ✓ La regioregularidad del P3HT. El método oxidativo empleado produce un P3HT regioaleatorio lo que trae consigo una menor conductividad del material.

Para las nanopartículas de FeO(OH).

- ✓ Su naturaleza ferromagnética y su pobre dispersión en el P3HT, provocaron la aglomeración y poca distribución del FeO(OH) causando la interrupción de la nanoestructura y la no uniformidad de la película, limitando así los portadores de carga y por tanto un rendimiento de la celda solar híbrida bajo.
- ✓ Posiblemente la fase de FeO(OH) no era la más conveniente en aplicaciones fotovoltaicas.

Para la celda solar híbrida.

- ✓ Los depósitos de las capas de carbono (CP), Au y CdS, no fueron totalmente controlados, afectando así la eficiencia.
- ✓ La configuración de la celda solar fue la siguiente: ITO/CdS/P3HT-FeO(OH)/CP/Au, la cual quizás no fue la más conveniente para este tipo de nanocompuesto.

Basándonos en lo anterior, y para superar los problemas detectados en nuestros nanocompuestos, en este trabajo de investigación se propuso la síntesis in-situ del P3HT regioregular y la inclusión de nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  con la finalidad de incrementar la regioregularidad del P3HT, mejorar la interacción y dispersión de nanopartículas con cadenas poliméricas y evitar la aglomeración de nanopartículas haciendo uso de materiales nanoestructurados con estructura tipo núcleo@coraza.

Además se empleó una configuración distinta de celda solar: ITO/PEDOT:PSS/NANOCOMPUESTO:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM, y se modificó la fase

de óxido de hierro por la de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con la finalidad de obtener una mejor cristalinidad y absorción óptica, propiedades adecuadas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

#### 1.4. HIPÓTESIS

- ❖ Para las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

La formación de una coraza de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sobre la nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  prevendrá su aglomeración e incrementará su absorción óptica, mejorando así sus propiedades.

- ❖ Para los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

La introducción de nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en la matriz del P3HT, provocarán mejoras en el comportamiento fisicoquímico de los nanocompuestos que podría beneficiar el desempeño de dispositivos optoelectrónicos, tales como el dispositivo fotovoltaico.

#### 1.5. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar P3HT regioregular en presencia de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , caracterizar fisicoquímicamente y llevar a cabo su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

##### 1.5.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar nanocompuestos P3HT-RR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , P3HT-RR/ZnO y P3HT-RR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , variando la concentración de nanopartículas.
- ❖ Caracterizar fisicoquímicamente los materiales obtenidos.
- ❖ Fabricar y caracterizar los dispositivos fotovoltaicos a base de los materiales obtenidos.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS NANOESTRUCTURADOS

Desde que el hombre apareció sobre la faz de la tierra se vio obligado a luchar por su supervivencia, haciéndose valer por la única arma que tenía, su ingenio. Su búsqueda por mejorar sus condiciones de vida lo llevaron a utilizar diversos materiales, los cuales influyeron mucho en su supervivencia y evolución [30]. Gracias a grandes personalidades como Galileo Galilei e Isaac Newton, con su contribución en el desarrollo de la física, química, matemáticas, entre otras, trajo consigo la comprensión de las propiedades de la materia [31]. En el siglo XVIII y a principios del XIX los científicos de aquella época se preocupaban más por los movimientos macroscópicos de los cuerpos, así como de la astronomía y no fue sino hasta que John Dalton y Joseph Proust revivieron el concepto atómico de Demócrito [32]. Sus trabajos motivaron a otros grandes científicos a echar una mirada al átomo y sus partículas.

A lo largo del siglo XX ya se había logrado producir a escala industrial toda clase de materiales, sin que se preocupase por tener un preciso control de sus propiedades a escala nanométrica. En 1959 Richard Feynman (considerado el padre de la nanociencia), propuso por primera vez fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. [33] Trayendo consigo una revolución de nuevos materiales con nuevas estructuras de precisión atómica.

Hoy en día existe un gran interés tecnológico por crear materiales nanoestructurados con propiedades semiconductoras muy distintas de las que poseen sus hermanos mayores es decir aquellos materiales de gran escala como el oro o la plata, con un tamaño mayor a 100 nm. Este interés del ser humano por crear esta clase de materiales fue motivado inicialmente como un esfuerzo por comprender como evolucionan las propiedades estructurales y electrónicas a partir de la escala de la molécula hasta llegar a la gran escala. Por ejemplo, se ha observado que las nanopartículas de oro y plata presentan distintos colores dependiendo del tamaño y forma de cada nanopartícula, tabla 1.

Np, Oro (nm)		Np, Plata (nm)	
	Ø=25 Esfera Rojo		Ø=100 Esfera Amarillo
	Ø=50 Esfera Verde		Ø=40 Esfera Azul
	Ø=100 Esfera Naranja		Ø=100 Prisma Rojo
Oro en masa	Amarillo	Color plata	Plata en masa

Tabla 1. Propiedades de las nanoparticulas. Fuente [34].

Posteriormente surgió un interés más tecnológico al percatarse de las propiedades de estos materiales tan novedosos con propiedades físicas distintas y que pueden ser aplicadas a las distintas nuevas tecnologías emergentes.

Se sabe que cuando son sintetizados esta clase de estructuras con tamaño nanométrico suelen mostrar cambios muy apreciables en sus propiedades. Uno de los más importantes es su gran reactividad, es decir su gran superficie relativa (relación superficie/volumen), también empiezan a manifestar grandes cambios o comportamientos ópticos, mecánicos y eléctricos muy diferentes a las que presentaría la materia a gran escala.

Se han logrado sintetizar materiales que solo son propios de la nanoescala y que no tienen equivalentes macroscópicos, entre estos se encuentran las nanoestructuras de ZnO en forma de flor [35], las nanocadenas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cubiertas por capas de ZnS [36] o las nanoparticulas nucleo-coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reportadas en en este trabajo de tesis [37], entre otros. Otros nanomateriales se caracterizan por tener en su interior huecos o poros de forma controlada y de tamaño nanométrico, como por ejemplo las nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd en forma de nanocajas reportadas por Wang et al. [38] o las nanopartículas núcleo-coraza de tres capas de Au@Pd@Pt consistentes por un núcleo de Au@Pd bimetálico y una coraza de Pt nanoporosa [39], estos materiales son nanoporosos y son utilizados principalmente para almacenar moléculas, filtrar sustancias peligrosas, fabricar celdas de combustible, baterías o funcionar como catalizadores.

En conclusión, los semiconductores nanoestructurados nos pueden permitir modificar las propiedades de un material ya existente, mediante la incrustación

de estos en la matriz de un material macroscópico. Tomando de referencia lo planteando, este trabajo de investigación se desarrollará partiendo de un polímero conductor poli(3-hexiltiofeno) y utilizando semiconductores nanoestructurados como son las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de  $\text{ZnO}$ , así como las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , esto con el objetivo de modificar y mejorar las propiedades del poli(3-hexiltiofeno).

### 2.1.1. NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Las nanopartículas poseen propiedades muy interesantes que pueden ser utilizadas como una opción más para sustituir al silicio de las celdas solares inorgánicas. Esta clase de nanoestructuras pueden presentar diversas formas y usualmente están fabricadas de materiales semiconductores. En ellas los electrones se encuentran atrapados en las tres dimensiones, dando lugar a estructuras bien definidas de niveles de energía que dependen mucho de la forma y tamaño de la nanopartícula. [40, 41]

## ÓXIDO DE HIERRO

Uno de los materiales más abundantes sobre la corteza terrestre es el óxido de hierro. Tan solo por mencionar existen 16 fases de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos, denominados en conjunto como óxidos de hierro. Sus composiciones son de Fe con O y/o OH, en donde el Fe puede encontrarse como  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ . Las amplias propiedades físicas de estos óxidos de hierro han encontrado importantes aplicaciones que van desde la fabricación de dispositivos opto-electrónicos, detectores de gases, protectores contra la corrosión, pigmentos, medicina, remediación ambiental, entre otros. [42] Particularmente los hidróxidos y oxihidróxidos como la ferrihidrita, goethita, lepidocrocita están siendo evaluados para aplicaciones en la purificación de agua, en la eliminación de iones tóxicos [43]. A continuación, se listan las distintas fases de óxidos de hierro que existen [44]:

Óxidos:

- Óxido de hierro (II), Wustita ( $\text{FeO}$ ).
- Óxido de hierro (III, II), Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).
- Óxido de hierro (III), ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
  - Fase alfa, hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

- Fase beta, ( $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Fase gamma, maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- Fase épsilon, ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Hidróxidos:

- Hidróxido de hierro (II), (Fe(OH)<sub>2</sub>).
- Hidróxido de hierro (III), (Fe(OH)<sub>3</sub>), (bernalita).

Óxido/hidróxido:

- Goethita, ( $\alpha$ -FeO(OH)).
- Akaganeita, ( $\beta$ -FeO(OH)).
- Lepidocrocita, ( $\gamma$ -FeO(OH)).
- Feroxihita, ( $\zeta$ -FeO(OH)).
- Ferrihidrita, (Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>-4H<sub>2</sub>O) o 5Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.9H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- FeO(OH), de alta presión.
- Schwertmannita, (Idealmente Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO)<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O).

De entre los óxidos de hierro más comunes e importantes se encuentran la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [42]. La hematita se trata del óxido de hierro más común que se encuentra en la naturaleza debido a su alta estabilidad termodinámica. Mientras que la maghemita es un óxido de hierro similar a la hematita, en ella todos sus iones se encuentran en estado Fe<sup>3+</sup>. Por otro lado, la magnetita se trata de un material ferromagnético muy importante para la industria electroóptica, en la naturaleza la magnetita produce el comportamiento magnético de las rocas [42]. En la figura 1 se puede observar la estructura cristalina de dichas estructuras de hierro.

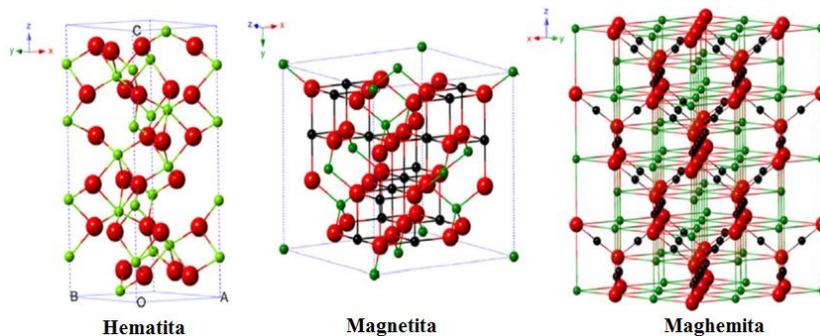


Figura 1. Estructuras cristalinas de la Hematita, Magnetita y Maghemita. Fuente [45].

En la actualidad la fase maghemita, magnetita y hematita han sido muy estudiadas y extensamente aplicadas en la industria como materiales magnéticos y colorantes rojos. En particular la magnetita es un interesante candidato para medios de grabación magnética o aplicaciones de válvula giratoria [46]. Como nanopartículas la magnetita se ha usado para aplicaciones biomédicas tales como biodetección, rastreo de células, ingeniería de tejidos, imágenes de resonancia magnética (MRI)/imágenes ópticas multimodales, administración dirigida de fármacos y tratamiento hipertérmico terapéutico del cáncer.

Como película la magnetita ha tenido una amplia aplicación en sistemas magneto-resistivos, magnetoópticos, sensores de efecto Hall, entre otros. Por otro lado, el uso de la magnetita como recubrimiento mediante electrodeposición, se ha utilizado para restaurar piezas desgastadas, recubrimientos duros y resistentes al desgaste, y como dispositivos de grabación electromagnéticos. [47]

El campo de aplicación de la magnetita como puede observarse es grande, y esto es debido en gran parte a sus propiedades fisicoquímicas sobresalientes, producto de la presencia de Fe (II) y Fe (III) en su estructura, presentando una gran área superficial [47]. Por otro lado, existen diferentes métodos para preparar la magnetita entre los cuales se encuentran el método de sol gel [48], deposición química de vapor [49], reacción sólida [50] y síntesis hidrotermal [51].

En este trabajo de investigación se sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) por el método de depósito de baño químico (DBQ). Una vez obtenidas las nanopartículas de óxido de hierro se les aplicó un tratamiento térmico (300 °C, 2 horas) esto con el objetivo de obtener un mayor ordenamiento molecular, mayor pureza, mayor cristalinidad, y mejorando así sus propiedades ópticas y eléctricas. Dichas nanopartículas fueron empleadas en una celda solar formando parte de un nanocompuesto junto con otro material de propiedades semiconductoras, y así poder formar una unión p-n, en donde el semiconductor tipo p sería un polímero semiconductor, mientras que el semiconductor tipo n serían las nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

## 2.1.2. NANOPARTÍCULAS DE ZnO

El mundo de las nanopartículas es muy amplio, el tipo de material que las constituye, su forma, su tamaño, son sólo algunas características que determinan sus propiedades. Además de las nanopartículas de óxido de hierro mencionadas anteriormente existe otra clase de nanopartículas con propiedades similares para ser utilizadas como materiales semiconductores para formar parte de la capa activa de las celdas solares. En este apartado se menciona a las denominadas nanopartículas de ZnO, que al igual que toda la investigación que conlleva la exploración y manipulación de la materia a nivel molecular, representan una piedra angular fundamental de la nanociencia y la nanotecnología debido a su aplicación en diversos campos de la tecnología.

### OXIDO DE ZINC

El ZnO es un compuesto inorgánico semiconductor de la familia II-VI de la tabla periódica y generalmente es un polvo blanco, utilizado como un aditivo en numerosos materiales y productos, desde plásticos, cerámicas, vidrio, lubricantes, pinturas, alimentos, baterías, etc. [52]. Este semiconductor además tiene propiedades favorables como son una buena transparencia, alta movilidad de electrones (hasta  $3000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) [53], un band gap amplio (3.37 eV) y piezoelectricidad [54]. Se trata de un material tecnológico clave y prometedor para la construcción de dispositivos funcionales.

Por otro lado, también existe un gran interés por las propiedades que presenta el ZnO a una menor escala, la escala nanométrica. Diferentes investigaciones se han centrado en las diversas nanoestructuras de ZnO, que van desde las llamadas nanocintas, nanoanillos, nanouñas, nanopeines, las cuales son sólo algunas estructuras, ya que probablemente el ZnO tenga la familia más rica de nanoestructuras entre todos los materiales [52]. Esta clase de nanoestructuras de ZnO han sido muy investigadas debido a su alta sensibilidad en su entorno químico y a su gran área superficial que influye fuertemente en los procesos electrónicos. Además, estas partículas de ZnO son particularmente interesantes para nosotros por sus aplicaciones en celdas solares para formar parte de su capa activa como un componente semiconductor tipo n (aceptor de electrones), ya que poseen propiedades semiconductoras similares al  $\text{TiO}_2$ , el cual es el óxido semiconductor más utilizado en aplicaciones fotovoltaicas. [55] Así mismo, su proceso de síntesis es barato y relativamente sencillo, haciéndolo una alternativa única e incluso más interesante que el  $\text{TiO}_2$ .

Muchas técnicas se han empleado para sintetizar nanopartículas de ZnO, las cuales incluyen desde las técnicas basadas en soluciones como lo son el proceso sol-gel [56], el método hidrotermal [57] y el método de microondas [58], también se han empleado técnicas en estado sólido como lo son la pirolisis por pulverización [59], condensación en fase gaseosa [60] y evaporación térmica [61]. Sin embargo, en este trabajo de tesis se empleará un método bien conocido por su eficacia en la obtención de materiales nanoparticulados, que es un método simple, barato y adecuado para la producción a gran escala de nanopartículas, nos referimos al método de molienda mecánica de alta energía (HEBM). Este método consiste en continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas de partida por parte de los cuerpos moledores o bolas, causando deformación, reabsorción y fragmentación en repetidas ocasiones y produciendo al final partículas de polvo de menor tamaño.

## **2.2. SEMICONDUCTORES INORGÁNICOS NANOCOMPUESTOS**

Mucho se ha mencionado hasta ahora sobre las grandes propiedades que presenta la materia en la nanoescala, y esto es debido en gran medida a su tamaño y forma, sin embargo, en los últimos años ha surgido un enorme interés por el estudio de una nueva clase de nanopartículas. Esta clase de nanopartículas presentan propiedades mejoradas y superiores a las nanopartículas tradicionales y son llamadas comúnmente como nanopartículas bimetalicas o materiales nanocompuestos [54]. Las nanopartículas nanocompuestas es decir aquellas formadas por dos o más materiales han atraído más la atención que aquellas formadas por sólo un material (nanopartículas tradicionales), debido principalmente a sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas, así como a su desempeño en procesos catalíticos o fotocatalíticos [62]. Esta clase de materiales tienen un cierto patrón de mezclado o secuencia química y arquitectura geométrica y poseen también funciones específicas [63], gracias principalmente a los efectos sinérgicos productos de la combinación de dos o más materiales. Generalmente las estructuras de esta clase de nanopartículas depende de la miscibilidad y distribución de cada material que compone dicha nanopartícula, dichas estructuras pueden ser de tipo núcleo-coraza, cúmulos segregados, aleación y de multicapas [63].

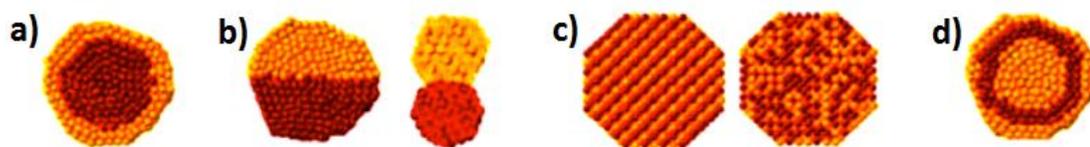


Figura 2. Representación esquemática de posibles formas de mezclado en nanopartículas: a) núcleo-coraza, b) cúmulos segregados, c) aleación y d) multicapas. Fuente [63].

Las nanopartículas con estructuras núcleo-coraza están compuestas por un núcleo de átomos de un material A y cubierto por una coraza de átomos de un material B. Mientras que en nanopartículas con estructura de cúmulos segregados, un cúmulo de átomos A comparten la interface con un cúmulo de átomos B. Por otra parte, las estructuras en forma de aleación los átomos de un material A pueden estar ordenados con los átomos de un material B o como soluciones sólidas. Por último, las nanopartículas con estructura de multicapas como su nombre lo indica están formadas por la sucesión de una capa de átomos A y otra capa de átomos B. En este trabajo de tesis se enfocó principalmente en las nanopartículas con estructura núcleo-coraza. [63]

### 2.2.1. NANOPARTÍCULAS NÚCLEO-CORAZA DE $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$

Generalmente las nanopartículas tradicionales se encuentran comúnmente expuestas a degradación química o aglomeración, esto de acuerdo con los entornos en los que estas serán utilizadas. Por lo que para evitar estos inconvenientes es necesario recubrir la superficie de dichas nanopartículas ya sea con una capa de un material orgánico o inorgánico. De esta manera con la formación de este revestimiento no sólo se evitarían estos inconvenientes, sino que además se agregarán nuevas propiedades a la nanopartícula ya sean propiedades ópticas, mejorando la capacidad catalítica o de absorción. [64]

Particularmente las estructuras de nanopartículas núcleo-coraza son muy interesantes para la comunidad científica debido a sus diversas aplicaciones en catálisis, plasmónica, recolección de energía, medio ambiente, suministro de medicamentos, terapia celular y tratamiento del cáncer [65].

Otras de las aplicaciones que nos interesa, son para formar parte de una celda solar en forma de película delgada o bien como compuesto con otro material con propiedades semiconductoras semejantes para formar una unión p-n, en

donde el semiconductor tipo p sería un polímero semiconductor y el tipo n serían las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Específicamente se espera que con la formación de una coraza de ZnO sobre nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se evite una mayor aglomeración de estas nanopartículas, además de un aumento en su rango de absorción. En la literatura, recientemente se han sintetizado nanopartículas con estructura núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$  con el objetivo de controlar el estado del espín de las especies portadoras de carga fotogeneradas y así lograr una mejor separación de cargas en los materiales electrónicos orgánicos [26].

Existen diferentes métodos para la generación de nanopartículas con estructura núcleo-coraza, dichos métodos involucran interacciones electrostáticas (entre las nanopartículas que conforman el núcleo y las nanopartículas que forman la capa o coraza) [66], también existe el método sol-gel [67], métodos de deposición-precipitación [68] y técnicas basadas en coordinación química [69]. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas con estructura núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  por método químico, haciendo uso de un proceso de bajo costo, libre de agentes tensioactivos y respetuoso con el medio ambiente. Además, una vez obtenidas las nanopartículas núcleo-coraza se les aplicó un tratamiento térmico (550 °C, 2 hrs), esto con el fin de obtener un mayor ordenamiento molecular y mayor cristalinidad, mejorando así sus propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas.

### **2.3. POLÍMEROS SEMICONDUCTORES**

Los polímeros son los más nuevos de los tres tipos básicos de materiales en la actualidad y al mismo tiempo los más antiguamente conocidos por el hombre. Los polímeros pueden ser de origen natural y sintético, y de los de origen sintético se encuentran los polímeros semiconductores. La mayoría de estos polímeros poseen las propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas y ópticas de un metal, mientras que al mismo tiempo conservan sus propiedades mecánicas como son su flexibilidad y gran procesabilidad, etc. propiedades comúnmente asociadas a un polímero convencional. [10]

En términos generales un polímero puede considerarse como una gran molécula orgánica con un peso molecular superior al de una molécula convencional, es decir hablamos de pesos moleculares que van desde los 10 000 gr/mol hasta más de 1 000 000 gr/mol, dicha molécula está formada por la suma o unión a través de enlaces covalentes por moléculas de bajo peso

molecular nombradas comúnmente como monómeros, al proceso de unión para formar un polímero es llamado polimerización. Esta enorme molécula forma cadenas con diferentes estructuras, algunas parecen fideos, otras tienen ramificaciones, y otras son como redes tridimensionales. [10]

Los polímeros se caracterizan por ser materiales eléctricamente aislantes y entre estos se encuentran la lana, la seda, la celulosa, el almidón, el nylon, poliestireno, polietileno, polipropileno, poliamidas, etc. Todos ellos se caracterizan como materiales eléctricamente aislantes, pero desde hace más de 40 años se han logrado sintetizar polímeros que son muy buenos conductores de la electricidad.

Estos polímeros fueron descubiertos por error en los años 70', por un estudiante del profesor H. Shirakawa en la Universidad de Tokio al experimentar con el poliacetileno, pocos años después el profesor Shirakawa junto con McDiarmid y Heeger publicaron dos artículos en los que se mostraba que la conductividad del poliacetileno podía aumentar mil millones de veces al doparlo con vapores de yodo [70]. El descubrimiento de los polímeros conductores les valió el premio nobel de química del año 2000 y fue el precursor de la síntesis de más de un centenar de polímeros capaces de conducir la corriente eléctrica.

La conductividad es una propiedad intrínseca que presenta cualquier material ya sea semiconductor o conductor, y esta depende en gran medida de la configuración electrónica y de la temperatura del material. Esta propiedad también se puede definir como una capacidad que presenta un medio o un espacio físico en permitir el paso de un flujo de electrones (y huecos en el caso de semiconductores tipo p) a través de él. Para el caso de la conductividad eléctrica que presentan los materiales aislantes y conductores, la diferencia entre ellos es muy grande, se puede mencionar materiales que son tan buenos aislantes como lo son los polímeros como es el caso del poliestireno que posee conductividades muy cercanas a los 0 S/cm, mientras que también se puede encontrar buenos conductores como lo son el oro o la plata con casi 1 000 000 S/cm. [10]

Con ayuda de la conductividad se puede realizar hacer una clasificación entre cualquier clase de material existente en la actualidad, clasificándolos en conductores, semiconductores y aislantes. En este trabajo de tesis se enfoca más en aquellos materiales que presentan propiedades semiconductoras, pero que en un futuro quizás no muy lejano se podrían clasificar en

conductores junto con los metales. Prueba de ello se encuentran algunos productos comerciales que son derivados de una forma muy pura del poliacetileno, un material considerado como semiconductor dentro de los polímeros semiconductores pero que puede llegar a presentar valores de conductividad de hasta 200 000 S/cm [71].

Con el descubrimiento de los polímeros semiconductores surgió un gran interés por explicar el mecanismo por el cual estos conducen la electricidad. En el año 2,000 Wessling propuso una explicación para la alta conductividad eléctrica que presentan estos polímeros semiconductores, en especial el poliacetileno. Dicha explicación se encontraba basada en la nanoescala, la cual implicaba partículas primarias con un núcleo metálico de  $\approx 8$  nm rodeada de una capa amorfa no conductora de 0.08 nm de grosor de la misma composición  $[C_2H_2]_n$ . En ellas el mecanismo de conductividad era puramente metálico dentro de cada partícula e implicaba un efecto túnel de los electrones activado térmicamente, que era el responsable del paso de la corriente eléctrica a través de la capa amorfa externa de una partícula a la siguiente. [72] Con este enfoque Wessling trató de explicar la alta conductividad de estos polímeros, sin embargo, hoy en día se sabe que en realidad el mecanismo de conducción de los polímeros semiconductores con respecto a la conductividad eléctrica es más próximo al de los materiales semiconductores que al de los metales, ya que estos presentan altos valores de conductividad eléctrica sólo en determinados estados de oxidación. Por analogía para identificar estos estados se le asignan al polímero los términos “dopado” y “no dopado”, a los procesos de oxidación y reducción, respectivamente. [10]

Los polímeros semiconductores o polímeros conjugados están formados por largas cadenas de átomos de carbono los cuales forman enlaces conjugados, es decir enlaces dobles C=C y enlaces simples C-C alternados. Típicamente estos polímeros forman microestructuras complejas, en las que hay dominios microcristalinos incrustados en una matriz amorfa. Para una matriz desordenada, el transporte de carga es limitado dando lugar a movilidades electrónicas relativamente bajas.

En la actualidad el polímero semiconductor más estudiado ha sido el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) del cual se han descrito movilidades electrónicas de  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , esta alta movilidad es debido al orden estructural de la película que este polímero forma inducido por las cadenas alquílicas laterales. En si la propiedad fundamental que tienen estos polímeros semiconductores es su sistema  $\pi$ - conjugado extendido por todo el esqueleto molecular,

consecuencia de la alternancia de los enlaces sencillos y dobles. Sin embargo, esta conjugación extendida no es suficiente como para que un polímero sea un material conductor, es decir el polímero necesita ser modificado mediante la inyección de transportadores de carga (electrones y huecos) proceso que se conoce comúnmente como dopado. [10] Dicho proceso es llevado a cabo empleando dopantes tipo p y n. Para inyectar estos transportadores de carga existen varios procesos tales como lo es la estimulación eléctrica, la fotoexcitación, el dopado eléctrico o reacciones redox. Siendo esta última la más usual.

En el dopado de un polímero supone la aparición de cargas eléctricas en la cadena principal de este, lo cual modifica las propiedades eléctricas del polímero y así mismo conlleva la introducción de especies iónicas de carga opuesta (contraiones). Estas cargas en la cadena del polímero pueden ser electrones libres o cargas positivas denominadas huecos. [73]

Los procesos de dopado son procesos que ocurren mediante reacciones muy rápidas y en muchas ocasiones reversibles, esto debido a que implican interacciones entre moléculas discretas y no reacciones en estado sólido en cristales inorgánicos. Por lo tanto, el grado de dopado es fácilmente controlado o modificable, lo cual aumenta su versatilidad. Así mismo al igual que en los semiconductores inorgánicos, en los polímeros semiconductores se pueden generar huecos y electrones mediante la absorción de radiación electromagnética generalmente en longitudes de onda en la región UV-visible, fenómeno que nos permite la fabricación de celdas fotovoltaicas y fotodiodos [73]. Además, gracias a la recombinación que existe entre el par electrón-hueco, se puede producir la emisión de fotones la cual puede ser aprovechada para la fabricación de diodos emisores de luz (LED). Caso contrario al ocurrido en celdas solares, ya que se requiere que no haya recombinación de electrones y huecos, haciendo el transporte de carga más eficiente. [73]

El proceso de dopado en polímeros semiconductores son en esencia reacciones redox, lo cual implica la adición o remoción de electrones  $\pi$ . Este proceso va acompañado de relajación de las cadenas poliméricas y produciendo subniveles dentro de la banda prohibida sin producir ruptura de los enlaces  $\sigma$  y con ello preservar la integridad de la cadena polimérica [74]. De manera general durante un proceso de oxidación se extrae un electrón de los enlaces dobles generando un catión-radical, al que se le llama comúnmente como polarón y al seguir oxidando arrancamos un segundo electrón con lo cual se forma un dicatión o también llamado bipolarón, este

bipolarón es muy estable y con carga positiva, la cual puede desplazarse por toda la cadena polimérica de un doble enlace a uno sencillo y de uno sencillo a uno doble sucesivamente y de esta manera se logra conducir la corriente eléctrica en el polímero. [75]

Para tener una mejor comprensión sobre el mecanismo por el cual estos polímeros semiconductores conducen la corriente eléctrica usualmente se utiliza la teoría de bandas y teoría de los orbitales moleculares. En realidad, la teoría de bandas sólo era aplicada a los metales o sólidos cristalinos, así que para poder aplicarla a los polímeros semiconductores se desarrolló una nueva teoría la cual vino como un aporte complementario de la física del estado sólido, la cual introdujo nuevos conceptos como son los solitones, polarones y bipolarones, que en conjunto con la teoría de bandas se pudo dar una explicación más clara a este mecanismo.

## **2.4. TEORÍA DE BANDAS**

### **2.4.1 TEORÍA DE BANDAS EN METALES Y SÓLIDOS CRISTALINOS.**

En cada átomo individual existen niveles de energía discretos los cuales pueden estar ocupados por electrones, dispuestos en niveles y subniveles. Los niveles son designados por números enteros (1, 2, 3...) y los subniveles por letras (s, p, d y f). Para cada uno de los subniveles existen 1, 3, 5 y 7 estados. Los electrones en la mayoría de los átomos llenan los estados de menor energía, con dos electrones de spin opuesto por cada estado, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Así la configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los electrones dentro de los estados permitidos [76].

Sin embargo, cuando se pasa a una escala macroscópica y ya no atómica pasa algo muy interesante. Considerando un cristal compuesto por  $N$  átomos, cuando los átomos se aproximan unos a otros, los electrones se perturban por los electrones y núcleo de los átomos vecinos. Esta influencia es tal que cada nivel de energía de cada átomo se divide o se desdobra en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos que forman lo que se le denomina una banda de energía de los electrones. En la figura 3 se puede observar un ejemplo del desdoblamiento de niveles de energía (de la capa 3s) cuando 2, 6 y  $n$  átomos de sodio se juntan.

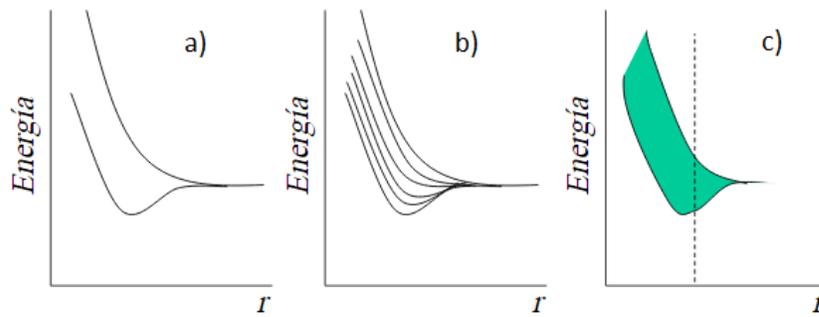


Figura 3. Niveles de energía de la capa 3s de a) 2 átomos, b) 6 átomos y c)  $n$  átomos, de sodio que se acercan. Fuente [77].

Como se puede observar detenidamente el grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica y este empieza con los niveles electrónicos más externos ya que estos son los primeros en ser perturbados por sus vecinos a medida que los átomos coalescen. Por ejemplo, analizando desde una perspectiva más general, el nivel 2s de un átomo contiene un nivel de energía y dos electrones. El nivel 2p contiene tres niveles de energía y un total de 6 electrones. Cuando se unen  $N$  átomos para producir un sólido cada nivel de energía se ensancha en una banda. En consecuencia, en un sólido la banda 2s contiene  $N$  niveles de energía y  $2N$  electrones, dos en cada nivel de energía. Cada uno de los niveles 2p contiene  $N$  niveles de energía y  $2N$  electrones. Dado que las tres bandas 2p se enciman entre sí, es posible describir una banda ancha única 2p que contenga  $3N$  niveles de energía y  $6N$  electrones [78]. En la figura 4 se muestra estos niveles de energía ensanchados.

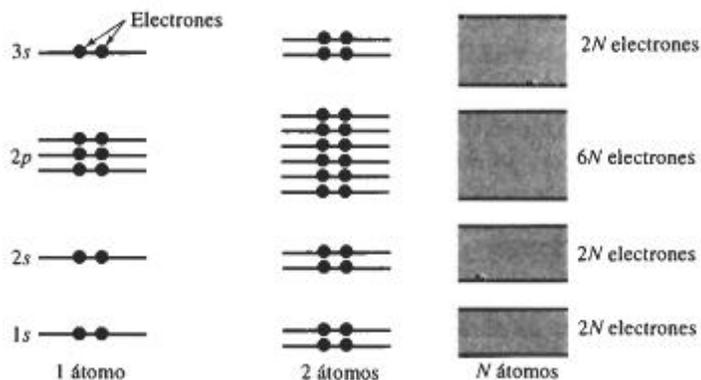


Figura 4. Niveles de energía ensanchados conforme se incrementa el número de electrones agrupados. Fuente [78]

En la actualidad existen diferentes clases de materiales que de acuerdo con las propiedades que presentan por el paso de una corriente eléctrica pueden ser clasificados en materiales conductores, semiconductores y aislantes. Las propiedades eléctricas que presentan estos materiales sólidos son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas, o sea de la distribución de las bandas electrónicas más exteriores y la manera como son llenadas por los electrones. En el estado sólido los átomos que lo forman se encuentran enlazados gracias a sus electrones de valencia, dichos electrones se encuentran en los orbitales externos es decir en el último nivel energético del átomo, estos electrones interactúan juntos con sus vecinos, también en ocasiones existen electrones libres, este tipo de electrones pueden moverse con gran facilidad ya que se han desligado de las órbitas de sus átomos, en realidad estos son los responsables de que haya o no haya flujo eléctrico.

De acuerdo con la teoría de bandas en conjunto con la mecánica cuántica, los orbitales atómicos externos que contienen a los electrones de valencia son desdoblados en orbitales de enlace y antienlace  $\sigma$  generando dos series de niveles de energía separados por una banda prohibida originada a partir de la indeterminación de la función de onda en esta zona. La banda prohibida es comúnmente llamada como gap, y su valor en energía es característico de cada material. Los dos niveles de energía que se encuentran en cada extremo de la banda prohibida son denominados banda de valencia y banda de conducción. La banda valencia es la que contiene los electrones de valencia y es la de menor energía generalmente también es denominado como HOMO, mientras que la banda de conducción como LUMO, esta banda a menudo se encuentra vacía y por lo tanto es de mayor energía [76]. En la figura 5 se puede observar la estructura de bandas de un material conductor, semiconductor y aislante.

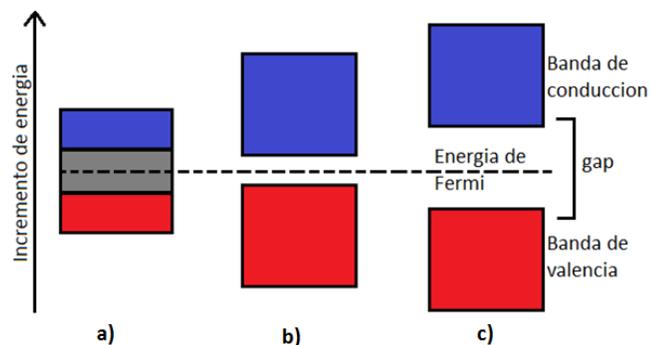


Figura 5. Estructura de bandas de un material: a) conductor, b) semiconductor y c) aislante. Fuente [19].

Cuando se aplica un campo eléctrico se ejerce una fuerza sobre los electrones libres, por lo que estos experimentan una aceleración en la dirección opuesta a la del campo eléctrico debido a su carga negativa. Al mismo tiempo se produce una corriente eléctrica con un valor constante casi en el mismo instante en que el campo eléctrico es aplicado. [76]

Sin embargo, no todos los electrones pueden ser acelerados en presencia de un campo eléctrico, lo son solo aquellos con energías mayores que la energía de Fermi. Esta clase de electrones son los que en realidad participan en el proceso de conducción, dichos electrones son también denominados como electrones libres. [76] Pero para que un electrón llegue a ser libre debe ser excitado o promovido hacia uno de los estados de energía vacíos y disponibles por encima de la energía de Fermi,  $E_f$ . Sobrepasando esta energía de Fermi el electrón será promovido hacia la banda de conducción solamente con el campo eléctrico proporcionado. El ancho de la banda prohibida juega un papel crucial para que un electrón sea promovido con menor o mayor facilidad hacia la banda de conducción. Por ejemplo, los materiales con un gap de energía más angosto, el electrón tendrá más posibilidad de pasar desde la banda de valencia a la banda de conducción que con un gap de energía más ancho.

De la figura 5 cuando se habla de un material conductor normalmente se trata de un metal, ésta clase de materiales tienen un gran número de electrones deslocalizados o libres, que no pertenecen a ningún átomo en particular [19]. La mayoría de las propiedades de un metal son atribuidas a estos electrones. Los metales conducen perfectamente el calor y la electricidad, una propiedad que es debida a su estructura de bandas. En ellos las bandas de valencia y de conducción se solapan formando una nube de electrones libres causado por la corriente al someter el material a un campo eléctrico. En realidad, estos materiales no tienen banda prohibida (gap) y se podría decir que ambas bandas, tanto de valencia como la de conducción se encuentran parcialmente llenas de electrones. Por lo que la corriente eléctrica puede llevarse a cabo de una forma más fácil y sin oponer gran resistencia.

Sin embargo, en un material aislante sucede todo lo contrario que en un conductor, en él, tanto la banda de valencia como la de conducción se encuentran muy alejadas entre sí. Y es por ello que la banda prohibida es muy grande, la banda de valencia se encuentra totalmente llena de electrones mientras que la banda de conducción completamente vacía. En consecuencia, se requiere mucha mayor energía para excitar un electrón a la banda de

conducción. La carencia de esta energía impide la libre movilidad de los electrones. [10]

Un material semiconductor en cambio presenta características y propiedades interesantes. Estos conducen la electricidad, pero no de la forma en como lo hace un material conductor, pero tampoco opone gran resistencia a como lo hace un material aislante. Su banda prohibida es mucho menor que el de un aislante, por lo tanto, la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia a la de conducción, es menor.

La mayor parte de las propiedades que presentan los semiconductores convencionales tales como el silicio, germanio, fósforo, boro y aluminio, entre otros, pueden describirse teniendo bandas de valencia y de conducción amplias, es decir pueden tratarse usando el marco de lo que los científicos de la materia condensada llaman "teoría de bandas rígidas". Sin embargo, una vez que fueron descubiertos los polímeros conductores, esta teoría no cuadraba del todo. Por lo que los científicos de la materia condensada aportaron nuevos conceptos a la teoría de bandas rígidas, tales conceptos son los denominados solitones, polarones y bipolarones. [10]

#### 2.4.2 TEORÍA DE BANDAS EN POLÍMEROS CONDUCTORES.

Para tener un mejor panorama acerca de la teoría de bandas en polímeros conductores, se expondrá el ejemplo del poliacetileno. El poliacetileno es el polímero conductor más simple de todos los polímeros conductores, esto desde un punto de vista de estructura.

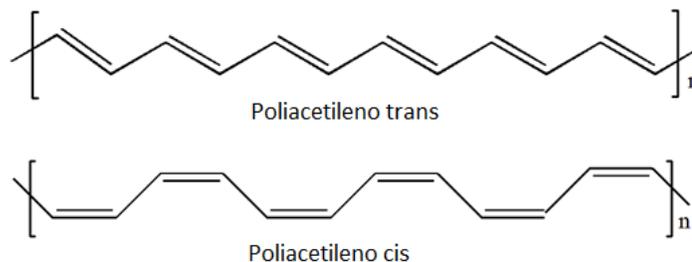


Figura 6. Estructuras cis-trans del Poliacetileno. Fuente [79].

La alternancia de enlaces simples y dobles por toda la cadena polimérica en la estructura del poliacetileno hace que los enlaces dobles conjugados se

comporten de una forma considerablemente diferentes que los enlaces simples. La teoría de orbitales moleculares predice que los electrones  $\pi$  se encuentran deslocalizados a lo largo de toda la cadena del poliacetileno ya que la deslocalización resulta en un nivel energético más bajo. Debido a estas deslocalizaciones la banda prohibida prácticamente desaparece para una cadena suficientemente larga. [10]

En pocas palabras y como ya se había comentado anteriormente, los polímeros conductores son semiconductores debido a que los electrones  $\pi$  se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica como una nube de electrones. Esta nube se presenta por el traslape de los orbitales  $p_z$ , teniendo así bandas  $\pi$ -enlazantes y  $\pi^*$ -antienlazantes, dando origen al orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) y al orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO), es decir banda de valencia y banda de conducción respectivamente. [79]

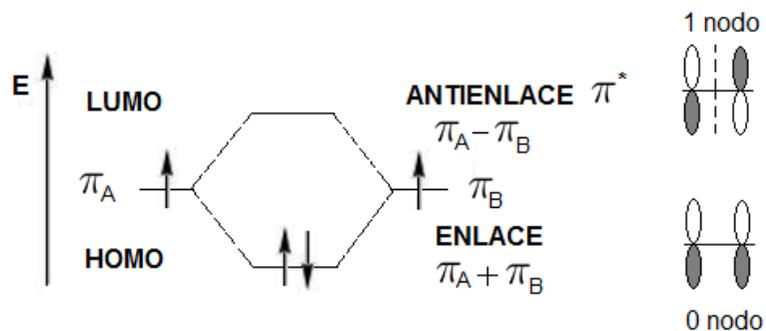


Figura 7. HOMO y LUMO. Fuente [79].

En la figura 8 se pueden observar algunas de las estructuras de los principales polímeros conductores, en las que se pueden observar la profusión de enlaces  $C=C$  y  $C-C$  alternados. Cada uno de estos polímeros tienen una gran cantidad de derivados en forma de copolímeros y/o por introducción de diversos sustituyentes en la cadena principal. Además, cada uno también puede formar nanocompuestos con otros polímeros u otros materiales.

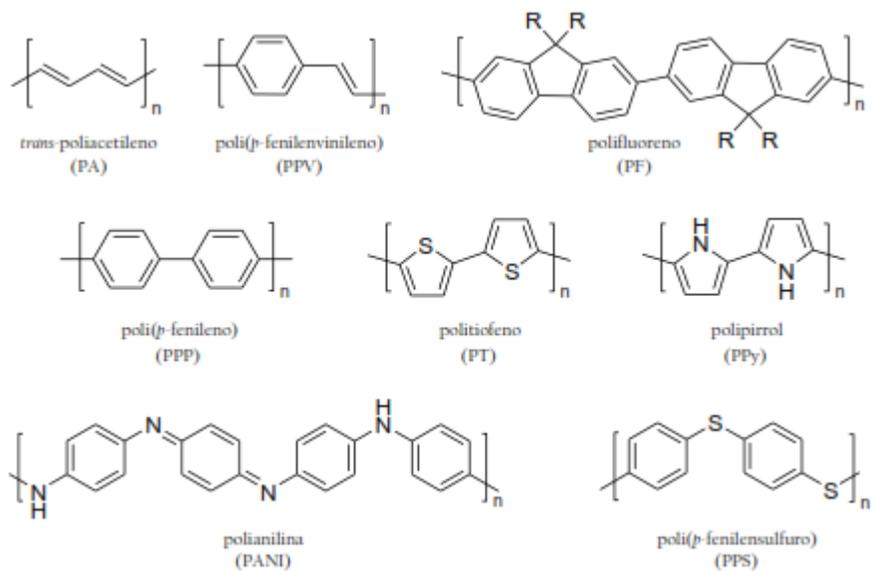


Figura 8. Estructuras de algunos de los principales polímeros conductores. Fuente [73].

Como se observa los polímeros conductores son especies orgánicas que poseen un sistema conjugado  $\pi$ , lo que los lleva a la habilidad de poder deslocalizar cargas eléctricas y electrones libres dentro de una banda. Sin embargo, estas deslocalizaciones también suelen generar defectos estructurales en la cadena polimérica. Para entender mejor esto se podría basar nuevamente en la estructura del poliacetileno, figura 6.

La forma *trans* del poliacetileno tiene un estado fundamental degenerado, que involucra la presencia de defectos estructurales en la cadena polimérica. Este defecto da aparición a un electrón desapareado entre las dos fases *trans* degeneradas de poliacetileno donde se da el cambio en el sentido de la alternancia de enlace, sin embargo, la carga total permanece cero. A este defecto se le llama solitón [79], véase figura 9. Este defecto genera un nuevo estado de energía que se localiza a la mitad de la banda prohibida. Un solitón es una partícula que está formada por un electrón rodeado por otras partículas llamadas fonones, aunque algunos investigadores lo han definido como una onda solitaria en forma de un pulso que es capaz de trasladarse sin cambio de forma y sin pérdidas de energía y que además es capaz de conservar su estructura después de un choque con su semejante, es decir, tiene un comportamiento de partícula.



Figura 9. Defecto solitón en límite de fase. Fuente [79].

Gracias a la presencia de estos solitones neutros, el poliacetileno trans presenta una conductividad intrínseca de casi  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$   $\text{Scm}^{-1}$ . Un solitón además de ser neutro como en el caso anterior, este también puede estar cargado positiva como negativamente. Generalmente los solitones cargados no tienen spin, mientras que los solitones neutros tienen spin, pero no carga [79]. En la figura 10 se puede observar los diferentes tipos de solitones junto con la formación de sus respectivos estados de energía a la mitad de la banda prohibida.

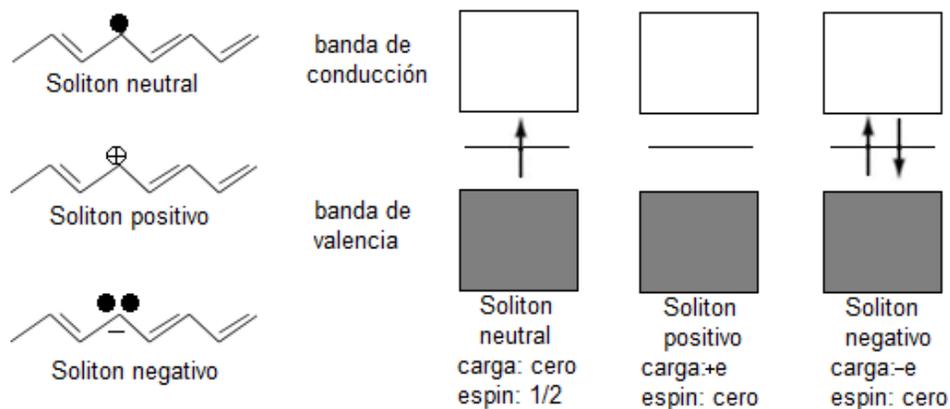


Figura 10. Los tres tipos de solitones y sus bandas de energía. Fuente [79].

Al oxidar se extrae un electrón de la banda de valencia ya sea por vía química o electroquímica. El solitón se carga positivamente y tiene un spin de cero. Similarmente al reducir añadimos un electrón, pero en este caso a la banda de conducción también por vía química o electroquímica. Lo que nos lleva a un estado cargado negativo y nuevamente de spin cero. La banda prohibida también se ve afectada debido a estos defectos estructurales, ya que al extraer o añadir electrones de las cadenas poliméricas por dopado se van formando estados a la mitad de la banda prohibida (gap). Esto debido a que el estado solitón provee al orbital molecular ocupado más alto, es decir a la banda de valencia (HOMO) por inyección de carga y el orbital molecular no ocupado más bajo, es decir a la banda de conducción (LUMO) por remoción de carga. [79] El defecto solitón que es formado también tiene la capacidad de desplazarse fácilmente a lo largo de la cadena polimérica. Por lo tanto, la conductividad del poliacetileno es de mayor orden de magnitud y puede compararse a la conductividad que presentan los metales. El poliacetileno tiene una configuración energéticamente preferida y esta es por solitones. Por lo que el

transporte por solitones puede usarse para explicar la gran conductividad eléctrica que este presenta.

Sin embargo, el dopado no sólo propicia la formación de solitones en la cadena polimérica, sino también a la formación de una segunda y tercera cuasi-partícula conocidas comúnmente como polarones y bipolarones. Estos polarones y bipolarones solamente se dan en polímeros conjugados que exhiban un estado base no degenerado, entre dichos polímeros se encuentran los politiofenos, polipirroles y polianilinas. Ya que estos presentan una estructura bencenoide o quinoide las cuales son de energías más altas.

El modelo del polarón y bipolarón pueden usarse para explicar la conductividad eléctrica de polímeros conjugados que exhiban un estado base no degenerado. Para entender mejor como se forman estas partículas se basará nuevamente en la estructura del poliacetileno. En primer lugar, se definirá los términos de polarón y bipolarón, estas al igual que los solitones pueden considerarse como partículas con cargas y masas mayores a las de un electrón aislado, esto debido a la interacción con los átomos vecinos de otras o de la misma molécula [80]. Estas partículas son el resultado de apareamientos entre solitones y son la clave por las que un polímero conjugado se convierte en un buen conductor de la electricidad, después del dopado. Al igual que los solitones, los polarones pueden tener cargas positivas y negativas, además de spin. Mientras que los bipolarones también pueden tener cargas positivas y negativas, pero no spin. [10]

Para poder hacer más conductor al poliacetileno se dopa ya sea por vía química o electroquímica. Esto al extraer o remover sólo un electrón del enlace doble de la cadena polimérica. Sin embargo, al seguir oxidando o reduciendo se va añadiendo o extrayendo un segundo electrón más a la cadena polimérica y van apareciendo más defectos a los que se le llama solitones. Dichos solitones pueden tener como se había mencionado anteriormente cargas y spines diferentes. Por lo cual estos pueden interactuar o aparearse entre sí. En 1985 Bredas y sus colaboradores reportaron que pueden suceder tres diferentes casos:

- 1.- Puede haber 2 solitones neutros en la cadena polimérica y estos tienden a recombinarse sin dejar deformación, es decir forman un enlace doble.
- 2.- Puede haber 2 solitones cargados en la cadena polimérica ya sea positiva o negativamente, y estos tienden a repelerse entre sí, generando 2 defectos cargados aislados.

3.- Puede haber 1 solitón neutro y 1 solitón cargado en la cadena polimérica los cuales pueden alcanzar una configuración de mínima energía por apareamiento. Y es aquí en donde aparece dicha partícula llamada polarón, debido a este apareamiento. Ya que dependiendo de las cargas que interactúan del solitón podemos obtener un polarón positivo o negativo, los cuales en el lenguaje de la química se conocen como radical catión o anión, respectivamente. Ahora con la aparición de este polarón nuestra banda prohibida se modifica, generando dos estados de energía simétricamente colocados con respecto a la energía de media brecha. [79]

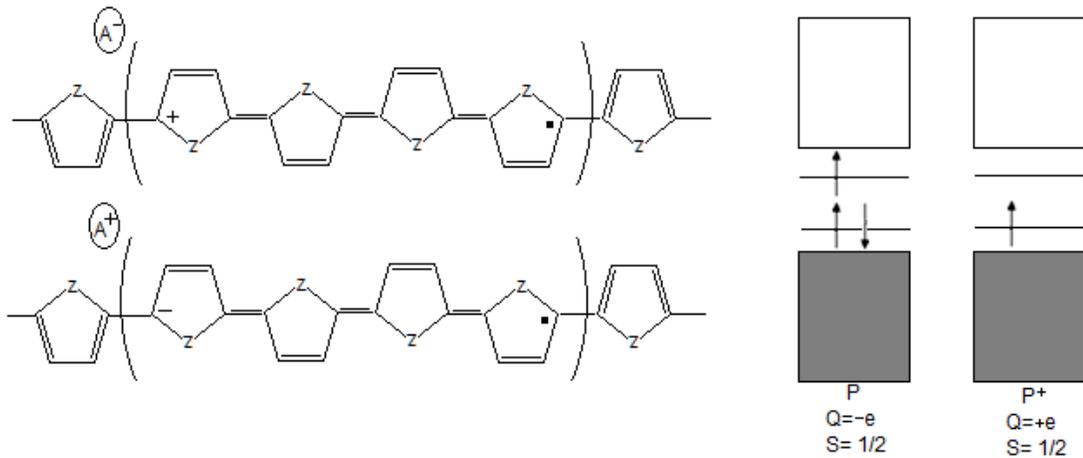


Figura 11. Tipos de polarones y sus bandas de energía en el politiofeno. Fuente [79].

Al igual que en lo sucedido con los solitones, al aumentar el nivel de dopado ya sea al remover o añadir otro electrón a la cadena polimérica, nos resulta en la generación de dos niveles polarón. Estos estados polarón pueden aparearse entre sí para formar excitaciones doblemente cargadas, las que son conocidas como bipolarones. Lo que en el lenguaje de la química se conocerían como radicales dicatión o dianión, dependiendo de las cargas que interactúan del polarón. La generación de este bipolarón produce la aparición de nuevos estados discretos en la banda prohibida, simétricamente colocados con respecto a la energía de media brecha. [79, 10]

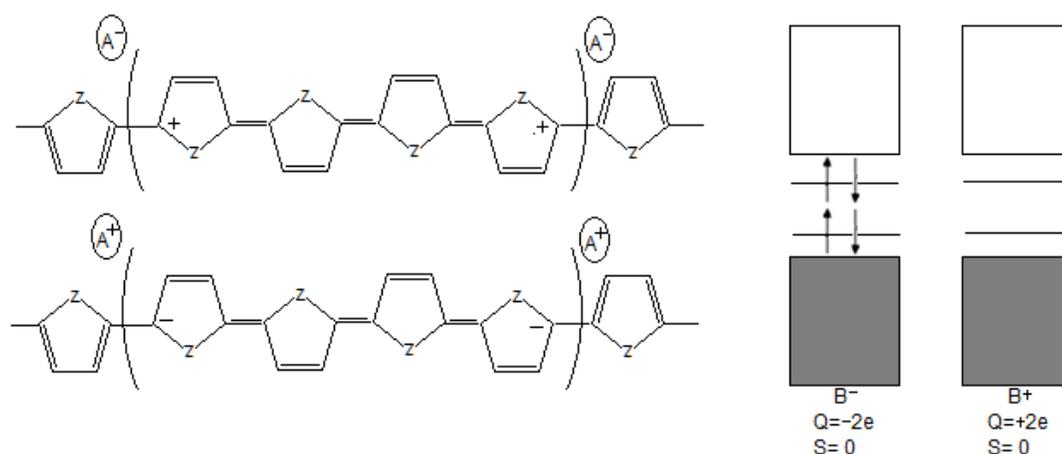


Figura 12. Tipos de bipolarones y sus bandas de energía en el poliofenol. Fuente [79].

Las figuras anteriores muestran la formación de polarones y bipolarones tanto positivos como negativos. Las formaciones de estas cargas implican distorsiones de las cadenas poliméricas y esto conlleva a obtener una estructura quinoide. Esta estructura hace que la conductividad eléctrica en este polímero lo haga mediante “saltos” de bipolarones. En realidad, todos los polímeros conjugados tanto con estructura degenerada como no degenerada conducen la corriente eléctrica mediante “saltos” de solitones, polarones o bipolarones. De acuerdo con estudios realizados se han reportado que estas partículas polarónicas y bipolarónicas pueden estar deslocalizadas sobre aproximadamente 5 unidades de anillos de la cadena polimérica. [79]

## 2.5. SÍNTESIS DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES

Un polímero semiconductor puede ser preparado por diferentes métodos de síntesis, entre los más comunes se encuentran la síntesis química, electroquímica y de radiación por microondas, aunque existen muchos otros métodos que están apenas en investigación. La primera síntesis química reportada en el mundo para obtener un polímero semiconductor fue llevada a cabo por Shirakawa en 1977. Obteniendo el polímero semiconductor, poliacetileno. [81]

Cada polímero semiconductor puede ser sintetizado a partir de su monómero apropiado o por precursores. Dependiendo del tipo de método empleado se

obtendrá un polímero semiconductor con propiedades características físicas y químicas distintas. Por ejemplo, se ha visto que en síntesis química se obtiene un mejor rendimiento y con una cinética bastante reproducible, además los equipos y materiales empleados en esta no son tan costosos, como los que involucrarían en otras síntesis. [82]

La síntesis electroquímica tiene algunas ventajas sobre la síntesis química, como por ejemplo este método permite controlar las cantidades de material polimerizado además de que el producto obtenido es relativamente limpio y de alta pureza. Sin embargo, en la síntesis electroquímica se obtiene un polímero en pequeñas cantidades y no como en el caso en síntesis química.

Otro de los métodos empleados en síntesis de polímeros semiconductores es por radiación de microondas. Este método tiene grandes ventajas a otros, ya que la introducción de energía por medio de ondas electromagnéticas con un alto grado de selectividad [83] hacen disminuir el tiempo de reacción enormemente en comparación con otros métodos, además se emplean menores cantidades de monómero, oxidante y solvente, evitando la formación de subproductos. Sin embargo, el equipo empleado es muy costoso y sólo se pueden manejar pequeñas cantidades de monómero, oxidante y solvente.

Dentro de todos los métodos empleados en síntesis de polímeros semiconductores, la síntesis por oxidación química es quizás el más empleado, ya que en si representa una polimerización de condensación típica empleando una disolución monomérica, añadiendo el oxidante adecuado cuyo potencial sea igual al potencial de oxidación del monómero, como por ejemplo el  $\text{Fe}^{3+}$  [84]. El oxidante también actúa como catalizador entrando en contacto físico con los reactivos y acelerando la reacción de polimerización. En algunas ocasiones empleando el catalizador y las condiciones adecuadas podemos obtener un polímero altamente regioregular. Existen varios métodos de polimerización química entre las que están la polimerización por pérdida del halógeno, polimerización por pérdida de mercurio, polimerización por el método de Sugimoto y polimerización por acoplamiento de Grignard. [81]

### **2.5.1. SÍNTESIS QUÍMICA DEL POLI(3-HEXILTIOFENO)**

El poli(3-hexiltiofeno) se trata de uno de los polímeros semiconductores ampliamente investigados y populares dentro de los polímeros conjugados, esto debido a su alta movilidad de portadores de carga y su alto coeficiente de

absorción óptica en el espectro visible [85]. Su uso extendido en dispositivos fotovoltaicos es debido a sus propiedades electrónicas y la facilidad que tiene para disolverse en solventes orgánicos.

El P3HT puede obtenerse en forma regioaleatoria y regioregular, véase figura 13a y 13b respectivamente, sin embargo, para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos es empleada en su forma regioregular. Dicha estructura genera menos ángulos de torsión en la cadena principal del polímero, proporcionando una vía para que los electrones  $\pi$  puedan viajar con una mayor facilidad [85].

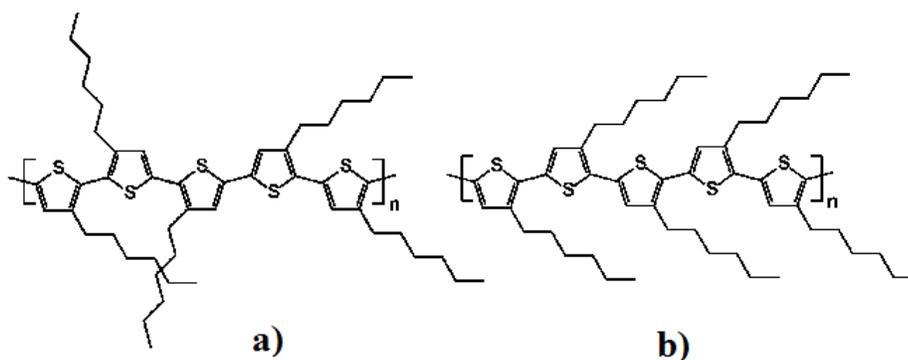


Figura 13. A) P3HT regioaleatorio y b) P3HT regioregular. Fuente [86].

Para obtener un P3HT regioregular se han empleado diferentes tipos de síntesis, pero el más comúnmente empleado ha sido el método por Metátesis de Grignard (GRIM) desarrollado por McCullough [87]. En este trabajo de tesis se empleó el método por Metátesis de Grignard (GRIM) reportado por Loewe et al. [88], y específicamente basado en el procedimiento implementado por F. Hernández-Guzmán et al. [85]. Este método consiste en partir del monómero 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno y hacerlo reaccionar con el Bromuro de Dodecil Magnesio en Dietil Eter (1 M), para así generar una mezcla de dos compuestos regioisomeros en una proporción de 80:20. Posteriormente se agrega el oxidante 1,3-Bis(difenilfosfino) dicloro níquel (II) y se precipita en metanol. La reacción es llevada a cabo en THF y en condiciones totalmente anhidras.

### 2.5.1.1. IMPORTANCIA DE LA REGIOREGULARIDAD DEL POLI(3-HEXILTIOFENO)

El uso extendido del P3HT en la electrónica orgánica se debe principalmente a su regioregularidad, tan solo el posicionamiento ordenado del sustituyente alquilo en la posición 3 del anillo del tiofeno le ha conferido una mejor

conductividad, mayor cristalinidad, mejores propiedades ópticas no lineales y mayores propiedades magnéticas que el P3HT regioaleatorio [85]. Un P3HT con una menor regioregularidad (regioaleatorio) conlleva a un mayor desorden en el posicionamiento del sustituyente alquilo en el anillo del tiofeno, lo cual disminuye la movilidad de los electrones  $\pi$  sobre la cadena principal del polímero, recordemos que la mayoría de los procesos que conducen a la formación de la fotocorriente en celdas solares orgánicas son realizados en la capa activa por lo que es muy importante tener un mejor transporte de electrones y huecos tanto en el material aceptor de electrones como en el donador de electrones [85], [89].

Además de las aplicaciones que tiene el P3HT regioregular en celdas solares orgánicas existen otras aplicaciones optoelectrónicas (ventanas inteligentes, fibras ópticas, sensores, etc.) en el que el grado de orden estructural del P3HT también es de suma importancia ya que es considerado como uno de los parámetros clave que rigen la fotofísica y el rendimiento óptimo del dispositivo.

#### **2.5.1.2. PROPIEDADES DEL POLI(3-HEXILTIOFENO).**

Posiblemente entre las distintas propiedades que presenta el P3HT, quizás la que más ha llamado la atención sea su conductividad. Y es que su conductividad depende de muchos factores, como son por ejemplo el porcentaje de dopado, la concentración de las cadenas del material, su estructura y su regioregularidad. Por ejemplo, se ha observado que una muestra de P3HT con un 80 % de regioregularidad presenta una conductividad de 6 S/cm. [90]

Además de su conductividad, su fácil solubilidad en solventes orgánicos, su estabilidad ambiental, su versatilidad sintética (fácil síntesis tanto por técnicas químicas como electroquímicas) y la fácil modificación de sus propiedades eléctricas y ópticas, le han permitido ser aplicado en varios dispositivos.

En este trabajo se ha sintetizado el P3HT regioregular por el método de Metátesis de Grignard, partiendo del monómero 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno, empleando el Bromuro de Dodecil Magnesio en Dietil Eter (1 M) y el oxidante 1,3-Bis(difenilfosfino) dicloro níquel (II), en atmósfera inerte y usando THF como medio de reacción [85].

La forma neutra y procesable del polímero se obtiene lavando con metanol y hexano empleando el sistema soxhlet. En la figura 14 se muestra la estructura química del P3HT y posteriormente en la figura 15 se representa su reacción de polimerización por el método de Metátesis de Grignard.

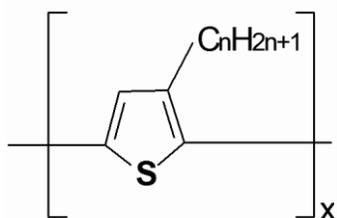


Figura 14. Estructura del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Fuente [91].

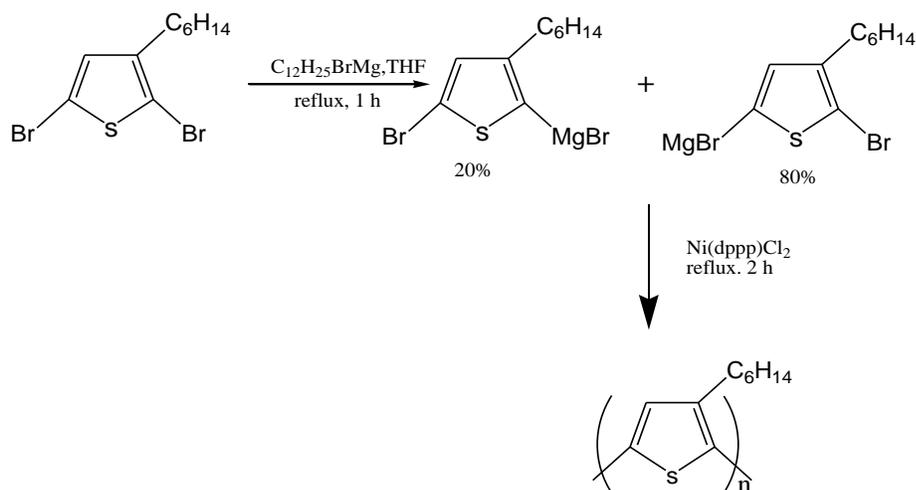


Figura 15. Reacción de polimerización del P3HT [85].

## 2.6. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Un material compuesto es aquel constituido por más de un componente, cuyas propiedades son superiores a las que tienen cada uno por separado [92]. Dicho material puede contener múltiples fases diferenciadas, no gaseosas, al menos una de las cuales forman la matriz del material o fase continua. Sin embargo, cuando la fase dispersa en el continuo presenta al menos una dimensión en escala nanométrica, estos materiales se les llama nanocompuestos [2].

La fase continua del material compuesto es llamada matriz, mientras que, a la fase dispersa se le llama refuerzo. Comúnmente la matriz es de naturaleza polimérica, metálica o cerámica y es la que ocupa un mayor volumen en el material compuesto. El refuerzo es el que es dispersado en la fase matriz y regularmente son fibras, partículas o láminas con una buena resistencia a la tracción muy superiores a la que posee la matriz [19].

Los materiales compuestos han existido desde siempre, un claro ejemplo son la madera, los huesos, los músculos, los tejidos, o aquellos materiales producto de la intervención del hombre como los aceros, el cemento y el poliestireno. Estas mezclas producen materiales muy útiles y con propiedades sorprendentes. Sin embargo, cuando se involucran materiales de refuerzo con estructuras nanométricas, el resultado en las propiedades de dichos materiales vuelve a cambiar. [19]

Las diminutas dimensiones que tiene el material de refuerzo condicionan una elevada superficie interfacial [93]. La nano-estructuración de la fase refuerzo incrementa el número de interacciones a nivel nanométrico dando lugar a materiales con propiedades diferentes a los que tienen los materiales compuestos convencionales.

Sin embargo, existen muchas dificultades para conseguir que el refuerzo (fase inorgánica) se disperse en la matriz (fase orgánica) hasta tamaños nanoscópicos, dada a la inherente incompatibilidad que hay entre estas fases. Para ello, existen varias estrategias que se han empleado por diferentes trabajos de investigación, para lograr la deseada dispersión hasta el nivel nanométrico [2]. En este trabajo de tesis se optó primeramente por la síntesis de las nanopartículas con estructura núcleo-coraza (para mejor dispersión), para posteriormente ser agregados a la fase polimérica durante su reacción de polimerización in-situ.

### **2.6.1. SÍNTESIS, PROPIEDADES Y SUS APLICACIONES**

Hasta este momento hemos definido los materiales compuestos y nanocompuestos, como materiales formados por más de un componente y la única diferencia es que en el segundo involucra partículas a escala nanométrica. La sencillez de estas definiciones esconde, sin embargo, la

complejidad de estos materiales, y lo es aún más para el caso de los nanocompuestos. Una buena parte del trabajo de esta tesis estará enfocada a los nanocompuestos por lo que es necesario conocer su síntesis, propiedades y aplicaciones.

Al igual que en los materiales compuestos, los nanocompuestos pueden clasificarse en tres categorías: nanocompuestos de matriz cerámica, nanocompuestos de matriz metálica y nanocompuestos de matriz polimérica [19]. Estos últimos son también conocidos como nanocompuestos poliméricos y pueden obtenerse por diferentes métodos. Para polímeros sólidos con nanopartículas sólidas frecuentemente son empleados los métodos [94]:

- ✓ Intercalación de solución.
- ✓ Intercalación de fusión.
- ✓ Fresado por laminación.

Mientras que para polímeros líquidos con nanopartículas sólidas son empleados los métodos [94]:

- ✓ Polimerización in-situ.
- ✓ Polimerización en emulsión.
- ✓ Mezcla de alto cizallamiento.

Este trabajo de tesis esta enfocado en la polimerización in-situ, para lo cual se emplea una solución de monómero de partida, en la cual se agregarán las nanopartículas sólidas previamente dispersadas por zonificación. Posteriormente sobre esa solución se iniciará la reacción de polimerización del monómero, dicha reacción estará bajo agitación magnética. Cabe indicar que al igual que en los demás métodos mencionados, en la polimerización in-situ el problema de la pobre dispersión de las nanopartículas en la matriz del polímero es un problema a tratar, y es que la naturaleza de las nanopartículas a aglomerarse durante el proceso de mezcla es siempre un inconveniente. Esta aglomeración es debido principalmente a la fuerte tendencia que las nanopartículas presentan para reducir su energía superficial [6]. Por tal motivo en este trabajo se optó por la zonificación y agitación magnética para tratar de disminuir dicho inconveniente.

Las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen no sólo de las propiedades de sus componentes individuales que los forman, sino también de su morfología y características interfaciales (interface) que presentan [95]. Por lo que la disposición de los constituyentes que forman al nanocompuesto determinan en sí el comportamiento del material [96]. Este comportamiento se ve ampliado en función del número de dimensiones que las nanopartículas

tengan en el intervalo de los nanómetros. Es decir, entre mayor se encuentren cerca las cadenas poliméricas con una superficie inorgánica mayormente aparecerán nuevas propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas que no estaban presentes en el polímero matriz. Por lo que una nanopartícula esférica la cual cuenta con las tres dimensiones en el intervalo de los nanómetros es más activa que un nanotubo el cual cuenta con dos dimensiones en la escala nanométrica, o una nanolámina la cual cuenta con una sola dimensión (considerando su espesor) en la escala nanométrica. [96]

En la actualidad los nanocompuestos poliméricos son fabricados comercialmente para una infinidad de aplicaciones, entre las que destacan artículos deportivos, componentes aeroespaciales, automóviles, etc. Además, la investigación en esta área es extremadamente amplia, abarcando área como la electrónica o la informática, el almacenamiento de datos, las comunicaciones, la salud y la medicina, la energía, el medio ambiente, el transporte, y las aplicaciones en defensa nacional [95], [97].

## **2.7. FLUORESCENCIA EN POLÍMEROS SEMICONDUCTORES**

Cuando la luz que incide en un material, en este caso un polímero semiconductor, solo ciertas longitudes de onda son absorbidas, esto de acuerdo con su estructura molecular, lo cual está íntimamente relacionado a su gap. Las moléculas con electrones en compuestos aromáticos usualmente absorben luz con longitudes de onda cerca del UV (150-400 nm) o en la zona del visible (400-750 nm). Una vez excitados los electrones vuelven a su estado de mínima energía perdiendo energía en ese transcurso en forma de calor y emitiendo una luz con menor energía que con la que fueron excitados.

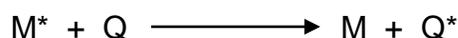
Los polímeros semiconductores se caracterizan por poseer una estructura conjugada de enlaces dobles y sencillos alternados, con transiciones de los electrones  $\pi$ - $\pi^*$ , algunos poseen grupos funcionales aromáticos. Se ha observado que la fluorescencia se presenta con mayor frecuencia en los compuestos en los que la transición de más baja energía es del tipo  $\pi$ - $\pi^*$ , es decir la eficacia cuántica es mayor para las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ . Así mismo, el cruce entre sistemas sencillo a triple es menos probable para estados excitados  $\pi$ ,  $\pi^*$  que para estados  $n$ ,  $\pi^*$  porque la diferencia en energía entre los estados sencillo y triple y el acoplamiento spin-orbital es menos probable, por lo tanto, es difícil que dichas moléculas presenten fosforescencia [98].

En resumen, la fluorescencia se presenta en compuestos que contienen grupos carbonilo, en estructuras alifáticas y alicíclicas o estructuras con dobles enlaces altamente conjugados, sin embargo, la cantidad de estos compuestos es pequeña comparada con el número de sistemas aromáticos. Por ejemplo, la mayoría de los hidrocarburos aromáticos no sustituidos son fluorescentes y aumenta en relación con la cantidad de anillos y con su grado de condensación. Sin embargo, los heterocíclicos sencillos como la piridina, el furano, el tiofeno y el pirrol, no son fluorescentes [98]. Todo esto parece sorprendente, ya que como se ha visto por ejemplo el monómero tiofeno no es fluorescente, pero el politiofeno y sus derivados como el P3HT, si lo son.

### 2.7.1. QUENCHING

El quenching es un fenómeno que disminuye la intensidad de la fluorescencia, debido a varios mecanismos que son llevados a cabo en el estado excitado de la molécula fluorescente, como son la transferencia de energía, la formación de complejos o por colisiones [99]. Puede haber dos tipos de quenching, el dinámico y el estático.

El quenching dinámico es llevado a cabo por colisiones entre moléculas, es decir entre la molécula fluorescente y la molécula quencher, y puede representarse como una transferencia de energía entre la especie excitada ( $M^*$ ) y una especie quencher (Q).



Cualquier molécula puede actuar como una molécula quencher, pero esta debe permanecer químicamente invariable, para que la disminución de la concentración del estado excitado y posteriormente de la emisión fluorescente, sea debida sólo a una única interacción entre la molécula emisora y la quencher [100].

Mientras que el quencher estático es la interacción entre la molécula fluorescente y la molécula quencher, solo que en este caso esta interacción forma un complejo, es decir una nueva entidad o compuesto, el cual no es fluorescente.



De los dos tipos de mecanismos que provocan el quenching descritos anteriormente, ambos son llevados a cabo por colisión. Sin embargo, existe otro proceso que ocurre en el estado excitado y que es muy común al emplear sistemas donadores y aceptores de electrones, como es nuestro caso al emplear un polímero donador y nanoestructuras fungiendo como aceptores de electrones, dicho proceso es denominado “Transferencia de energía por resonancia, RET”.

Este fenómeno es llevado a cabo a través de distancias más grandes que las distancias de colisión molecular. En este proceso se puede ver cuando el espectro de emisión de la molécula fluorescente se superpone con el espectro de absorción del aceptor (véase figura 16). Aquí hay algo que debe hacerse notar, y es que el aceptor no necesariamente es fluorescente. El donador y el aceptor están acoplados por una interacción dipolo-dipolo [99]. En la figura 16 se muestra los espectros del donador y el aceptor y los procesos que son llevados a cabo para producir este fenómeno.

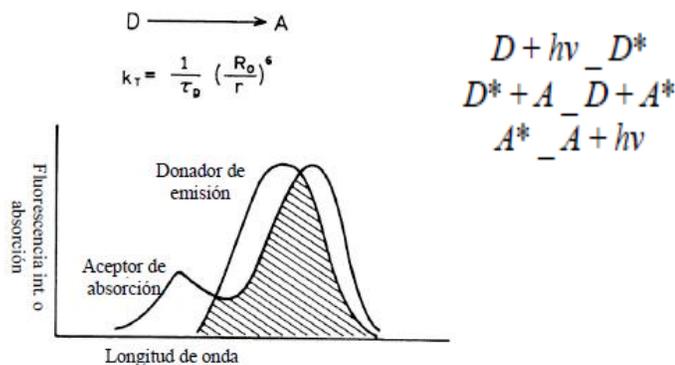


Figura 16. Superposición de los espectros y mecanismo de RET. Fuente [99].

Como se puede observar en el mecanismo de la figura 16, la molécula donadora D (fluorescente), absorbe radiación y va al estado excitado D\*. Posteriormente D\* y el aceptor A, interactúan y la energía de excitación es transferida al aceptor A. Esta molécula aceptora en su estado excitado al regresar a su estado fundamental, puede emitir su propia emisión fluorescente característica. Para que haya una transferencia de energía es necesario que la especie activa con el gap óptico más elevado sea excitada, además de que la transferencia de energía debe ser favorecida energéticamente y su velocidad debe ser elevada como para competir con el resto de los procesos de desactivación. Cuando el donador D y el aceptor A, tienen un gap de

energía en común la energía será transferida de ida y vuelta entre ellos hasta que uno la emita. Pero si el nivel vibracional más bajo del estado excitado del aceptor A se ubica por debajo que el estado de equilibrio del donador D, una vez que la energía se le ha transferido, ocurre una conversión interna rápidamente a su nivel vibracional más bajo. El grado de transferencia de energía está determinado por la distancia entre D y A, y el grado de superposición de los espectros. [101]

La transferencia de energía entre sistemas dadores y aceptores, ha sido muy estudiada por ser de gran importancia al constituir la base de la fotosíntesis y más aún para el desarrollo de nuevos materiales para la obtención de energía [102], como las celdas solares.

El objetivo de este trabajo de tesis, consiste en la síntesis del P3HT en el que se le incorporarán unidades aceptores de electrones (nanoestructuras) las cuales funcionarán como cadenas laterales adyacentes al polímero. Este tipo de sistemas de polímeros son conocidos como de “cable doble”, de esta manera las cargas fotogeneradas migrarán por el material de dos diferentes formas. Los huecos migrarán a través de procesos de difusión dentro de toda la cadena polimérica y los electrones migrarán mediante saltos entre las unidadesceptoras. [103]

### **2.7.2. PELÍCULAS DELGADAS**

Una vez definido lo que son los nanocompuestos poliméricos y el fenómeno de quenching, se puede entrar al mundo de las celdas solares orgánicas, sin embargo, es importante conocer antes la importancia que tienen los grosores de las películas que forman a la celda solar orgánica en sí.

Dentro de los diversos diseños que se han empleado para incrementar la eficiencia de las celdas solares orgánicas, está el de utilizar capas múltiples de materiales orgánicos. Cada una de estas capas tienen una función específica dentro del dispositivo, por ejemplo, una capa es para inyectar cargas eléctricas, otra que es portadora de cargas y otras que son emisoras de luz [104]. Entonces al incidir la luz en la celda solar lo hace a través del contacto transparente, y es parcialmente absorbida en la capa activa y el resto es reflejado al cátodo, ambos haces tanto el incidente y el reflejado se solapan dentro del dispositivo dando lugar a una interferencia [105].

Por lo que los grosores de todas estas capas tienen que optimizarse para que la interferencia del haz de luz sea constructiva en la capa activa. Normalmente el rendimiento óptimo de las celdas solares orgánicas sucede cuando el primer máximo de interferencia se sitúa en la capa activa y normalmente esto sucede empleando un grosor de entre 70 y 100 nm [105].

Por sentido común empleando un mayor grosor se generaría más carga por ejemplo empleando 200 nm, sin embargo, en la práctica al emplear películas más gruesas las pérdidas por recombinación empiezan a acentuarse debido a que el transporte de carga es bajo [105] y en celdas solares lo que se requiere es que no haya recombinación entre el par electrón-hueco que forman al excitón, es decir que no haya emisión, pero sí quenching. Las capas activas en celdas solares orgánicas regularmente son de menos de 100 nanómetros [104].

Para obtener películas delgadas del orden nanométrico, se han empleado diferentes técnicas, entre las más usadas se encuentran el recubrimiento giratorio (spin coating), recubrimiento por spray (spray coating), recubrimiento con navaja (doctor blading), impresión de pantalla (screen printing) e impresión inyectada (inkjet printing) [106]. Para dichos depósitos se requiere preparar soluciones poliméricas procesables, en solventes adecuados.

## **2.8. CELDAS SOLARES UNA ENERGÍA CONFIABLE**

Antes de entrar en detalle en el funcionamiento de una celda solar, es necesario definir primero lo que es un fotón. De acuerdo a la teoría cuántica la luz solar está formada por fotones que se pueden definir como partículas sin masa con una determinada cantidad de energía [107]. De esta manera cada rayo de luz está formado por una mezcla desigual de fotones de diferentes energías. Las diferentes energías de los fotones corresponden a las diferentes longitudes de onda que componen el espectro electromagnético solar, por ejemplo, el espectro visible se sitúa entre 1.6 y 3.1 eV, a partir de 3.1 eV se encuentra el ultravioleta (UV) y por debajo de 1.6 eV tenemos el infrarrojo (IR). [108]

Teniendo este enfoque, los rayos de luz serían una especie de “lluvia” de fotones, cada uno de ellos transportando una cantidad minúscula de energía, pero dado el considerable número de fotones que atraviesan cada segundo una determinada área, el resultado neto sería un transporte de energía

considerable [107]. No obstante, toda la energía que llega a la celda solar no puede ser aprovechada completamente, ya que como lo establecen las reglas de la mecánica cuántica la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula. Sin embargo, dados los pocos fotones que alcancen a ser aprovechados por la celda solar, su energía sigue siendo aceptable.

El proceso para producir electricidad a través de la conversión de fotones se conoce como efecto fotovoltaico, y el dispositivo empleado para este proceso es una celda solar. Se denomina celda solar orgánica (OPV) cuando los materiales que conforman la celda son de origen orgánico. Existe un proceso contrario al del efecto fotovoltaico, denominado electroluminiscencia. La electroluminiscencia es un proceso por el cual la electricidad es convertida en luz empleando materiales incandescentes, para el caso de materiales orgánicos el dispositivo basado en la electroluminiscencia es el OLED. [104]

### **2.8.1. PRINCIPIO DE OPERACIÓN**

Toda celda solar está fabricada con materiales “tipo” semiconductores, estos materiales poseen electrones débilmente ligados, ocupando una banda de energía denominada, banda de valencia. De esta manera cuando los fotones llegan a la celda solar con una energía por encima de un cierto valor a un electrón de la banda de valencia, el enlace se rompe y el electrón pasa a otra banda de energía, denominada banda de conducción. [109] Este fenómeno produce un excitón (que no es más que una pareja electrón-hueco fuertemente unida por atracción Coulombiana). Entonces el excitón se desplaza entre las moléculas orgánicas ocurriendo una disociación de este (separación de los electrones y huecos) y son los huecos y electrones “libres” que mediante un contacto selectivo migran a sus respectivos electrodos produciendo un voltaje y una corriente [104].

Para el caso de los OLEDs como se mencionó anteriormente el proceso es contrario al ocurrido en celdas solares, ya que en los OLEDs la electroluminiscencia se basa en la inyección de huecos y electrones libres, de los electrodos hacia la película orgánica. Estos se recombinan en la película para formar un excitón permitiendo la generación de luz. [104]

La estructura más simple de una OPV consiste en la capa activa dispuesta entre dos contactos (véase figura 17). El ánodo suele ser un conductor

transparente (como el óxido de estaño e indio, ITO) cubierto con una lámina de un conductor orgánico (PEDOT:PSS) que alisa la superficie y ayuda a la compatibilidad eléctrica entre el óxido y el semiconductor. El cátodo suele ser un metal como el aluminio. [105]

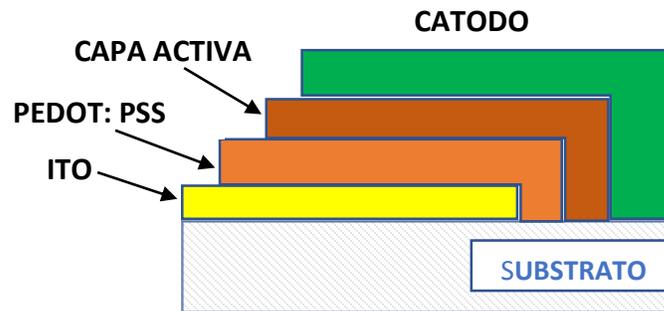


Figura 17. Estructura de una OPV. Fuente [105].

### 2.8.2. IMPORTANCIA DE LA CAPA ACTIVA EN LA EFICIENCIA DE UNA CELDA SOLAR

El corazón de una celda solar es en sí la capa activa, en ella se producen todos los fenómenos para poder producir el efecto fotovoltaico [102]. Como ya se mencionó anteriormente al iluminar un material semiconductor se forma un excitón, este no tiene ninguna utilidad si no se consigue separar los electrones y los huecos de manera que se agrupen en diferentes zonas para formar un campo eléctrico, de forma que el semiconductor se comporte como un generador eléctrico [108]. Si de alguna forma se consiguiera separar estas cargas y se mantiene constante la iluminación aparecería una diferencia de potencial. Para lograr esta separación de electrones y huecos, comúnmente se emplean uniones de semiconductores p y n. Por lo tanto, se necesitan dos semiconductores para que la celda solar funcione, uno tipo p (donante de electrones) y otro tipo n (aceptor de electrones). [105]

Por ejemplo, las celdas solares a base de silicio están construidas a partir de una oblea de material semiconductor que en este caso sería el silicio, de un espesor aproximado de entre 100 y 500  $\mu\text{m}$ , en la que se ha difundido boro (impureza trivalente, tipo p) y sobre la que se difunde una capa muy fina de 0.2 a 0.5  $\mu\text{m}$  de fósforo (impureza pentavalente, tipo n), para así obtener una unión p y n [108]. Para el caso de los OPVs comúnmente son empleados

polímeros semiconductores como tipo p, y un fullereno como tipo n. Sin embargo, también existen otras combinaciones, como por ejemplo el uso de dos polímeros, dos moléculas pequeñas, o incluso el uso de un material inorgánico junto con un polímero [105]. Por otro lado, también se están realizando importantes investigaciones en las celdas tipo Gratzel o las basadas en perovskitas.

En todas estas clases de celdas la colección de carga es un factor crucial que determina en si el voltaje de operación de la celda y con ello la eficiencia. Para ello se usan electrodos metálicos con baja y alta función de trabajo como cátodos y ánodos, respectivamente. La función de trabajo no es más que la energía luminosa necesaria para el desprendimiento de un electrón en un metal [104]. La función de trabajo de los electrodos debe además correlacionarse con los niveles energéticos, denominados LUMO y HOMO de los compuestos orgánicos empleados. Dichos niveles son análogos a las bandas de valencia y conducción en un semiconductor inorgánico. En la sección 2.9 se ofrecerá una introducción a los niveles LUMO y HOMO, además de las técnicas de caracterización que existen actualmente para obtenerlos. Otro factor importante que se tiene en cuenta es la movilidad de electrones y huecos, es decir la rapidez de carga eléctrica por unidad de campo eléctrico aplicado, ya que también influyen en el óptimo funcionamiento de los OPVs. [104]

## **2.9. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES**

Se ha demostrado que el voltaje de circuito abierto y por lo tanto la eficiencia de la celda solar aumenta con la diferencia de energía que existe entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del donador y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del aceptor [110].

El HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital u Orbital Molecular Ocupado más alto) se trata del último orbital molecular que se encuentra doblemente ocupado, e indica donde se encuentra el par de electrones que más fácilmente puede perder o ceder la molécula. Por otro lado, el LUMO (Lowes Unoccupied Molecular Orbital u Orbital Molecular desocupado más bajo), se trata del orbital de menos energía que se encuentra vacío, indicando el lugar donde más fácilmente la molécula aceptaría un par de electrones. [111]

Actualmente se pueden acceder fácilmente a estas posiciones de nivel de energía mediante técnicas electroquímicas, cálculos computacionales o mediciones espectroscópicas [112]. En este trabajo de tesis se emplearán las técnicas electroquímicas. Para llevar a cabo estas mediciones se suelen utilizar medidas de corriente como función del potencial. Por medio de estas mediciones se puede obtener una idea sobre la actividad fotoelectroquímica de un determinado material semiconductor, con respecto a la conversión de energía solar en energía eléctrica [113].

### **2.9.1. ORGÁNICOS. DETERMINACIÓN DE HOMO Y LUMO POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA E IMPEDANCIA**

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica ampliamente utilizada por diversos grupos de investigación que se especializan en OPVs, para obtener los niveles HOMO y LUMO. En esta medición una película semiconductor orgánica se polariza hasta la formación de una señal faradaica en la dirección anódica para acercarse a la posición del nivel de energía HOMO o en la dirección catódica para nivelarse a la posición del nivel de energía LUMO. [112]

La película semiconductor se trata del polímero, el cual se deposita por spin coating (en algunos casos la medición también puede llevarse a cabo con el polímero disuelto en el electrolito). Mientras que la celda electroquímica generalmente está compuesta por tres electrodos, que incluyen el electrodo de trabajo (la película semiconductor), un electrodo de referencia (por ejemplo, Ag/AgCl) y un contraelectrodo (por ejemplo, una malla de Pt o una barra de carbón). Como electrolito, el acetonitrilo o diclorometano en presencia de sales conductoras como el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) están bien establecidos. Se recomienda también el uso del ferroceno/ferrocenio como referencia externa para cada medición para hacer que los potenciales electroquímicos sean comparables. [114]

A partir del voltamperograma obtenido de la medición, se pueden obtener los potenciales de inicio tanto para la oxidación y reducción de las cadenas del polímero con el sistema conjugado  $\pi$  más largo [114]. Debido a que la oxidación correspondería a la eliminación de electrones del orbital molecular ocupado más alto HOMO y la reducción correspondería a la adición de electrones al orbital molecular desocupado más bajo LUMO, los potenciales

de oxidación y reducción estarían estrechamente relacionados en si con las energías HOMO y LUMO.

## CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fueron sintetizadas mediante el método de Deposición en Baño Químico (DBQ), en el laboratorio 6 de Semiconductores Inorgánicos de la Universidad de Sonora (UNISON), bajo la dirección de la Dra. Mérida Sotelo Lerma.

#### 3.1.1. PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS

1.- Limpieza de sustratos. Vidrios Corning de 2.5 cm x 7.5 cm fueron previamente lavados con agua y jabón, enjuagados con agua destilada y sumergidos en ella. Vease figura 18.



Figura 18. Vidrios Corning sumergidos en agua destilada.

2.- Preparación de las soluciones. Se preparó una solución de sulfato férrico amónico  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{NH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0.5 M para su uso como fuente de iones  $\text{Fe}^{3+}$  y una solución de urea al 0.1 M para su uso como fuente de iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , empleando agua destilada como solvente. Vease figura 19.



Figura 19. Soluciones de Sulfato Férrico Amónico y Urea.

3.- Deposición en Baño Químico (DBQ). Una vez preparadas las soluciones, en una probeta se añadieron 50 mL de la solución de urea y se agregaron a un vaso de precipitado. Posteriormente se adicionaron 50 mL de la solución de sulfato férrico amónico a la solución de urea, provocando así la formación de una solución precursora. Vease figura 20.



Figura 20. Solución precursora de Urea y Sulfato Férrico Amónico.

Finalmente se sumergieron los sustratos en la solución resultante y se colocó el vaso de precipitado en el baño químico a una temperatura de 70 °C durante un tiempo de reacción de 75 min. Vease figura 21.



Figura 21. Baño químico.

4.- Lavado de la película. Una vez terminado el tiempo de reacción, las películas se retiraron del medio de reacción y se lavarón con agua destilada. Vease figura 22.

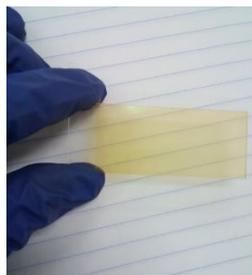


Figura 22. Películas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

5.- Sedimentación. Con el objetivo de recuperar los polvos obtenidos de la reacción, estos fueron puestos a sedimentación y con ayuda de una micropipeta fueron retirados poco a poco los residuos (iones sulfatos). Vease figura 23.



Figura 23. Sedimentación de los polvos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

6.- Centrifugación. Los polvos todavía en solución fueron introducidos en tubos de centrifugación y debido a la alta presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  y otros precursores sin reaccionar se prosiguió a realizar los lavados con agua destilada. A los tubos de centrifugación se les agregó agua destilada y se colocaron en ultrasonido, posteriormente se llevaron a centrifugación a 6000 rpm durante 10 min. La parte en suspensión fue eliminada y nuevamente fue agregada agua destilada. Este proceso fue llevado a cabo 5 veces hasta disminuir el pH a 7. Después del lavado con agua destilada, se prosiguió a realizar el lavado con alcohol isopropílico con el objetivo de eliminar el agua sobrante, esto se realizó 3 veces. Vease figura 24.



Figura 24. Lavado por centrifugación.

7.- Secado. Una vez terminado el proceso de lavado, los polvos obtenidos fueron añadidos a un vaso de precipitado y secados en una parrilla de calentamiento a una temperatura de 85 °C durante 20 min. Vease figura 25.

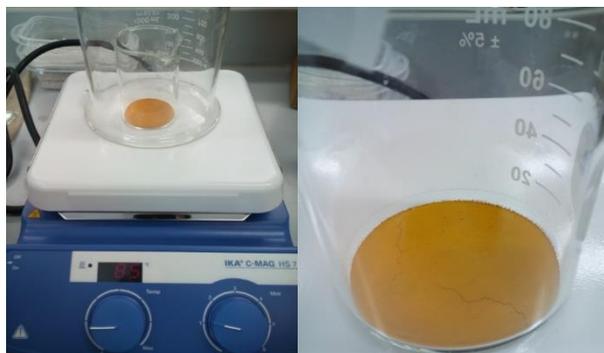


Figura 25. Secado de los polvos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

8.- Tratamiento térmico. Los polvos obtenidos se sometieron a tratamiento térmico, a diferentes temperaturas: 150 °C, 300 °C y 500 °C durante un tiempo de 2 h, 2 h y 1 h, respectivamente. Vease figura 26.



Figura 26. Tratamiento térmico de los polvos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 3.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO

Las nanopartículas de ZnO fueron obtenidas mediante el método de molienda mecánica de alta energía (HEBM) en el laboratorio de Síntesis de Cerámicos Avanzados del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp-UAEM), bajo la dirección del Dr. Mykola Kakazyey.

### 3.2.1. PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS

1.- Limpieza del recipiente y bolas. Las bolas y el recipiente de carburo de tungsteno fueron lavados y posteriormente pesados. Con ese parámetro se determinó la cantidad de ZnO. Vease figura 27.



Figura 27. Recipiente y bolas de carburo de tungsteno.

2.- Preparación de la muestra. El ZnO una vez pesado fue introducido en el recipiente junto con las bolas y posteriormente sellado e introducido en el molino planetario. Se emplearán diferentes condiciones de molienda:

- 400 rpm, 2 h y empleando 5 bolas. Relación 1/10 (ZnO/bolas).
- 400 rpm, 2 h y empleando 30 bolas. Relación 1/22 (ZnO/bolas).
- 400 rpm, 6.5 h y empleando 30 bolas. Relación 1/22 (ZnO/bolas).



Figura 28. Pesaje y molienda del ZnO.

3.- Obtención de las nanopartículas de ZnO. Una vez terminado el tiempo de molienda, el polvo obtenido fue recuperado y pesado, obteniendo muestras de nanopartículas de ZnO con diferentes tonalidades. Esta diferencia en colores es debido principalmente al tamaño de partícula que se obtuvo del ZnO en cada muestra. Vease figura 29.



Figura 29. Muestras de nanopartículas de ZnO.

### 3.3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS NÚCLEO-CORAZA DE $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  fueron sintetizadas por método químico en el laboratorio de Síntesis de Polímeros del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp-UAEM), bajo la dirección de la Dra. María Elena Nicho Díaz.

#### 3.3.1. PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS

1.- Dispersión de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (recocidas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ). 20 mL de solución de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en agua desionizada (8 mg/mL) se agregaron a 130 mL de agua desionizada y se dispersaron en el ultrasonido. Vease figura 30.



Figura 30. Dispersión de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

2.- Depósito de la capa de ZnO. Posteriormente se vertieron 50 mL de una concentración al 0.02 M de acetato de zinc  $Zn(Ac)_2$  a la mezcla anterior, a una velocidad de agitación de 500 rpm. Vease figura 31.

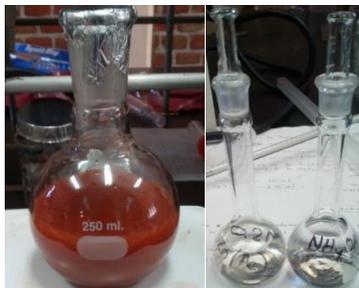


Figura 31. Depósito de la capa de ZnO.

3.- Precipitación. Después se añadió una solución de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) al 5%, esto cuando la temperatura de reacción se elevó a 50 °C y se dejó precipitar durante 1 hora. Vease figura 32.



Figura 32. Precipitación.

4.- Centrifugación. La solución resultante se sometió a centrifugación a 9000 rpm por 10 min. Vease figura 33.



Figura 33. Centrifugación de la solución.

5.- Tratamiento térmico. Al final los precipitados fueron recocidos a 550 ° C por 2 horas en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Vease figura 34.



Figura 34. Tratamiento térmico del precipitado.

### 3.4. SÍNTESIS DEL P3HT REGIOREGULAR

El P3HT regioregular fue obtenido por el método de Metátesis de Grignard (GRIM) en el laboratorio de Síntesis de Polímeros del CIICAp-UAEM, bajo la dirección de la Dra. María Elena Nicho Díaz. El monómero de partida 2,5-dibromo-3-hexiltiofeno fue adquirido comercialmente de Aldrich, sin embargo, para asegurarnos de tener una alta pureza, fue destilado en el equipo Kuhel Rou a una temperatura de 166 °C y una presión de 3 mmHg. Vease figura 35.



Figura 35. Destilación del monómero.

#### 3.4.1. SÍNTESIS POR METÁTESIS DE GRIGNARD

1.- *Mezcla 1.* A 1.5 mL de monómero (2,5-dibromo-3-hexiltiofeno) se le agregarón 32 mL de THF seco y se puso en agitación por 5 min.

Posteriormente se le agregarón 5.6 mL de una solución de bromuro de dodecilmagnesio 1.0 M en dietil éter. Y se colocó a reflujo por 1 hora. Vease figura 36.



Figura 36. Reflujo de la mezcla 1.

2.- *Mezcla 2.* A 0.03 g de catalizador (1,3-Bis(difenilfosfino)dicloroniquel (III)) se le agregaron 3 mL de THF seco. Y se puso en agitación durante 5 min. Vease figura 37.



Figura 37. Pesaje del catalizador.

3.- *Polimerización.* Al finalizar la hora de reflujo de la mezcla 1, se le agregó la mezcla 2 y se colocó nuevamente a reflujo durante 2 horas. Vease figura 38.



Figura 38. Reacción de polimerización.

4.- Precipitación. Posteriormente la mezcla se precipitó en metanol y se filtró. Vease figura 39.



Figura 39. Polímero precipitado.

5.- Centrifugación. El precipitado fue sometido a lavado por centrifugación con metanol y hexano, a 8000 rpm por 10 min. Vease figura 40.



Figura 40. Lavado por centrifugación.

6.- Secado. Al final el producto obtenido fue secado en la estufa a 60 °C. Obteniendo un rendimiento del 41.04 %.

### **3.5. SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, P3HT-ZnO y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

La síntesis de los compuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, P3HT-ZnO y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fue realizada por el método GRIM en el laboratorio de Síntesis de Polímeros del CIICAp-UAEM, bajo la dirección de la Dra. María Elena Nicho Díaz.

#### **3.5.1. PREPARACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS**

Para el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se emplearon concentraciones de monómero:nanopartículas, con una relación en peso de 1:0.01 (1% wt, 22.81 mg), 1:0.02 (2% wt, 45.63 mg) y 1:0.03 (3% wt, 68.44 mg). Para el caso de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se realizó una modificación a la concentración de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, debido a que se observó una considerable disminución en el rendimiento de reacción al ir incrementado la concentración de Nps, a una concentración del 2% de Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> solo se logró un rendimiento del 7.82%. Esto debido probablemente a que presentan una mayor actividad durante la reacción de polimerización del P3HT, lo que dificulta mayormente el crecimiento de las cadenas P3HT. Formando así mayormente cadenas poliméricas más pequeños al incrementar la concentración de de Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este mismo fenómeno se presentó con las nanopartículas de ZnO y de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, aunque en menor medida ya que se requirió de una mayor concentración de las nanopartículas para tal fenómeno. Por tanto, las razones monómero:nanopartículas preparadas para el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fueron; 1:0.005 (0.5% wt, 11.40 mg), 1:0.01 (1% wt, 22.81 mg) y 1:0.02 (2% wt, 45.63 mg).

Las nanopartículas empleadas para la síntesis de los nanocompuestos fueron las siguientes:

- Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (recocidas a 300 ° C).
- Nanopartículas de ZnO (molidas a 400 rpm, 6.5 horas y empleando 30 bolas).

- Nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (recocidas a  $550^\circ\text{C}$ ).

1.- Antes de llevar a cabo la síntesis de los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , P3HT-ZnO y P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Las nanopartículas se metieron a una estufa con vacío por 2 horas a  $80^\circ\text{C}$ , con el objetivo de remover cualquier rastro de humedad que puedan tener. En la figura 41 se muestra las Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , las Nps de ZnO y las Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .



Figura 41. Nps de a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b) ZnO y c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

2.- Posteriormente fueron pesadas de acuerdo con las cantidades anteriormente indicadas.

3.- En un matraz bola de 25 mL, las Nps fueron depositadas e introducidas a la cámara de guantes. Dentro de la cámara de guantes fue sellado el matraz con ayuda de un tapón septum y se llevaron a sonicación para ser dispersadas.

4.- Una vez dispersas las Nps, se agregaron 5 mL de THF seco, posteriormente fueron sometidas nuevamente a ultrasonido de manera que quedarán totalmente dispersas en la solución. Vease figura 42.

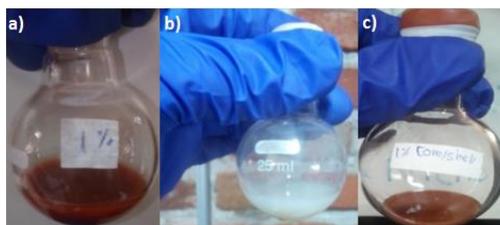


Figura 42. Nps de a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b) ZnO y c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , en solución.

### 3.5.2. SÍNTESIS IN-SITU POR METÁTESIS DE GRIGNARD

Las síntesis de los compuestos fueron llevadas a cabo mediante el proceso anteriormente descrito para la síntesis del P3HT regioregular, con la excepción que en este caso las Nps son añadidas durante la reacción de polimerización.

1.- Mezcla 1. Ver Sección 3.4.1

2.- Mezcla 2. Ver Sección 3.4.1

3.- Polimerización. Antes de ser añadida la disolución de la mezcla 2 a la mezcla 1, es añadida la solución de Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a la mezcla 1 y posteriormente la mezcla 2.

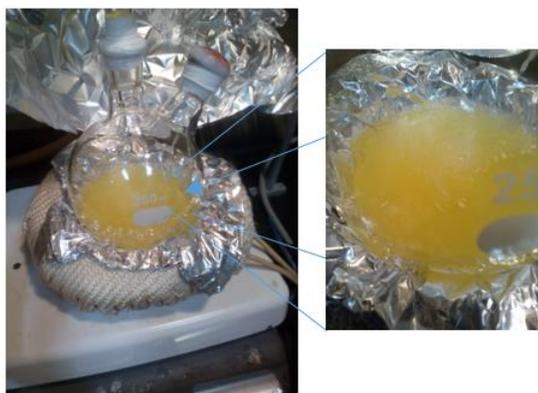


Figura 43. Solución de Nps añadidas al medio de reacción.

4.- Precipitación. Ver Sección 3.4.1

5.- Centrifugación. Ver Sección 3.4.1

6.- Secado. Ver Sección 3.4.1

7.- Cantidades obtenidas. En la tabla 2 se muestra las cantidades obtenidas de las síntesis para las muestras de P3HT y nanocompuestos PHT-ZnO, P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Muestras	Pesos obtenidos (mg)	Muestras	Pesos obtenidos (mg)
P3HT	936.55 mg	P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1%	692.15 mg
P3HT-ZnO 1%	742.16 mg	P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2%	178.42 mg
P3HT-ZnO 2%	463.55 mg	P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1%	824.02 mg
P3HT-ZnO 3%	718.68 mg	P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2%	745.43 mg
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	697.59 mg	P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3%	490.56 mg

Tabla 2. Rendimientos de síntesis del P3HT y nanocompuestos.

### 3.6. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS POR LA TÉCNICA DE SPIN COATING Y DROP CASTING

#### 3.6.1. SPIN COATING

Una vez obtenidos los productos de P3HT y nanocompuestos, se procedió a depositarlos sobre un sustrato de vidrio Corning por la técnica de spin coating. Se disolvieron 20 mg de P3HT o nanocompuesto en 1 mL de clorobenceno y se puso a agitar la solución durante 24 horas. Posteriormente con la ayuda de una micropipeta se depositaron 50 microlitros esparciéndolo de forma homogénea sobre el sustrato y se puso en funcionamiento el spin coater a una velocidad de rotación de 2000 rpm y tiempo de 1 min. En la figura 44 se puede observar el equipo spin coater.



Figura 44. Equipo Spin coater.

### 3.6.2. DROP CASTING

Las Nps de ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning por la técnica de drop-casting (depósito por goteo). El procedimiento consistió en:

- 1.- *Cortar vidrios Corning.* Se cortaron vidrios Corning de aproximadamente 1.5 cm x 2.5 cm, se lavaron y enjuagaron.
- 2.- *Secado de las Nps.* Las Nps fueron sometidas a calor en una estufa por 2 horas a 80 °C, con el objetivo de eliminar cualquier rastro de humedad.
- 3.- *Preparación de las Nps.* Se pesaron 0.0013 g de Nps y se depositaron en un vial, posteriormente fueron sometidas a ultrasonido. Después se agregarán 5 mL de tolueno y se volvieron a someter a ultrasonido.
- 4.- *Depósito.* Cuidadosamente se depositaron las Nps sobre los sustratos de vidrio Corning. Se dejó secar el solvente a temperatura ambiente.
- 5.- *Secado.* Una vez hecho el depósito, las películas se mantuvieron durante 24 horas a temperatura ambiente y bajo una atmósfera de tolueno. Al final se metieron al horno eléctrico a 55 °C para obtener películas completamente secas y libres de solvente.

### 3.6.3. DOPADO DE LAS PELÍCULAS OBTENIDAS POR SPIN COATING

Para llevar a cabo el proceso de dopado de las películas de P3HT y compuestos obtenidas por spin coating, primeramente, se preparó una solución de  $\text{FeCl}_3$ /nitrometano al 0.3 M. Posteriormente las películas se sumergieron en la solución durante 30 s y se enjuagaron con nitrometano, obteniendo películas con una coloración azul oscuro, véase figura 45.



Figura 45. Película dopada (lado derecho) y no dopada (lado izquierdo).

### 3.7. FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES

La fabricación de celdas solares orgánicas (OPVs) se realizó en el Centro de Investigaciones de Óptica (CIO) bajo la dirección del Dr. José Luis Maldonado Rivera, empleando la siguiente configuración:

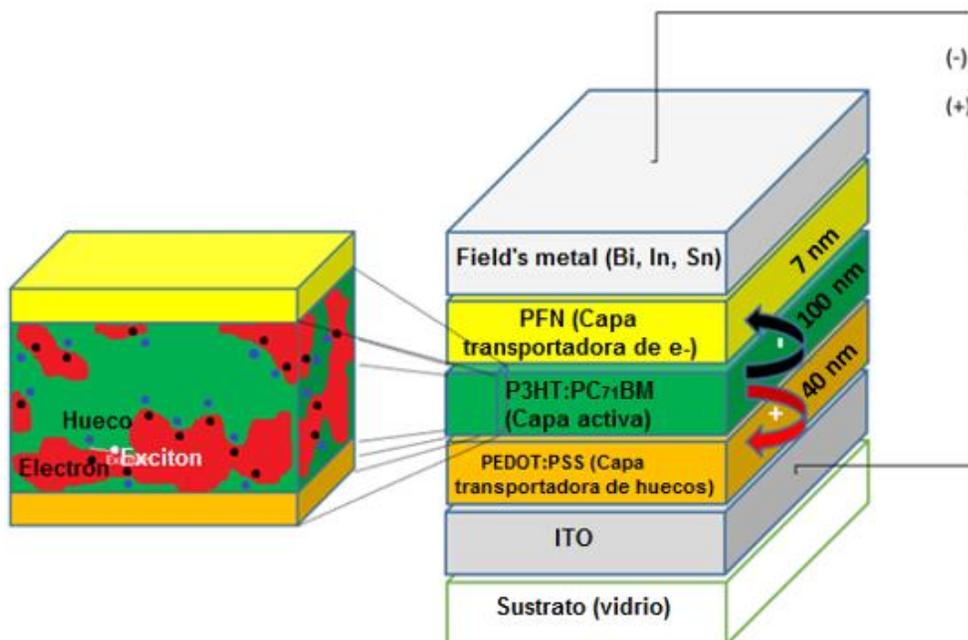


Figura 46. Configuración del OPVs.

Bajo la misma configuración, se tuvieron los siguientes diagramas de energía, vease figura 47.

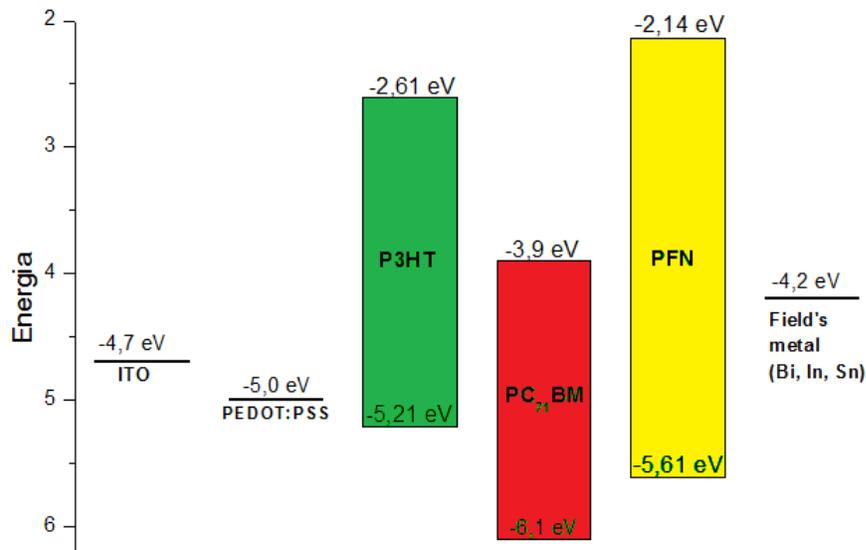


Figura 47. Diagrama energético del OPVs. [115]

### 3.7.1. PREPARACIÓN DE ADITIVOS

1.- *Preparación de PEDOT: PSS.* Antes de depositar la capa de PEDOT: PSS, éste se filtró con ayuda de una pipeta Pasteur y algodón. Y almacenado a 0 °C.

2.- *Preparación de la capa activa.* Se preparó una solución de polímero (P3HT, P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, P3HT-ZnO, P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y fullereno (PC<sub>71</sub>BM). Específicamente se pesaron 4.28 mg de polímero y 3.42 mg de fullereno y se agregaron 300 µL de clorobenceno anhidro, logrando así una concentración de 25.7 mg/mL con una relación del 1:0.8 (polímero:fullereno). Posteriormente se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

3.- *Preparación del PFN.* 4 mg de PFN fueron disueltos en 14 mL de metanol y 20 µL de ácido acético, durante un tiempo de agitación de 4 horas. Posteriormente fue almacenado durante 24 horas a 0 °C.

### 3.7.2. PROCESO DE ELABORACIÓN DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

1.- *Limpieza de ITO*. Los sustratos (ITO) deben estar completamente libres de cualquier impureza, para ello fueron lavados correctamente con agua y jabón neutro, y sometidos a baños de agua destilada, acetona, etanol y alcohol isopropílico. Y secados en una estufa a 80 °C durante un tiempo de 24 horas. Vease figura 48.



Figura 48. Vidrios ITO limpios.

2.- *Tratamiento por plasma*. Los sustratos ITO una vez limpios y secos, fueron sometidos a tratamiento por plasma durante 15 min, esto con el objetivo de obtener una buena adhesión de la capa orgánica del PEDOT: PSS al sustrato. Esto se logró gracias a que el tratamiento por plasma hace que la superficie del ITO se más hidrofílica, mejorando su polaridad y una mayor energía superficial; propocionando una mejor adhesión de la capa orgánica PEDOT:PSS al ITO, esto gracias a la solución acuosa del PEDOT:PSS y su carácter hidrofílico, haciendo que el ITO y el PEDOT:PSS sean atraídos fuertemente gracias a sus grupos polares. Además de ello, el tratamiento por plasma también es usado para remover impurezas de la superficie del ITO, mejorar su función de trabajo, y cambiar la conformación de las cadenas del PEDOT desde una estructura benzenoide a una quinoide, mejorando así la calidad de la película y a su vez la eficiencia de la celda solar orgánica [116, 117].



Figura 49. Tratamiento por plasma.

3.- *Depósito de la capa PEDOT:PSS.* Mediante spin coating y con ayuda de una micropipeta se depositaron 90  $\mu\text{L}$  de PEDOT:PSS a una velocidad de rotación de 3500 rpm durante un tiempo de 1 min. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico a 120  $^{\circ}\text{C}$  durante 15 min. En la figura 50 se puede observar el equipo spin coating.



Figura 50. Spin coating.

4.- *Depósito de la capa activa.* Una vez depositada la capa de PEDOT: PSS, se depositaron mediante spin coating 60  $\mu\text{L}$  de capa activa (polímero: fullereno) a una velocidad de rotación de 3500 rpm durante un tiempo de 1 min. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico a 120  $^{\circ}\text{C}$  por 10 min. Vease figura 51.



Figura 51. Tratamiento térmico.

5.- *Depósito de la capa PFN.* Una vez depositada la capa de PEDOT: PSS y la capa activa, se depositaron mediante spin coating 90  $\mu\text{L}$  de capa de PFN a una velocidad de rotación de 5000 rpm durante un tiempo de 1 min. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico a 120  $^{\circ}\text{C}$  durante 10 min.

6.- *Enmascarado.* Con ayuda de una cinta adhesiva “cinta mágica” y una perforadora se delimitó un área específica de la celda, 0.07  $\text{cm}^2$ . Posteriormente se prosiguió al depósito del Field’s metal previamente fundido.

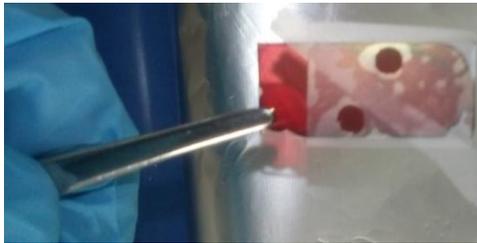


Figura 52. Enmascarado de la celda solar orgánica.

7.- *Obtención de los OPVs.* Por último, con ayuda de un hisopo y acetona se procede a limpiar los extremos de las celdas con el fin de dejar libre la parte del ánodo (ITO). Vease figura 53.



Figura 53. OPVs obtenidas.

8.- *Caracterización OPVs.* Una vez obtenidos los OPVs se prosiguió a caracterizarlos con ayuda de un simulador solar Sciencetech SS150 y un Keithley 2450, calibrando la intensidad de la lámpara a 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$  (empleando una celda de referencia de silicio) se obtuvieron las curvas de corriente-voltaje (J-V). Con dichas mediciones se obtuvieron los voltajes de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidades de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), factores de llenado (FF) y las eficiencias de conversión energética ( $\eta$ ) de los OPVs fabricados. Vease figura 54.



Figura 54. Simulador Solar.

# CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1. NANOPARTÍCULAS DE ZnO

### 4.1.1. ESPECTROSCOPIA, UV-Vis.

Mediante la técnica de espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) se determinaron las propiedades de absorción óptica de las muestras de ZnO a diferentes condiciones de molienda, véase figura 55.

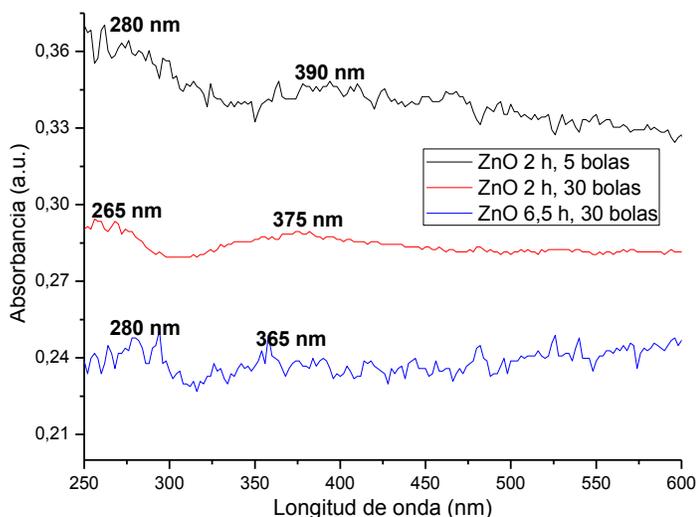


Figura 55. Espectros de UV-Vis de las muestras de ZnO a diferentes condiciones de molienda.

De la figura anterior se puede observar la evolución del tamaño de las nanopartículas de ZnO al ir modificando las condiciones de molienda, y es que las propiedades de cada nanopartícula también dependen de su tamaño [118]. Se observaron dos principales bandas de absorción, ubicadas entre 350-400 nm y 250-300 nm, Khanna et al. [119] reportaron una banda de absorción ubicada en 375 nm, mientras que Talam et al. [118] observaron una banda de absorción alrededor de 355 nm y un pico de absorción excitónica aproximadamente a 258 nm, dichos resultados concuerdan con los obtenidos para las nanopartículas de ZnO.

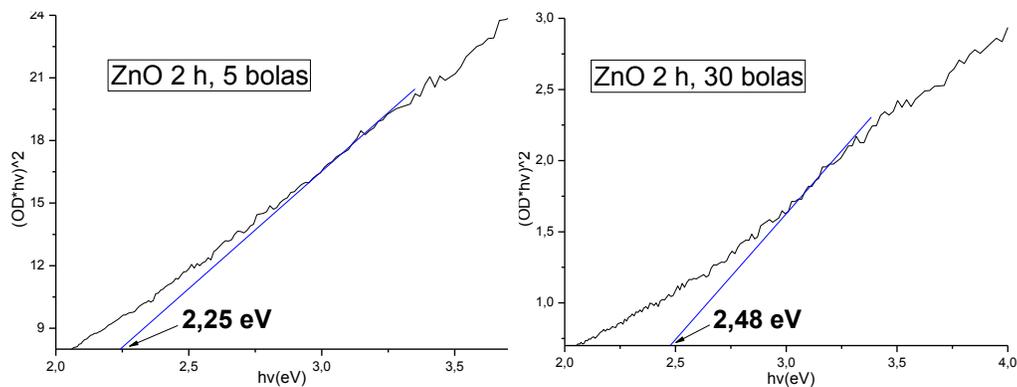
Por otro lado, para el caso de la muestra de nanopartículas de ZnO (ZnO 2 h, 5 bolas) se observó un aumento en la absorbancia por debajo de 390 nm lo cual es típico del ZnO [120]. Sin embargo, para el caso de las muestras (ZnO 2 h, 30 bolas y ZnO 6.5 h, 30 bolas) se observó una disminución en la absorbancia al incrementar el tiempo de molienda y el número de bolas, esto concuerda con los resultados obtenidos por Goh et al. [120] en donde observaron una disminución en la absorbancia al disminuir el tamaño de partícula.

Por otro lado, también se pudo observar un corrimiento al azul de la absorción de 390 nm conforme se incrementó el tiempo de molienda y el número de bolas, lo cual nos indicaría una disminución en el tamaño de partícula, de acuerdo a Tsuzuki et al. [121] este desplazamiento al azul es atribuido al efecto del confinamiento cuántico. Goh et al. [120] también observaron en el ZnO un desplazamiento al azul al disminuir el tamaño de partícula de 35.6 nm, 25.1 nm y 15.7 nm.

El cálculo del valor de la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) se realizó mediante la relación de Tauc Plot (figura 56), considerando al ZnO como un material de band gap directo [119], dichos resultados se resumen en la siguiente tabla 3.

ZnO band gap (eV)	
Muestras	Band gap (eV)
ZnO (2 h, 5 bolas)	2,25
ZnO (2 h, 30 bolas)	2.48
ZnO (6.5 h, 30 bolas)	2.93

Tabla 3. Band gap de las muestras de ZnO.



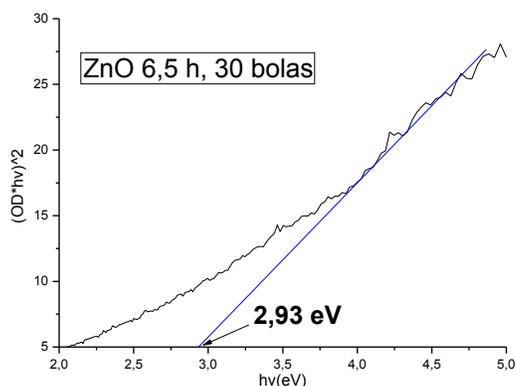


Figura 56. Gráficas de Tauc para las muestras de ZnO.

Los valores de band gap de las muestras de ZnO (figura 56 y tabla 2) incrementarán al aumentar el número de bolas y tiempo de molienda, lo cual nos indica una mejor molienda del ZnO empleando más bolas y más tiempo, y por lo tanto también una disminución en el tamaño de partícula, de acuerdo a Rabouw et al. [122] y Goh [120] al reducir el tamaño de partícula el valor del band gap tiende a incrementar.

#### 4.1.2. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA EN EL IR, FTIR.

A partir de la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se identificaron los grupos funcionales y modos de vibración de las muestras de ZnO, véase figura 57.

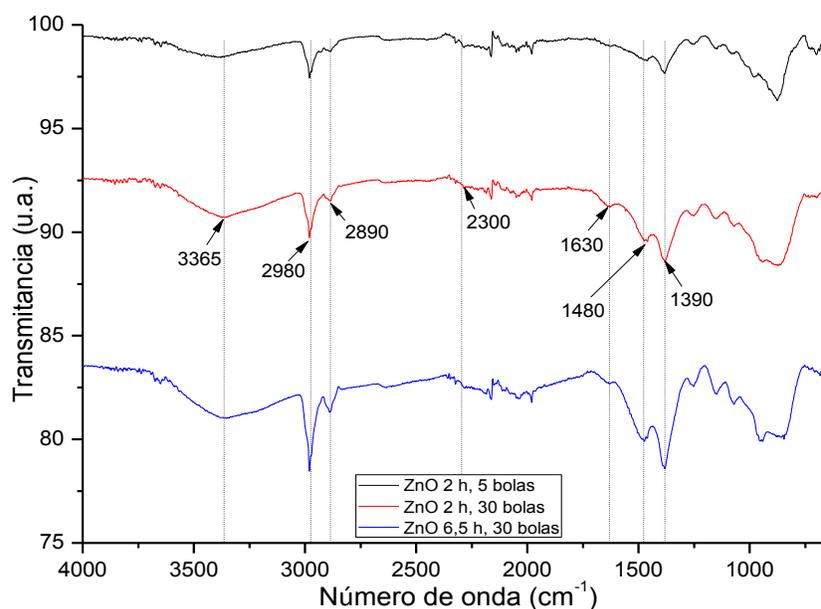


Figura 57. Espectros FTIR de las muestras de ZnO a diferentes condiciones de molienda.

De la figura anterior se observó un incremento en la intensidad de la banda OH ubicada en  $3365\text{ cm}^{-1}$  [123], esto al ir incrementando el tiempo de molienda y el número de bolas empleadas. Estos resultados indican, por lo tanto, una disminución en el tamaño de partícula de las muestras de ZnO, ya que a menor tamaño mayor área superficial y por lo tanto mayor interacción del grupo OH. Por otro lado, los espectros FTIR también presentaron dos picos a  $1480\text{ cm}^{-1}$  y  $1390\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a los grupos de vibraciones  $-\text{CO}_3$  ( $\text{ZnCO}_3$ ) dichas observaciones también fueron reportadas por Kakazey et al. [124], la señal débil a  $1630\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la vibración del grupo C=O [123], mientras que las bandas a  $2980\text{ cm}^{-1}$  y  $2890\text{ cm}^{-1}$  generalmente se atribuyen a vibraciones de estiramiento C-H de los grupos alquil [125], [126]. Las señales anteriores indican la presencia de materia orgánica probablemente proveniente de impurezas o residuos del recipiente y las bolas de carburo de tungsteno empleados para realizar la molienda del ZnO.

La banda alrededor de  $2300\text{ cm}^{-1}$ , pertenece a la señal que surge de la absorción del  $\text{CO}_2$  atmosférico sobre los cationes metálicos mientras que la región comprendida entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  pertenece al modo de estiramiento C=O [125]. Finalmente, las vibraciones de estiramiento del ZnO se esperan observar a  $455\text{ cm}^{-1}$  sin embargo, debido a las limitaciones del equipo no fue posible observar dicha señal [125]. En la tabla 4 se muestra las

principales de bandas de absorción IR que se observaron en las muestras de ZnO.

ZnO (2 h, 5 bolas)	ZnO (2 h, 30 bolas)	ZnO (6.5 h, 30 bola)	Asignación de bandas	Referencia
3365 cm <sup>-1</sup>	3365 cm <sup>-1</sup>	3365 cm <sup>-1</sup>	Estiramiento O-H	[123]
2980 cm <sup>-1</sup>	2980 cm <sup>-1</sup>	2980 cm <sup>-1</sup>	Estiramiento C-H	[125], [126]
2890 cm <sup>-1</sup>	2890 cm <sup>-1</sup>	2890 cm <sup>-1</sup>	Estiramiento C-H	[125], [126]
2300 cm <sup>-1</sup>	2300 cm <sup>-1</sup>	2300 cm <sup>-1</sup>	Estiramiento CO <sub>2</sub>	[125]
1630 cm <sup>-1</sup>	1630 cm <sup>-1</sup>	1630 cm <sup>-1</sup>	Estiramiento C=O	[123]
1480 cm <sup>-1</sup>	1480 cm <sup>-1</sup>	1480 cm <sup>-1</sup>	Vibraciones -CO <sub>3</sub>	[124]
1390 cm <sup>-1</sup>	1390 cm <sup>-1</sup>	1390 cm <sup>-1</sup>	Vibraciones -CO <sub>3</sub>	[124]

Tabla 4. Asignación de bandas características de las muestras de ZnO.

Los espectros FTIR obtenidos de las muestras de ZnO (figura 57) son similares a los obtenidos por Kakazey et al. [124] ya que el proceso de molienda del ZnO empleado en este trabajo de tesis, también fue reportado por ellos. Las formas de las bandas de absorción de los espectros FTIR reportados por Kakazey et al., dependen del contenido de partículas con sus diferentes formas y tamaños. Al analizar la banda de absorción del ZnO en la que una banda más ancha las partículas de ZnO se encuentran más aglomeradas, mientras que una banda más angosta las partículas se encuentran más uniformes en tamaños y formas [123] sin embargo, debido a las limitaciones del equipo dicha banda no fue observada en nuestras muestras de ZnO.

### 4.1.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA, DRX.

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), se determinó la cristalinidad y las fases correspondientes de las muestras de ZnO a diferentes condiciones de molienda, véase figura 58 y 59.

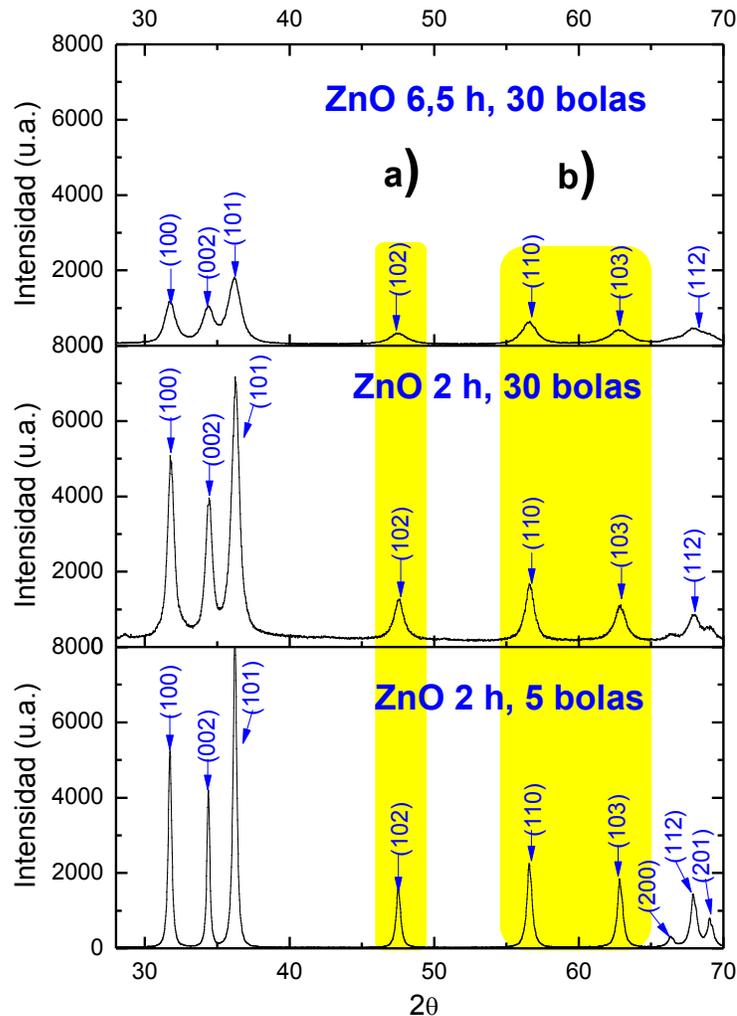


Figura 58. Difractogramas de las muestras de ZnO a diferentes condiciones de molienda.

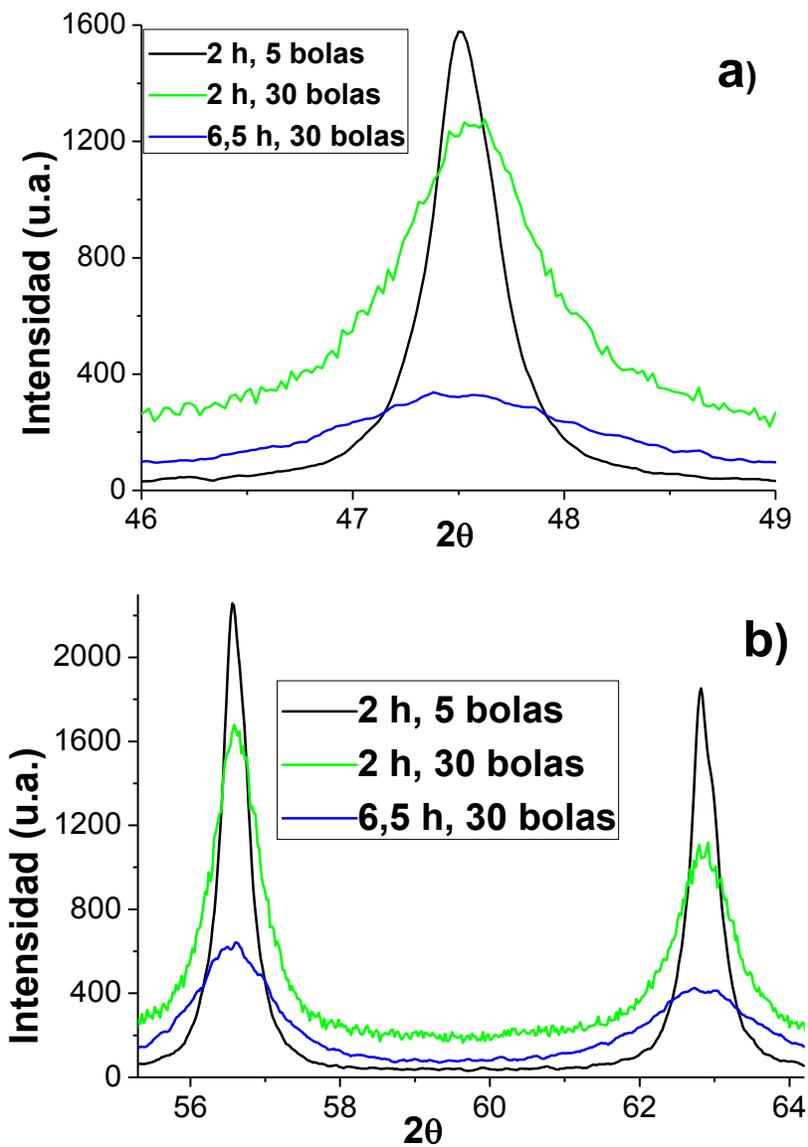


Figura 59. Picos superpuestos con a) índice de Miller (102) y b) índices de Miller (110), (103).

En la figura 58 se muestra los patrones de XRD en función del tiempo de molienda y del número de bolas empleado. Dichos resultados arrojaron un alto grado de cristalinidad de las muestras de ZnO, esto debido a que los picos de difracción intensos y agudos sugieren que el producto obtenido tiene un alto grado de cristalinidad, mientras que picos más amplios sugieren una mayor parte amorfa. Sin embargo, como se puede observar claramente en la figura

59, los picos de difracción experimentaron una ampliación y una disminución en su intensidad esto al incrementar el tiempo de molienda y el número de bolas, de acuerdo con Kakazey et al [124], esto es debido principalmente a la continua reducción de los tamaños de los cristales y la deformación resultante entre ellos y es que durante los procesos de molienda se genera un amplio conjunto de defectos en la superficie de las partículas de ZnO debido a la destrucción y deformación producida por la molienda.

Las muestras de ZnO fueron identificadas con la carta cristalográfica de la *Zincita* (ZnO, carta cristalográfica No. 36-1451 con sistema cristalino hexagonal) con constantes de celda  $a=3.249 \text{ \AA}$ ,  $b=3.249 \text{ \AA}$  y  $c=5.206 \text{ \AA}$ . Los picos claramente fueron identificados en  $2\theta$  de  $31.74^\circ$ ,  $34.35^\circ$ ,  $36.21^\circ$ ,  $47.56^\circ$ ,  $56.57^\circ$ ,  $62.77^\circ$  and  $67.86^\circ$  correspondiente a los índices de Miller (planos cristalográficos)  $(1,0,0)$ ,  $(0,0,2)$ ,  $(1,0,1)$ ,  $(1,0,2)$ ,  $(1,1,0)$ ,  $(1,0,3)$  y  $(1,1,2)$ , respectivamente. Estos resultados fueron similares a los obtenidos por Salah et al. [127]. El tamaño de cristalito fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer, obteniendo un tamaño de cristalito de  $0.247 \text{ nm}$  para la muestra de ZnO (2 h, 5 bolas), y un tamaño de cristalito de  $0.248 \text{ nm}$  para la muestra de ZnO (6.5 h, 30 bolas), mientras que para la muestra de ZnO (2 h, 30 bolas) se decidió no realizar el cálculo debido a la poca diferencia que presentaron las demás muestras y a la poca deficiencia de las señales, véase figura 60.

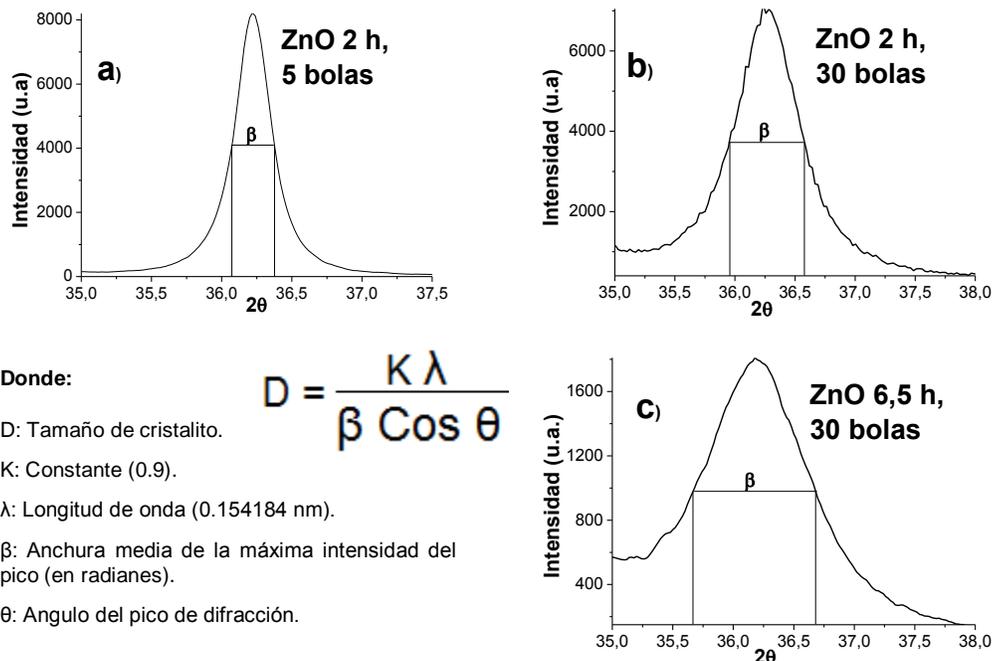


Figura 60. Determinación de tamaño de cristalito.

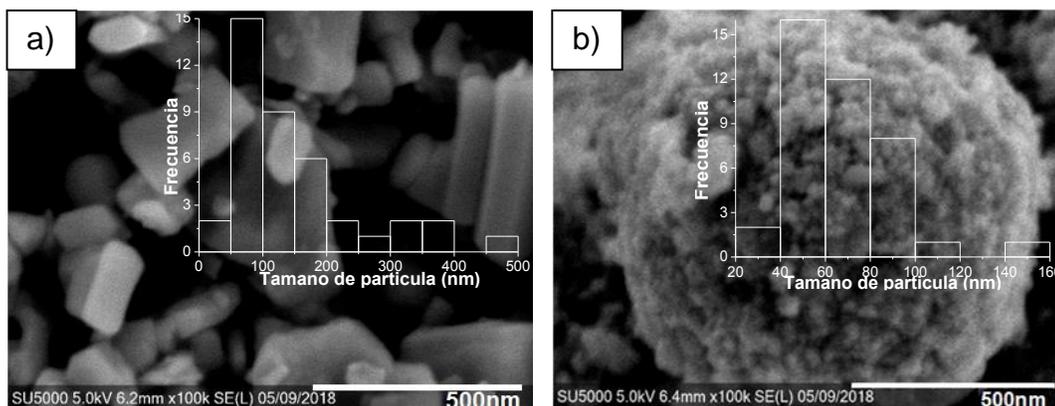
#### 4.1.4. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y COMPOSICIONAL, FESEM.

En la figura 61 se puede observar las imágenes de las Nps de ZnO a diferentes condiciones de molienda, dichas imágenes fueron obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). La figura 61a muestra una morfología con tamaño de partícula mayor, esto debido al tipo de molienda que se llevó a cabo, ya que en este caso se utilizaron 5 bolas de carburo de tungsteno, por un tiempo de molienda de 2 horas, a 400 rpm y con una relación de 1/10 (ZnO/bolas), concluyendo que tanto el número de bolas como el tiempo de molienda no fueron los necesarios.

Para ello se realizó una modificación en el empleo del número de bolas, la figura 61b muestra la morfología del ZnO bajo un tiempo de molienda de 2 horas, a 400 rpm, empleando 30 bolas y con una relación del 1/22 (ZnO/bolas), en esta figura 61b se observó una morfología más homogénea, sin embargo, todavía se observaban algunos aglomerados densos de mayor tamaño por lo cual se consideró modificar el tiempo de molienda.

La figura 61c, muestra la morfología del ZnO bajo un tiempo de molienda de 6.5 horas, a 400 rpm, empleando 30 bolas y con una relación del 1/22 (ZnO/bolas), en esta figura se observó una distribución de partícula más homogénea que la observada con 2 horas de molienda, y en este caso ya no se observaron aglomerados densos de mayor tamaño y las partículas fueron mejor definidas.

Mediante el programa ImageJ se realizó el cálculo del diámetro de cada partícula, obteniendo un tamaño de partícula de entre 39 nm a 451 nm para la muestra ZnO (2 horas, 5 bolas), 39 nm a 150 nm para la muestra ZnO (2 horas, 30 bolas) y 17 nm a 85 nm para la muestra ZnO (6.5 horas, 30 bolas). Las distribuciones del tamaño de partícula (histogramas) son mostrados en el lado superior derecho de cada figura.



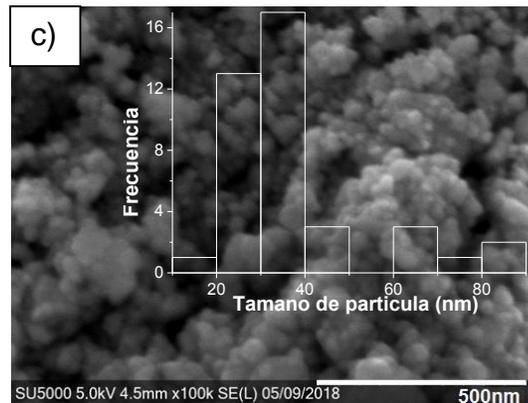


Figura 61. Imágenes FESEM de las muestras de a) ZnO (2 horas, 5 bolas), b) ZnO (2 horas, 30 bolas) y c) ZnO (6.5 horas, 30 bolas).

Las imágenes anteriores muestran un comportamiento exponencial decreciente con un mayor tiempo de molienda, este comportamiento fue similar al reportado por Salah et al. [127], ellos observaron partículas de menor tamaño, pero con formas no sistemáticas durante un tiempo de molienda de 2 y 10 horas, empleando 5 bolas, sin embargo, dicha distribución de tamaños de partículas se logró con un tiempo de molienda de 6.5 horas, pero empleando 30 bolas.

Gracias a los resultados de FESEM se lograron obtener las características adecuadas de las muestras de ZnO, para ser incorporadas en la matriz polimérica del P3HT eligiendo entre éstas la muestra de ZnO (6.5 horas, 30 bolas).

#### 4.1.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, TEM.

Las micrografías de TEM de la muestra de nanopartículas de ZnO (6.5 horas, 30 bolas) son mostradas en la figura 62. En la figura 62a se muestra una morfología similar a la obtenida por FESEM (figura 61c). Como puede observarse el tamaño de partícula fue menor a 100 nm, lo cual también concuerda con los resultados obtenidos por FESEM. Por otro lado, los resultados del cálculo de distancia interplanar para la muestra de nanopartículas de ZnO son mostrados en la figura 62b, sobre la inserción se puede observar el plano (002) con una distancia interplanar de 0.264 nm (muy

próximo al valor de  $d \approx 2.603 \text{ \AA}$  ( $34.42^\circ$ ) que presenta la fase Zincita con dicho plano, carta cristalográfica No. 36-1451). Este resultado es consistente con los resultados de DRX que se muestran en la figura 58.

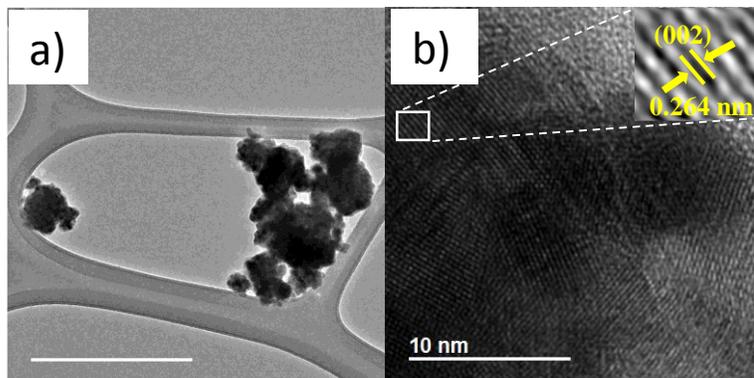


Figura 62. Micrografías de TEM de las nanopartículas de ZnO (6.5 horas, 30 bolas).

#### 4.1.6. REFLECTANCIA DIFUSA.

El cálculo de valor  $E_g$  de band gap para las nanopartículas de ZnO se realizó por reflectancia difusa y empleando la función de Kubelka-Munk, siguiendo el mismo procedimiento al reportado por Díaz-Cruz et al. [128]. En la figura 63a se muestra el espectro de la muestra (ZnO 6.5 horas, 30 bolas) a partir de una longitud de onda de 350 nm a 700 nm. La presencia del band gap está indicada por una disminución repentina de la reflectancia a una longitud de onda en particular. Mediante la relación de Kubelka-Munk se determinó la naturaleza de la transición electrónica de las nanopartículas de ZnO. En la figura 63b se muestra la gráfica de Tauc con la relación de Kubelka-Munk,  $F(R) = (1-R)^2/2R$ , donde  $R$  es la reflectancia difusa total de la muestra de ZnO, y  $F(R)$  es la relación de los coeficientes de absorción y dispersión de la muestra. Los resultados de reflectancia difusa sugieren un band gap directo de 2.90 eV para el ZnO, dicho valor también es muy similar al obtenido por espectroscopia Uv-Vis (figura 56), mientras que la transición electrónica directa que presentó el ZnO también fue similar al reportado por Khanna et al. [119].

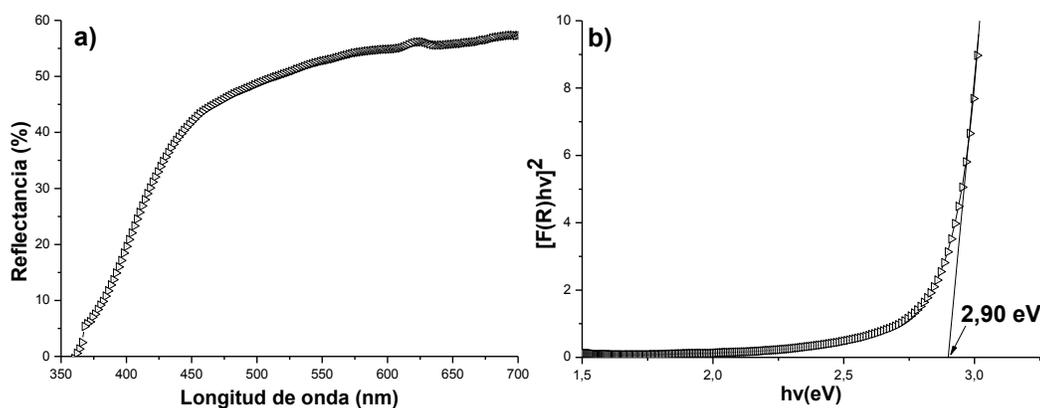


Figura 63. a) Espectro de Reflectancia Difusa y b) Gráfica Tauc usando la relación de Kubelka-Munk donde  $F(R)$  es el coeficiente de absorción,  $(F(R) hv)^{1/2}$  vs la energía del fotón ( $hv$ ), de la muestra de ZnO.

## 4.2. NANOPARTÍCULAS DE $Fe_3O_4$

### 4.2.1 ESPECTROSCOPIA, UV-Vis.

Mediante espectroscopía UV-Vis se determinaron las propiedades de absorción óptica de las muestras de  $Fe_3O_4$  a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, dichas muestras de  $Fe_3O_4$  absorben principalmente luz ultravioleta y de manera general se observó una ampliación de la región de absorción hacia mayor longitud de onda, esto al incrementar la temperatura de tratamiento térmico hasta 500 °C. Maji et al. [129] observaron un desplazamiento del espectro de absorción de las NPs  $\alpha-Fe_2O_3$  a mayor longitud de onda al incrementar la temperatura de 500 a 650 °C. Las figuras 64a-c mostraron un incremento en la absorbancia y rango de absorción al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, así como un desplazamiento al rojo del pico máximo de absorción. De acuerdo con Deotale et al. [130], un desplazamiento al rojo del espectro de absorción es debido a una disminución en el tamaño de partícula y surge debido al efecto de la superficie o interfaz, que es responsable de la reducción del band gap. Estos datos entran en concordancia con lo observado en los análisis por TEM de la figura 71, en donde se observó una disminución en la distancia interplanar lo cual lo podemos asociar a una compactación de la partícula al incrementar la temperatura de tratamiento térmico. Chaudhury et al. [131] reportaron que la

intensidad de absorbancia incrementa con una disminución en el tamaño de partícula, y esto debido principalmente a una disminución en la dispersión del componente no óptico del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mejorando la intensidad de absorbancia, esto entra en concordancia con nuestros resultados en el cual se observó una mayor absorbancia al incrementar la temperatura de tratamiento térmico lo cual podemos concluir que en base a los cálculos de distancia interplanar de la figura 74 y los resultados de Uv-Vis de la figura 64, que hubo una disminución en el tamaño de partícula y por ello una ampliación en la intensidad de absorbancia.

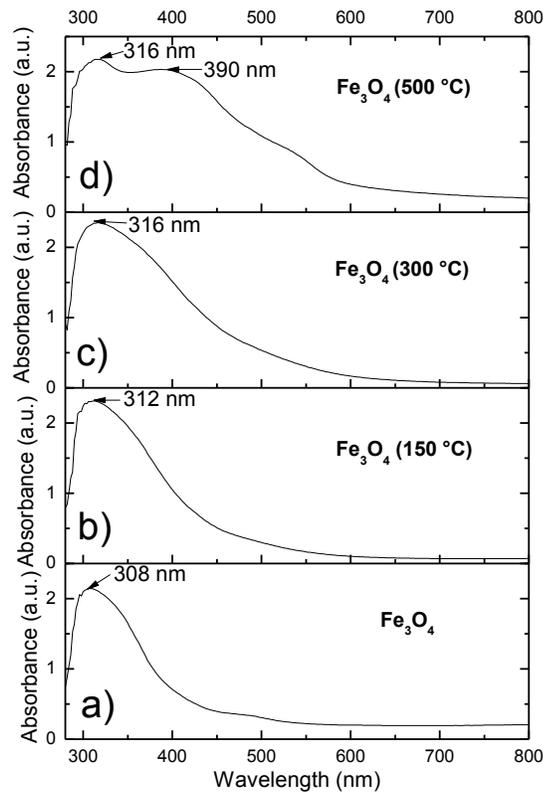
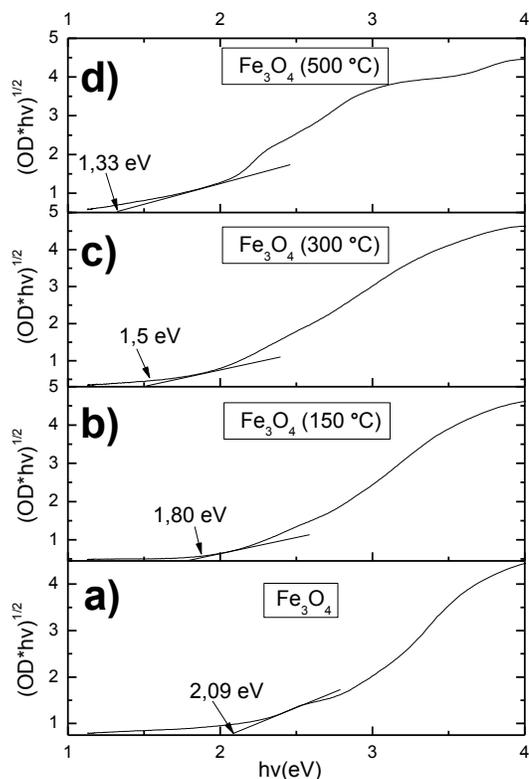


Figura 64. Espectros UV-VIS de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

De acuerdo con Deniz et al. [132] y gracias a los resultados de reflectancia difusa (figura 75), el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizado en este trabajo de tesis puede ser considerado como un material de band gap indirecto. Mediante la relación de Tauc Plot el cálculo de los valores de band gap de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fue

realizado, dichos resultados son mostrados en la figura 65 y resumidos en la tabla 5.



Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> band gap (eV)	
Muestras	Band gap (eV)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Sin TT	2,09
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 150 ° C	1,80
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 300 ° C	1,50
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 500 ° C	1,33

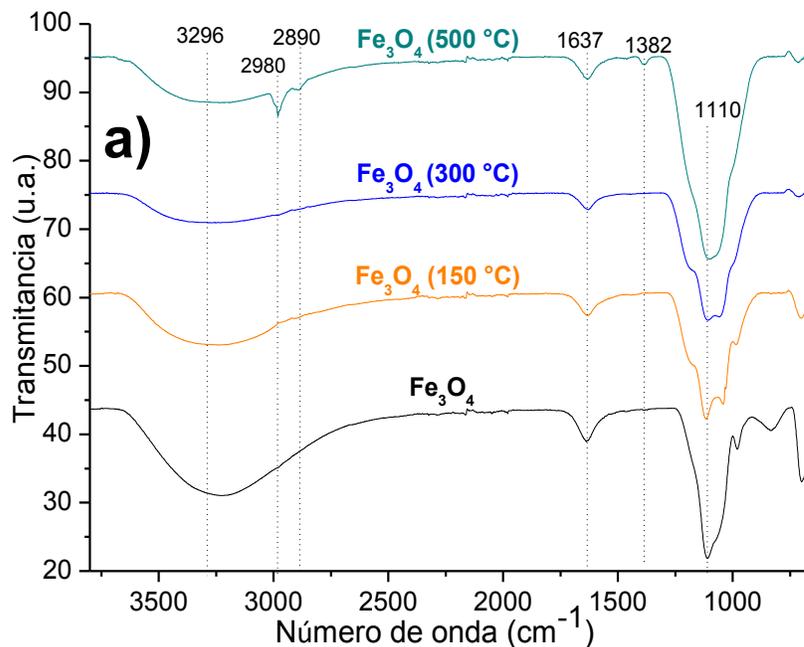
Tabla 5. Band gap de las muestras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Figura 65. Gráficas de Tauc para las muestras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a) sin tratamiento térmico, b) 150 °C, c) 300 °C y d) 500 °C.

De la figura 65, los valores de band gap de las muestras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> disminuyeron al incrementar la temperatura de tratamiento térmico, el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tratado a una temperatura de 500 °C presentó un menor valor de band gap. De acuerdo a Deniz et al. [132] existen varios reportes que muestran al Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con una energía de band gap indirecto de 1.9-2.0 eV, sin embargo, en nuestro caso los valores de band gap fueron menores, dicho comportamiento podría atribuirse al contenido de impurezas en las muestras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, esto entraría en concordancia con los resultados obtenidos por TGA y FTIR en los que se muestra la presencia de iones sulfato y otras impurezas provenientes de los materiales de partida.

#### 4.2.2. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA EN EL IR, FTIR.

A partir de la técnica de espectroscopía FTIR, se identificaron los grupos funcionales y modos de vibración de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (véase figura 66). Dichos resultados también indicaron el grado de impurezas de tales muestras, así como los efectos de los tratamientos térmicos. De acuerdo con la figura 66, al incrementar la temperatura de tratamiento térmico se observó una disminución en la intensidad de la banda OH ubicada en  $3296\text{ cm}^{-1}$  y del pico ubicado en  $1637\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión  $\gamma'(\text{OH})$  [133], de acuerdo con S. Bashir et al. [134] esta banda indica la presencia de especies Ferrihidritas en la muestra ( $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ ); por otro lado, el pico amplio ubicado entre  $1005\text{-}1210\text{ cm}^{-1}$  probablemente contiene la absorción debida a iones sulfato ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ), proveniente de la materia prima utilizada para la síntesis del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [135]. El pico a  $1382\text{ cm}^{-1}$  puede ser un indicativo de la presencia de nitrato [136]. El pico de absorción ubicado en  $586\text{ cm}^{-1}$  (figura 66b) correspondiente al estiramiento Fe-O del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , el cual corrobora la presencia principalmente de la fase magnetita [137].



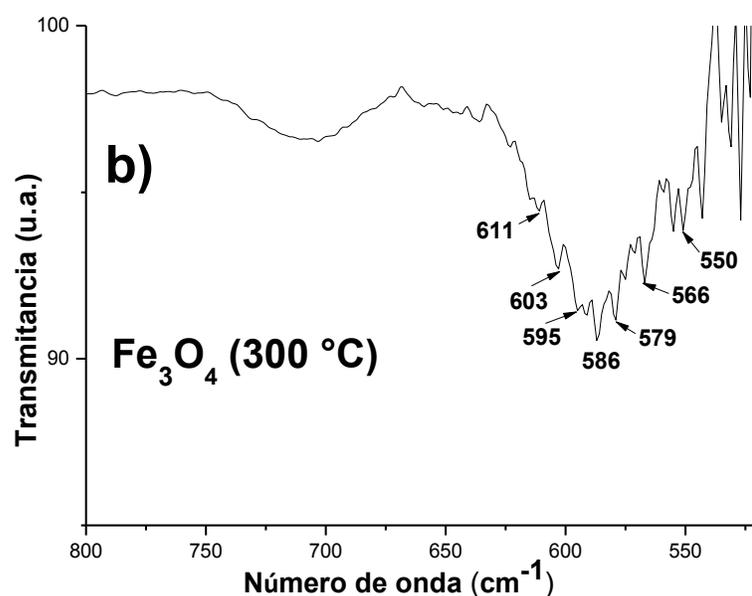


Figura 66. a) Espectros FTIR de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a diferentes tratamientos térmicos y b) espectro FTIR de la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (300 °C) entre un rango de longitud de onda de 800-518  $\text{cm}^{-1}$ .

En la siguiente tabla 6 se muestra las principales de bandas de absorción IR que se observaron en las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (150 °C)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (300 °C)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (500 °C)	Asignación de bandas	Referencia
3296 $\text{cm}^{-1}$	3296 $\text{cm}^{-1}$	3296 $\text{cm}^{-1}$	3296 $\text{cm}^{-1}$	Estiramiento O-H	[133]
1637 $\text{cm}^{-1}$	1637 $\text{cm}^{-1}$	1637 $\text{cm}^{-1}$	1637 $\text{cm}^{-1}$	flexión $\gamma'$ (OH)	[133]
1382 $\text{cm}^{-1}$	1382 $\text{cm}^{-1}$	1382 $\text{cm}^{-1}$	1382 $\text{cm}^{-1}$	Vibraciones $\text{NO}_3^-$	[136]
1110 $\text{cm}^{-1}$	1110 $\text{cm}^{-1}$	1110 $\text{cm}^{-1}$	1110 $\text{cm}^{-1}$	Vibraciones $-\text{SO}_4^{2-}$	[135]
---	---	586 $\text{cm}^{-1}$	--	Estiramiento Fe-O	[137]

Tabla 6. Asignación de bandas características de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Los espectros FTIR obtenidos del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  son similares al obtenido por Wang et al. [138], a excepción de la muestra tratada térmicamente a 500 °C, ya que además de la formación del pico a  $1382\text{ cm}^{-1}$  también se observó la formación de los picos a  $2980\text{ cm}^{-1}$  y  $2890\text{ cm}^{-1}$ , los cuales se atribuyen a vibraciones de estiramiento CH [126]. De acuerdo con Hui et al. [139], el grado de cristalinidad, la agregación y forma de las partículas puede influir en las posiciones de las bandas IR de estas, así como en sus intensidades y ensanchamientos relativos, esto entra en concordancia con los resultados de DRX (véase figura 67) ya que se observó la aparición de un nuevo pico de difracción más achatado ubicado a  $21^\circ$ , indicándonos un cambio de grado de cristalinidad y una disminución en el tamaño de cristal. Todo esto también nos puede estar indicando el inicio de lo que podría ser un cambio de fase de la Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tratada a 500 °C como se comentó en la figura 67. El pico ubicado en  $1637\text{ cm}^{-1}$  (figura 66) también puede apoyar esta afirmación, ya que la presencia de Ferrihidrita puede transformarse en hematita además de que se caracteriza por tener una baja cristalinidad [140] y de acuerdo a los reportes de Saeid et al. [141] y Chou et al. [142] la obtención de hematita pura puede formarse después de un tratamiento térmico alrededor de 600 °C.

#### 4.2.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA, DRX.

Mediante la técnica de DRX, se determinó la cristalinidad y las fases correspondientes de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a diferentes tratamientos térmicos, véase figura 67. Estos resultados indican una mezcla de distintas fases de óxidos y oxihidróxidos de hierro, dependiendo de las diferentes temperaturas de tratamientos térmicos. De manera general se observó una disminución en el grado de cristalinidad al ir incrementando la temperatura de tratamiento térmico de 150 °C, 300 °C y 500 °C.

En la figura 67a se confirma que los picos que presenta la muestra de nanopartículas de óxido/oxihidróxido de hierro sin tratamiento térmico coinciden con la fase cristalina Akaganeita ( $\beta\text{-FeO(OH)}$  carta de difracción No. 34-1266 con un sistema cristalino tetragonal) con constantes de celda  $a=10.535\text{ \AA}$ ,  $b=10.535\text{ \AA}$  y  $c=3.03\text{ \AA}$ . Los picos fueron identificados en  $2\theta$  de  $16.80^\circ$ ,  $26.69^\circ$ ,  $35.09^\circ$ ,  $46.45^\circ$ ,  $55.58^\circ$  y  $61.13^\circ$ , correspondiente a los índices de Miller (2 0 0), (3 1 0), (2 1 1), (4 1 1), (5 2 1) y (0 0 2), respectivamente. La orientación de crecimiento preferida del  $\beta\text{-FeO(OH)}$  es a lo largo de la dirección cristalográfica (2 1 1). La presencia de la fase Akaganeita ( $\beta\text{-FeO(OH)}$ ) es

debido principalmente a las condiciones de síntesis ya que la reacción fue llevada a cabo en medio acuoso [143], [144].

Por otro lado, en la figura 67b se confirma que los picos que presenta la muestra de nanopartículas de óxido/oxihidróxido de hierro con un tratamiento térmico de 150 °C pertenece a la fase Akaganeita sin embargo también se comienza a observar la formación de una segunda fase identificada con la fase cristalina Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , carta de difracción No.19-0629 con un sistema cristalino cúbico) con constantes de celda  $a=8.396 \text{ \AA}$ ,  $b=8.396 \text{ \AA}$  y  $c=8.396 \text{ \AA}$ . Dichos picos fueron identificados en  $2\theta$  de  $35.39^\circ$ ,  $56.58^\circ$  y  $61.58^\circ$ , correspondiente a los índices de Miller (3 1 1), (5 1 1) y (4 4 0), respectivamente. La orientación de crecimiento preferida del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es a lo largo de la dirección cristalográfica (3 1 1).

Mientras que en la figura 67c se muestra la formación de la fase cristalina Magnetita más completa ya que se observa una menor presencia de la fase Akaganeita y mayor presencia de la fase Magnetita. Los picos fueron identificados en  $2\theta$  de  $30.03^\circ$ ,  $35.42^\circ$ ,  $57.36^\circ$  y  $62.49^\circ$ , correspondiente a los índices de Miller (2 2 0), (3 1 1), (5 1 1) y (4 4 0), respectivamente, por otro lado, también se observó otro pequeño pico adicional en el espectro debido a la presencia de la fase Akaganeita ubicado en  $2\theta$  de  $46.45^\circ$ , correspondiente al índice de Miller (4 1 1). Asimismo, también existe la presencia de la fase hematita en pequeñas cantidades, Bharathi et al. [145] reportaron que la conversión de la fase Akaganeita a hematita ocurre a temperaturas de 300 °C usando un método de síntesis similar al nuestro. Otros reportes indican altas temperaturas para alcanzar la fase hematita, por ejemplo, Justus et al. [145] determinaron que la hematita comienza a formarse a partir de los 400 °C llegando hasta los 800 °C para obtener hematita pura, Deliyanni et al. [144] determinaron que la Akaganeita se transforma a hematita después de un tratamiento térmico de 400 °C y 500 °C. Campos et al. [147] comentaron, que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es un óxido metaestable en atmósfera oxidativa y por ello este óxido se oxida a hematita al someterla a 400 °C. Basado en lo anterior, probablemente a 300 °C la transformación de nuestra magnetita a hematita comience a ocurrir, por lo que el espectro de XRD muestra un comportamiento semicristalino (en este punto, se está produciendo el movimiento de los átomos en las nuevas posiciones de su red). Esto es también corroborado por el espectro de FTIR (figura 66b) donde el pico de absorción a  $586 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento Fe-O fue identificado, indicando que la principal fase es la magnetita. Sin embargo, el espectro también muestra pequeñas

señales a 550 y 555  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica la presencia de hematita en pequeñas cantidades [146].

Finalmente, en la figura 67d se muestra una transformación mas avanzada de la magnetita a la fase hematita.

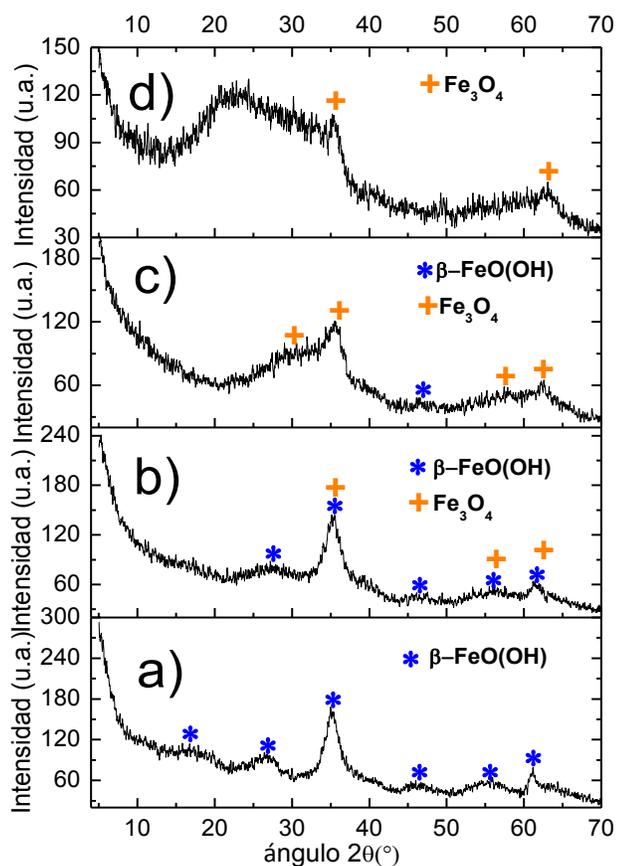


Figura 67. Difractogramas de las nanopartículas de óxido/oxihidróxido de hierro a) sin tratamiento térmico; y tratadas térmicamente a: b) 150 °C, c) 300 °C y d) 500 °C.

De acuerdo a Novegil et al. [148] y Post et al. [149] la fase Akaganeita con un tratamiento térmico a 500 °C puede transformarse a Hematita, sin embargo, en nuestro caso aun no alcanzamos a obtener dicha fase, nosotros pensamos que la poca cristalinidad que presentan las muestras puede estar influyendo en la obtención de la fase Hematita a 500 °C, por lo que se necesita de una mayor temperatura para alcanzar dicha fase.

El tamaño de cristal de la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  300°C fue calculado mediante la fórmula de Scherrer usando la señal del plano (311), obteniendo un tamaño de cristal de 80.03 Å.

#### **4.2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA.**

Los resultados de TGA de las muestras de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a diferentes tratamientos térmicos (véase figura 68), mostraron su estabilidad y sus temperaturas máximas de descomposición térmica. La muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con un tratamiento térmico a 300 °C presentó una mayor estabilidad térmica que las demás muestras (figura 68a). De la figura 68b, la curva TGA de la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sin tratamiento térmico indica que hay dos pasos de pérdida de peso en el rango de temperatura de 25-300 °C. La primera pérdida de peso ubicada entre 25-120 °C (pico máximo a 63 °C) puede ser atribuida a la emisión de agua absorbida físicamente [92], es por ello que la muestra con un mayor tratamiento térmico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  300 °C) contiene un menor contenido de humedad, esto entra en concordancia con los resultados de FTIR mostrados en la sección 4.2.2. Mientras que la segunda pérdida de peso ubicada entre 130-300 °C (pico máximo a 168 °C) puede ser atribuida a la descomposición de la fase Akaganeita ( $\beta\text{-FeO(OH)}$ ) a través de la pérdida de OHs con formación de la fase Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [141].

Por otro lado, una tercera pérdida de peso fue observada a una temperatura máxima de descomposición de 593 °C, correspondiente a la descomposición del sulfato de hierro (III), proveniente de la materia prima ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) empleada para la síntesis de los óxidos de hierro [92].

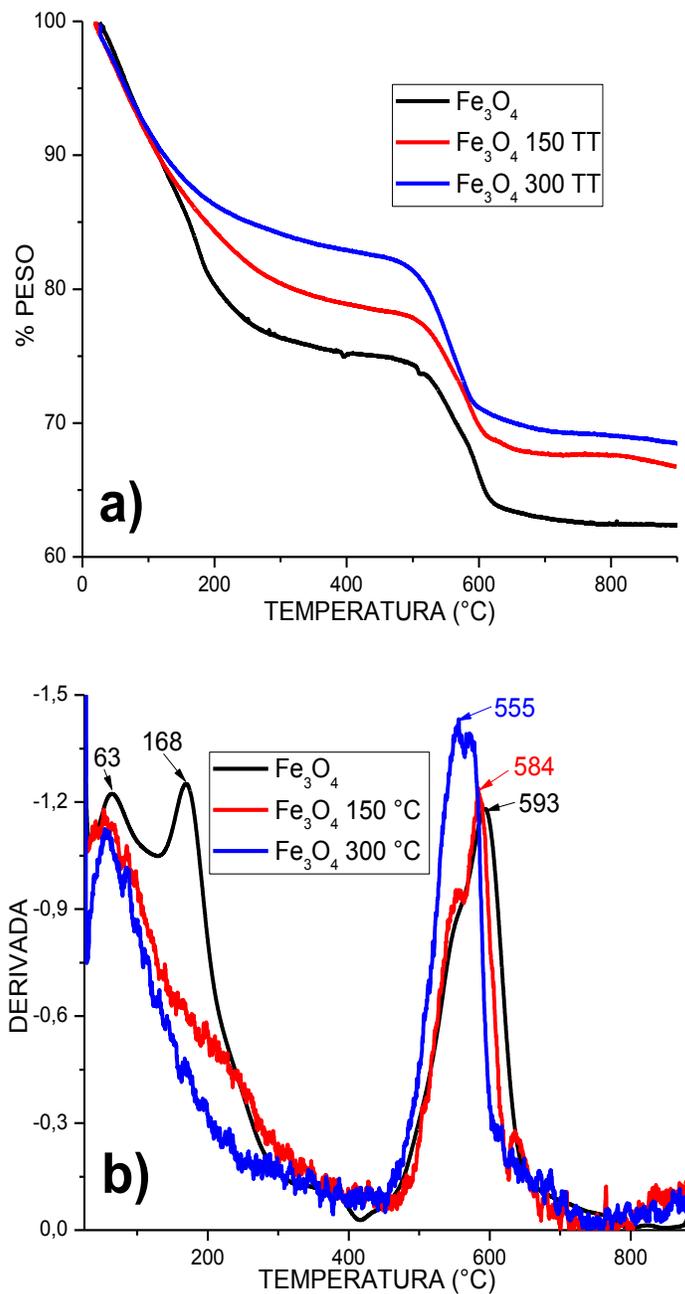


Figura 68. Termogramas de las muestras de óxido/oxihidróxido de hierro con diferentes tratamientos térmicos.

De acuerdo a la literatura los macro-minerales (minerales a granel) y los nano-minerales muestran un comportamiento diferente en respuesta a los cambios de temperatura [150] por lo que un nano-mineral presentará una transición de fase a una menor temperatura a como lo haría un macro-mineral. Este

fenómeno podría atribuirse al exceso de energía almacenada en la superficie de partículas más pequeñas de los nano-minerales, debido a una gran cantidad de enlaces colgantes presentes, haciendo que estas partículas requieran energías más bajas (menor temperatura) para cambiar sus estructuras y por lo tanto dar como resultado temperaturas de transiciones de fase más bajas. Al basarse en este comportamiento, y en los resultados de UV-Vis (figura 64) en donde se concluyó que hubo una disminución en el tamaño de partícula al ir incrementando la temperatura de tratamiento térmico, podemos explicar el comportamiento del desplazamiento a menor temperatura de los picos máximos ubicados en 593 °C, 584 °C y 555 °C, figura 68b, esto al incrementar la temperatura de tratamiento térmico. La temperatura a 593 °C nos indica una temperatura de transición más alta debido a un tamaño de partícula mayor, dicha temperatura de transición fue bajando al ir disminuyendo el tamaño de partícula.

De acuerdo con los resultados de DRX existe una mezcla de distintas fases de óxidos/oxihidróxidos de hierro, dependiendo de las diferentes temperaturas de tratamientos térmicos, por lo que la muestra sin tratamiento térmico presenta la fase Akaganeita, la muestra a 150 °C presenta una combinación entre la fase Akaganeita y la fase Magnetita, y la muestra con un tratamiento a 300 °C presenta la fase Magnetita más completa. De acuerdo con Chen et al. [150] la fase Magnetita presenta una temperatura de descomposición de 554 °C, muy similar la obtenida en la figura 68b ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  300 °C). Sin embargo, para el caso de la fase Akaganeita ( $\beta\text{-FeO(OH)}$ ), Wang et al. [151] reportaron una temperatura de descomposición de 400 °C, dicha temperatura fue menor a la obtenida en la figura 68b ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), esto probablemente sea debido a la forma y menor tamaño de partícula que reportaron Wang et al. (50 nm), comparado con el mayor tamaño de nuestras partículas.

#### **4.2.5. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y COMPOSICIONAL, FESEM.**

La morfología y análisis elemental de la muestra de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con tratamiento térmico a 300 °C (véase figura 69), fue analizada por la técnica de FESEM. Dicha figura muestra una morfología esférica en forma de “erizos”, en donde cada erizo tiende a aglomerarse debido a la magnetización del óxido de hierro. La morfología en forma de “erizos” típicamente la presenta la fase Schwertmannita [152] quienes la describen como agregados de erizos con agujas en el rango de micrómetros. Mientras que la fase Magnetita

generalmente presenta una morfología en forma de octaedro o rombo-dodecaedro [153], sin embargo, en este trabajo la fase Magnetita presentó una morfología en forma de “erizos”, esto probablemente debido a las condiciones de síntesis y a los materiales de partida. Chen et al. [154] usaron  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{CH}_3\text{COONa}$  para sintetizar microesferas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$  en forma de erizos, mientras que Achola et al. [155] obtuvieron agregados en forma esférica tipo erizos, de óxido de hierro dopado con 1% de cobalto (1%Co-FeOx).

Mediante el software ImageJ se calculó el diámetro de cada partícula (erizo), obteniendo un diámetro promedio de 699 nm, la distribución del tamaño de partícula (histograma) se muestra en la parte superior derecha de la figura 69.

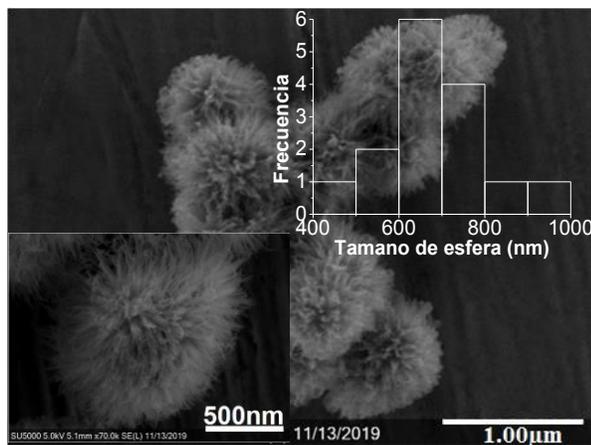


Figura 69. Imágen FESEM de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con tratamiento térmico a 300 °C.

La figura 70 muestra el espectro de dispersión de energía (EDS) de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (tratamiento térmico a 300 °C) depositadas en cintas de cobre, previamente dispersadas en tolueno y secadas a 90°C por 24 horas. Los análisis arrojarán la presencia de átomos de hierro y oxígeno corroborando la obtención del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Además de los elementos mencionados también se observó la presencia de carbono y azufre, esto debido a la presencia de impurezas del sulfato férrico de amonio, urea y tolueno utilizados en la síntesis y dispersión de las nanopartículas. Lo anterior demuestra que el método de lavado utilizado no fue suficiente para poder eliminar todas las impurezas, por lo que probablemente sea necesario incrementar el número de lavados para la completa eliminación de las impurezas. Finalmente, los picos de Cu provienen de la cinta de cobre empleada para depositar las nanopartículas.

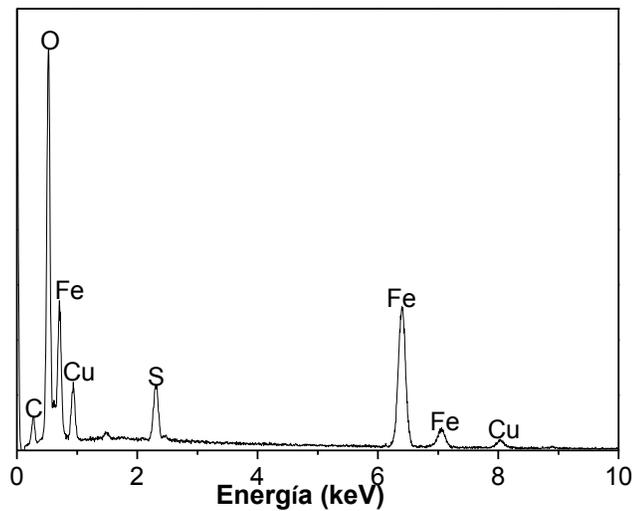
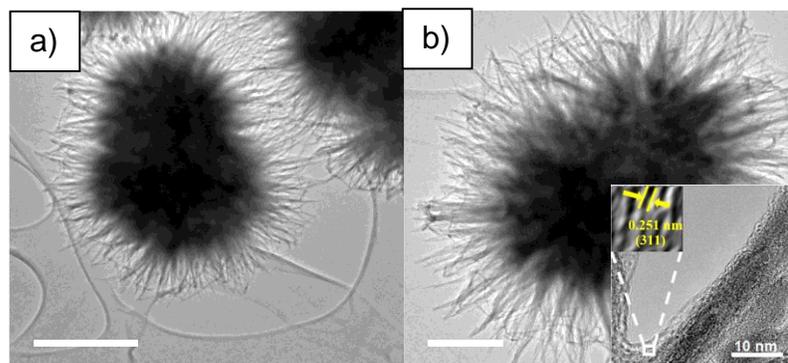


Figura 70. Análisis EDS de la muestra de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 4.2.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, TEM.

En la figura 71 se muestran los análisis de TEM de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con diferentes temperaturas de tratamientos térmicos. Se estima que, si las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pudieran ser aisladas completamente, estas presentarían una morfología en forma de nanobarras con extremos puntiagudos, que debido a las interacciones dipolo-dipolo magnético entre ellas se agruparon formando una estructura esférica del tipo erizo, véase figura 72.



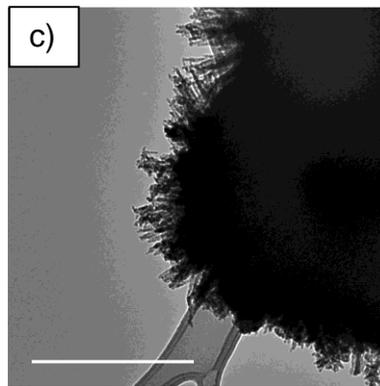


Figura 71. Imágenes TEM de las muestras de a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  150 °C, b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  300 °C y c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  500 °C.

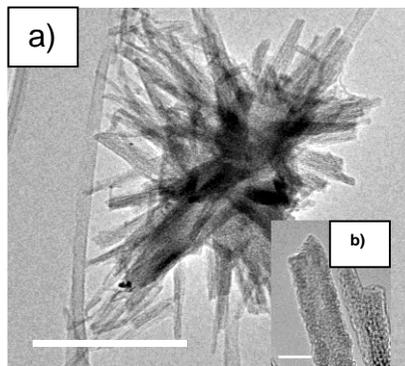


Figura 72. a) Estructura tipo “erizo” y b) nanobarras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Con ayuda del software ImageJ se realizó el cálculo del diámetro de cada erizo y cada barra, la tabla 7 muestra el promedio de los resultados obtenidos de cada medición. Mientras que la figura 73, muestra las distribuciones de los tamaños de partícula obtenidos.

Muestras	Diámetro de erizo Promedio		Diámetro de barra Promedio	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$				
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 150 °C	691 nm		33.73 nm	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 300 °C	852 nm		7.28 nm	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 500 °C	535 nm		9.60 nm	

Tabla 7. Diámetros de erizo y de barra promedio, de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

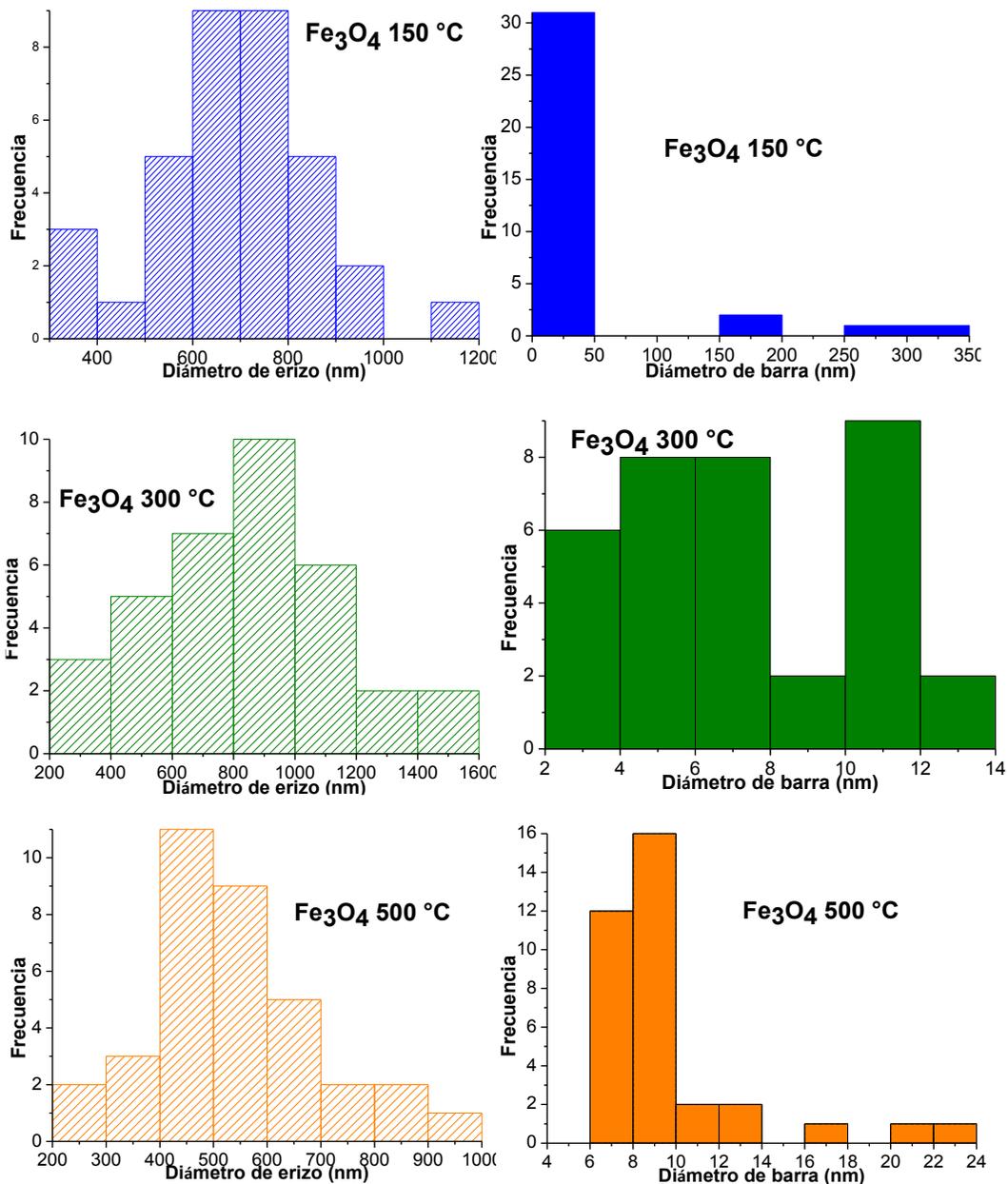


Figura 73. Histogramas de las muestras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

De acuerdo con los histogramas de la figura anterior, se puede observar una tendencia en la disminución en el tamaño de erizos y nanobarras al ir incrementando la temperatura de tratamiento térmico (a excepción de la muestra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 300 °C que mostró un diámetro promedio mayor que la muestra

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 150 °C). Dicho comportamiento entra en concordancia con los resultados obtenidos por UV-vis, TGA y TEM.

Mediante el análisis por TEM, una imagen HRTEM fue tomada en cierta área de la muestra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 300 °C (inserción en la figura 71b), el plano (311) de la fase cristalina de la magnetita fue observado, con una distancia interplanar de 0.251 nm, este resultado es consistente con los obtenidos mediante XRD mostrados en la figura 67c.

#### **4.2.7. REFLECTANCIA DIFUSA.**

Mediante la técnica de reflectancia difusa y empleando la función de Kubelka-Munk [128], se realizó el cálculo del valor de band gap de la muestra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tratada térmicamente a 300°C, que fue la muestra que se usó para la formación de las estructuras núcleo coraza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En la figura 74a se puede observar el espectro de la muestra (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 300 °C) a partir de una longitud de onda de 350 nm a 700 nm, la presencia del band gap está indicada por una disminución repentina de la reflectancia a una longitud de onda en particular. Por otro lado, en la figura 74b se muestra la gráfica de Tauc con la relación de Kubelka-Munk,  $F(R)=(1-R)^2/2R$ , donde R es la reflectancia difusa total de la muestra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y F(R) es la relación de los coeficientes de absorción y dispersión de la muestra.

Los resultados de reflectancia difusa sugieren un band gap indirecto de 1.85 eV para el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dicho valor es aproximadamente similar al obtenido por espectroscopia Uv-Vis (figura 65), mientras que la transición electrónica indirecta que presentó el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> también fue similar al reportado por Deniz et al. [132].

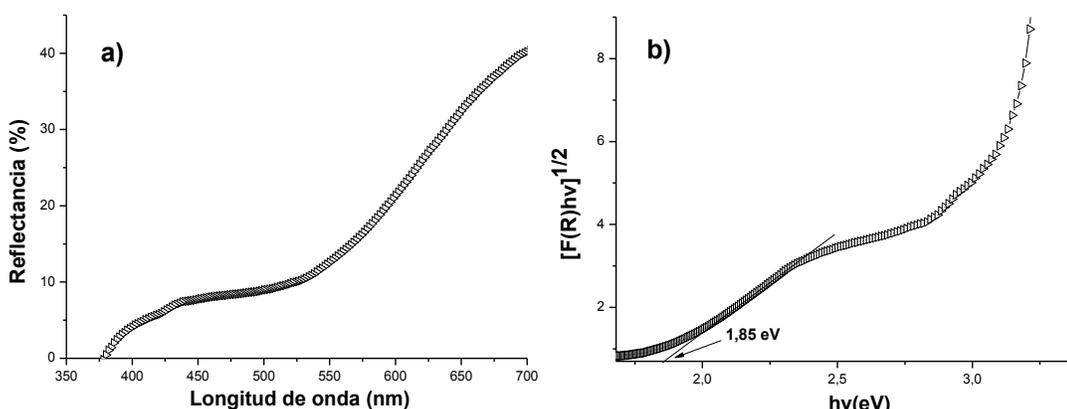


Figura 74. a) Espectro de Reflectancia Difusa y b) Grafica Tauc usando la relación de Kubelka-Munk donde  $F(R)$  es el coeficiente de absorción,  $(F(R) hv)^{1/2}$  vs la energía del fotón ( $hv$ ), de la muestra de  $Fe_3O_4$ .

### 4.3. NANOPARTÍCULAS NÚCLEO-CORAZA DE $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$

#### 4.3.1. ESPECTROSCOPIA, UV-Vis.

Las propiedades de absorción óptica de las muestras de  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  sin y con tratamiento térmico fueron estudiadas por la técnica de espectroscopía UV-Vis, figura 75. Los resultados indicaron una ampliación del rango de absorción óptica hacia una mayor longitud de onda, dichos resultados concuerdan con lo esperado en la hipótesis planteada en la sección 1.4. Como podemos observar el  $Fe_3O_4$  absorbe principalmente luz ultravioleta (figura 64) sin embargo, el  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  (figura 75) absorbe adicionalmente luz visible e infrarroja, reportes similares fueron también obtenidos por Liu et al. [156]. De acuerdo a la literatura [157], la absorción del  $ZnFe_2O_4$  se extiende del ultravioleta, visible y región NIR, mostrando un máximo alrededor de 520 nm, basado en esto, nuestro espectro UV-Vis del  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  con tratamiento térmico demostró la formación de la coraza de  $ZnFe_2O_4$  sobre las nanopartículas de  $Fe_3O_4$ , ya que las características del pico máximo ubicado en 520 nm fue observado, además de que la absorción del  $ZnFe_2O_4$  se extiende desde el UV, Vis y la región NIR.

El  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  con tratamiento térmico (figura 75b) mostro tres picos máximos de absorción localizados en 220 nm, 310 nm y 520 nm. Mientras que

el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sin tratamiento térmico (figura 75a), también mostro tres picos máximos de absorción, pero a una longitud de onda mayor, localizados en 250 nm, 360 nm y 570 nm. La banda a 360 nm corrobora la presencia de precipitados de ZnO sobre las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dicha banda estaba solapada con la del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ubicada en 316 nm. Además, se mostró una pequeña banda ancha a 570 nm. Esto es probablemente debido a que antes del tratamiento térmico existe presencia de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , pero en pequeñas cantidades, el efecto del tratamiento térmico sobre las nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  fue incrementar la absorción y un desplazamiento del pico máximo a mayores longitudes de onda fue observado. Como se menciona en los resultados de DRX (véase figura 77), el tratamiento térmico promueve la formación de una aleación entre los dos materiales  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el ZnO, lo que afecta el espectro de absorción.

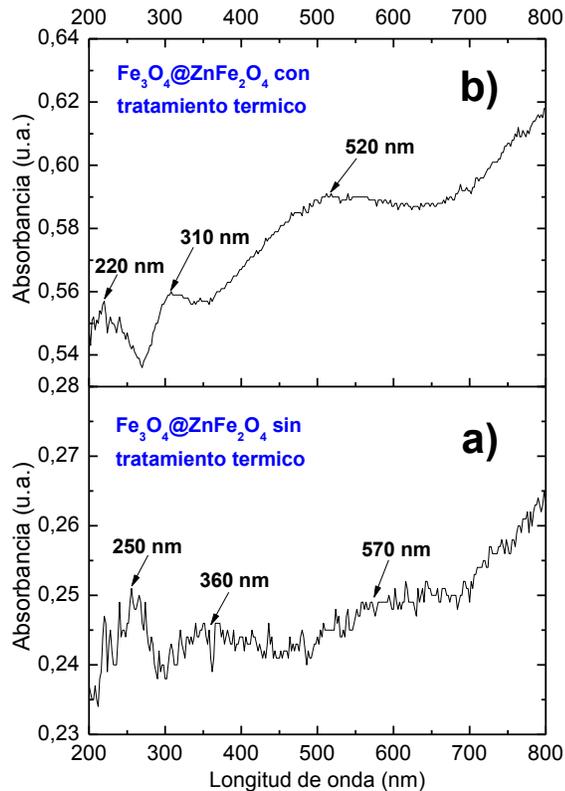


Figura 75. Espectro UV-Vis de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico (550 °C).

#### 4.3.2. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA EN EL IR, FTIR.

Los espectros FTIR de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (tratadas térmicamente a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) y núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (con y sin tratamiento térmico a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) son mostrados en la figura 76. Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (véase figura 76a) presentaron tres picos de absorción en el IR, el primero ubicado en  $3296\text{ cm}^{-1}$  comúnmente asignado a los modos de estiramiento de los grupos  $-\text{OH}$  o moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie de las partículas de magnetita, el segundo pico se encuentra ubicado en  $1637\text{ cm}^{-1}$  el cual es asignado a las vibraciones de flexión O-H [137], mientras que el tercer pico se encuentra en  $1110\text{ cm}^{-1}$  y es asignado a la vibración de los iones sulfato de la materia prima utilizada para la síntesis del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [135]. El pico de absorción ubicado en  $586\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de estiramiento Fe-O del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [137], [156], fue observado corroborando la obtención de la fase magnetita. Shal et al. [137] obtuvieron un espectro FTIR similar al obtenido por nosotros para la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

La presencia del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en las nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sin tratamiento térmico (figura 76b) fue corroborada por los picos ubicados en  $3296\text{ cm}^{-1}$ ,  $1637\text{ cm}^{-1}$  y  $1115\text{ cm}^{-1}$ . El desplazamiento a un número de onda más alto de las bandas a  $1637\text{ cm}^{-1}$  y  $1115\text{ cm}^{-1}$  probablemente se deba a la formación de la aleación entre el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el  $\text{ZnO}$ .

Por otro lado, la presencia del  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en las nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  fue corroborada por el pico a  $1115\text{ cm}^{-1}$  debido a la formación del enlace Zn-O-Fe [158]. Los dos picos ubicados en  $2980\text{ cm}^{-1}$  y  $2890\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a vibraciones de estiramiento CH [126] indicando la presencia de materia orgánica proveniente del acetato de zinc dihidratado utilizado para la síntesis de la coraza en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Los picos a  $1414\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del  $-\text{COO}-$ , respectivamente, la señal a  $692\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al  $\delta\text{COO}^-$  correspondiente al reactivo  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  utilizado como fuente de iones  $\text{Zn}^{2+}$  para la formación de la coraza [159], [160]. Además, el pico a  $1250\text{ cm}^{-1}$  es característico de los ésteres [161]. Debido a las limitaciones del equipo no conseguimos observar el pico de absorción a  $416\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración Zn-O del  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [156].

Por último, la figura 76c muestra el efecto del tratamiento térmico sobre las nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Como podemos observar el tratamiento térmico a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  incremento la intensidad de la banda ubicada en

1122  $\text{cm}^{-1}$ , esto debido a la formación de un mayor número de enlaces Zn-O-Fe, lo que corrobora la formación de la aleación del  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Asimismo, se observó una disminución en la intensidad de la banda OH ubicada en 3315  $\text{cm}^{-1}$ , esto debido a la pérdida de agua. Las bandas a 692  $\text{cm}^{-1}$ , 1414  $\text{cm}^{-1}$  y 1560  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a la vibración  $\text{COO}^-$  correspondientes a la materia prima  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , desaparecieron debido a que su descomposición térmica ocurre en el rango de temperatura de 150-320  $^\circ\text{C}$  [160].

Por otro lado, la banda observada a 1382  $\text{cm}^{-1}$  puede ser un indicativo de la presencia de nitrato [136] y el pico ubicado en 1460  $\text{cm}^{-1}$  es asignado a vibraciones de carbonato [161] formado a partir de materia prima con temperatura.

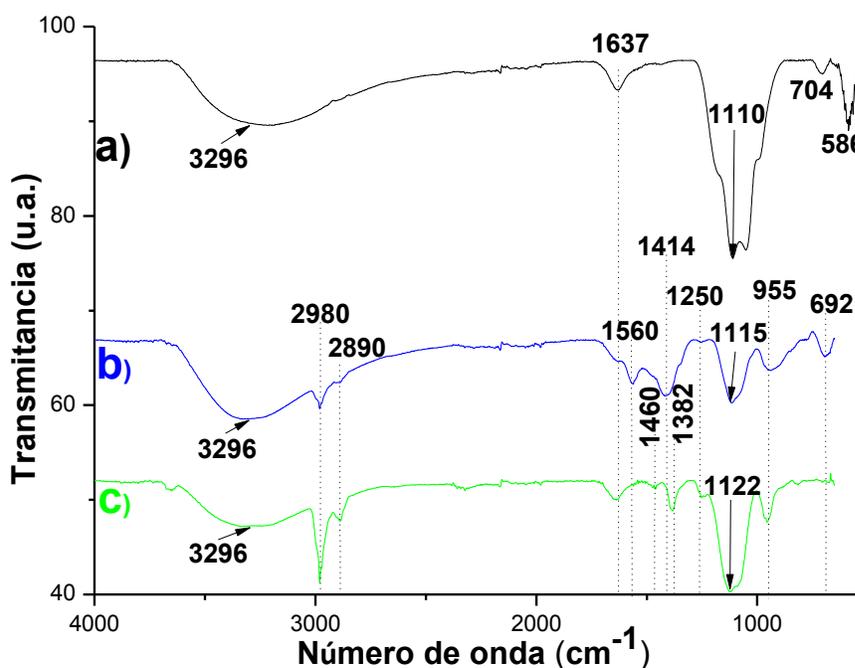


Figura 76. Espectros FTIR de las nanopartículas de a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  sin tratamiento térmico y c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  con tratamiento térmico.

#### 4.3.3. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA, DRX.

Los resultados de DRX de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  con y sin tratamiento térmico, son mostrados en las figuras

77d y 77c, respectivamente. Para una mayor comparación también son mostrados los difractogramas de las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (tratada térmicamente a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $\text{ZnO}$  (6.5 horas, 30 bolas), figura 77a y 77b, respectivamente. Las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con tratamiento térmico (figura 77d) mostraron la fase cristalina Franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , carta de difracción No. 22-1012 con un sistema cristalino cúbico) con constantes de celda  $a=b=c=8.441\text{ \AA}$ . Los picos de difracción fueron identificados en  $2\theta$  de  $18.19^\circ$ ,  $29.81^\circ$ ,  $35.32^\circ$ ,  $36.86^\circ$ ,  $42.89^\circ$ ,  $53.18^\circ$ ,  $56.60^\circ$  y  $62.18^\circ$ , correspondiente a los índices de Miller (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) y (4 4 0), respectivamente.

Al realizar una comparación entre los difractogramas del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con tratamiento térmico y el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , podemos observar grandes cambios en los patrones de difracción, y es que se ha comprobado que una aleación puede provocar cambios obvios en los patrones de difracción de los materiales [162], lo que sugiere que el crecimiento de la capa de  $\text{ZnO}$  sobre las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  produjo una capa de aleación cristalina. Esto puede explicarse por la difusión atómica en la interfaz. Probablemente algunos cationes  $\text{Zn}^{2+}$  se incorporaron en la red de la magnetita [163].

La figura 77d muestra que el crecimiento de la red de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fue más a lo largo de la dirección cristalográfica (311). Los picos se pueden indexar a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , porque ambos tienen una estructura cristalina similar, en fase cúbica. Resultados similares a los nuestros fueron también observados por Liu et al., para los compuestos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sintetizados por un método diferente al nuestro [156]. Hasta la fecha, en relación con las estructuras núcleo-coraza partiendo de semillas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con depósito de  $\text{ZnO}$  sobre ellas, al igual como nosotros lo llevamos a cabo, no se ha detectado ninguna aleación de los materiales en la coraza como en nuestro caso ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), en la literatura con este método se han obtenido estructuras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnO}$ .

Para corroborar la influencia del tratamiento térmico en la estructura de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , la figura 77c muestra el análisis DRX antes y la figura 77d muestra el después del tratamiento térmico a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  de las estructuras núcleo coraza. Como se puede observar el tratamiento térmico provocó un cambio en la cristalinidad, ya que antes del tratamiento térmico la cristalinidad era baja, con un difractograma similar al  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dicho difractograma mostró picos a  $2\theta$  de  $29.9^\circ$ ,  $35.3^\circ$ ,  $56.6^\circ$  y  $62^\circ$  (siendo los picos a  $35.3^\circ$  y  $62^\circ$ , con mayor intensidad que el del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),

correspondiente a los índices de miller (220), (311), (511) y (440) de las fases cristalinas de Magnetita y Franklinita.

Por otro lado, al comparar el difractograma del ZnO con los demás difractogramas, podemos observar una gran diferencia entre ambos y es que el ZnO como se comentó anteriormente no se obtuvo como coraza, sino que se difundió por el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ver ecuación 1) gracias al tratamiento térmico, dando lugar a la fase ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dicha difusión se dio sobre los erizos. Debido a la formación de la perfecta aleación homogénea de la Franklinita no nos permite observar por DRX la estructura cristalina del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> inicial. Es importante mencionar que por ello nuestra estructura núcleo-coraza es denominada Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

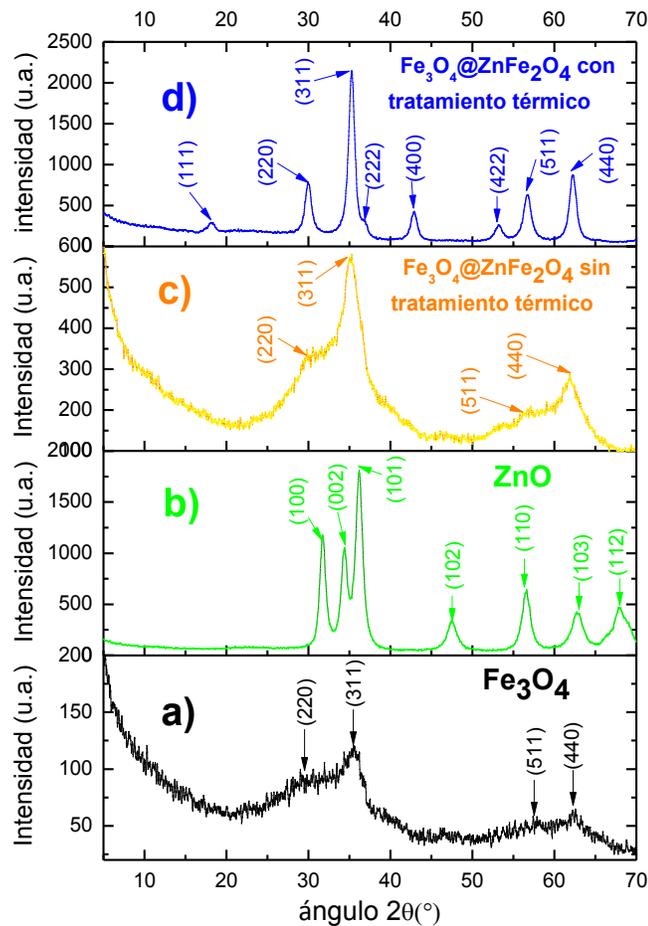


Figura 77. Difractogramas de las muestras de a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, b) ZnO, c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sin tratamiento térmico y d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con tratamiento térmico.

El tamaño de cristal para las muestras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sin y con tratamiento térmico, fue realizado mediante el método de Williamson-Hall. Obteniendo un tamaño de cristal para la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sin tratamiento térmico de 94.28 Å y para la muestra con tratamiento térmico de 91.24 Å.

#### 4.3.4. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y COMPOSICIONAL, FESEM.

La morfología y análisis composicional de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con y sin tratamiento térmico, fueron analizadas por la técnica de FESEM, véase figura 78.

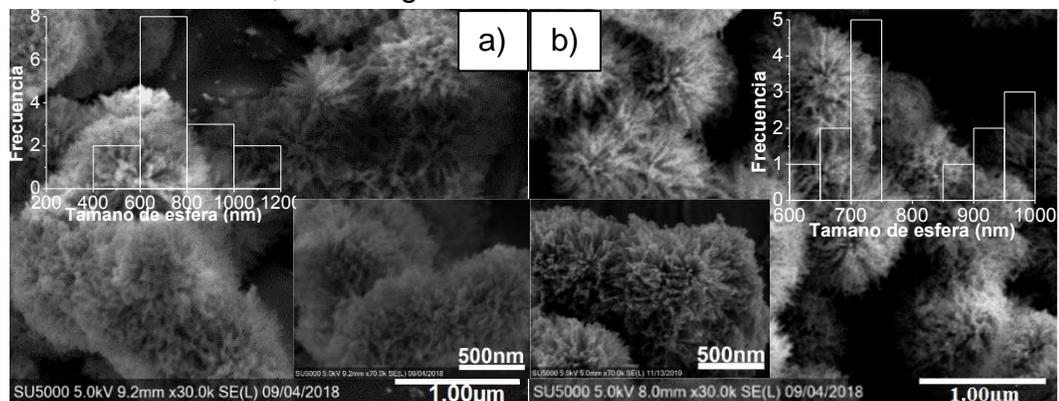


Figura 78. Nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico (550 °C).

Como se puede observar en la figura 78b, las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mostrarán una morfología en forma de esferas parecidas a erizos, similar a la mostrada por las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sin embargo, con una capa depositada en su superficie, en donde la capa parece encapsular las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Usando el software ImageJ, se determinó un diámetro promedio de 840 nm para las esferas formadas por nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , el histograma se muestra en la esquina superior derecha de la figura 78b. Como era de esperarse el tamaño de las esferas formadas por  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (figura 78b) es mayor que el de las esferas formadas por solo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (figura 69).

Por otro lado, los resultados de FESEM también corroboraron la influencia del tratamiento térmico sobre la estructura de las nanopartículas núcleo-coraza.

Ya que como se puede observar el tratamiento térmico de las nanopartículas núcleo-coraza causó un cambio en su morfología. Antes del tratamiento térmico (véase figura 78a) la capa de ZnO es más gruesa, parece que el ZnO se encuentra aglomerado sobre las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, después del tratamiento térmico (figura 78b) se observa una mayor distribución del ZnO sobre las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de acuerdo con los resultados de DRX se formó una aleación homogénea de la Franklinita en las esferas tipo erizo. Usando el software ImageJ, se determinó un diámetro promedio de 884 nm para las esferas formadas por nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnFe_2\text{O}_4$  sin tratamiento térmico, el histograma se muestra en la esquina superior izquierda de la figura 78a. Como era de esperarse el tamaño de las esferas formadas por  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnFe_2\text{O}_4$  sin tratamiento térmico (figura 78a) es un poco mayor que el de las esferas formadas por  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnFe_2\text{O}_4$  con tratamiento térmico (figura 78b), esto debido a la capa de ZnO que se encuentra aglomerada sobre las partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Por último, en la figura 79 se muestra un análisis por mapeo por FESEM y los resultados de EDS de la muestra de Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnFe_2\text{O}_4$  con tratamiento térmico, en donde se identifica principalmente la presencia de átomos de Oxígeno, Hierro y Zinc, para esta clase de nanopartículas. Además, se observó la presencia de átomos de carbono y azufre, esto debido a la presencia de impurezas del sulfato férrico amónico, urea y tolueno usando en la síntesis y dispersión de las nanopartículas.

Al igual que en el caso de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en este caso el método de lavado empleado también no fue suficiente para poder eliminar todas las impurezas, por lo que es necesario incrementar el número de lavados para una mayor purificación. Finalmente, las señales de Cu provienen de la cinta de cobre empleada para depositar las nanopartículas. El análisis por mapeo corroboró la presencia y distribución homogénea del Fe y Zn sobre todas las esferas.

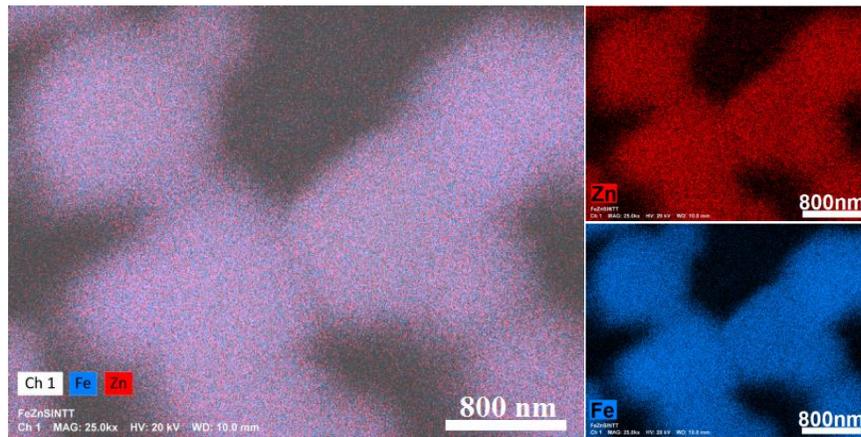
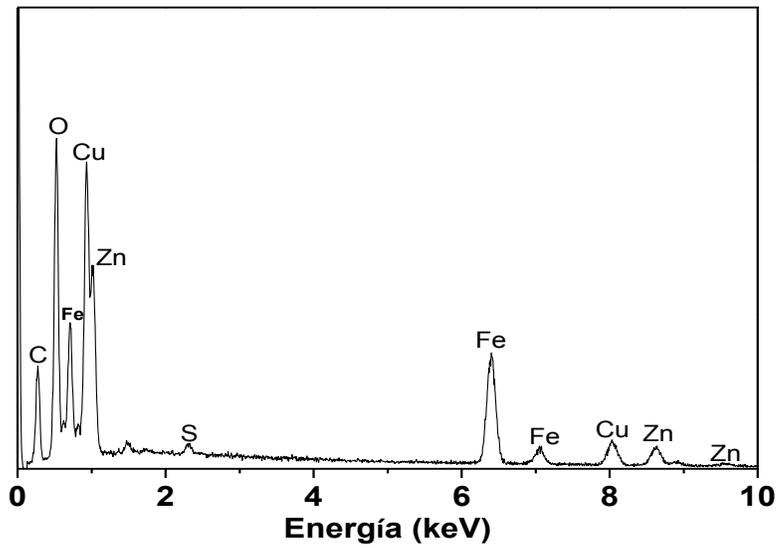


Figura 79. Micrografías de FESEM por mapeo y EDS, de las nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con tratamiento térmico; azul (Fe) y rojo (Zn).

La relación atómica se midió en diferentes áreas de aproximadamente 8 micras, la tabla 8 muestra la relación atómica promedio.

Razón atómica	% atómico promedio
Fe/Zn	4.25
O/Fe	2.23
O/Zn	9.49

Tabla 8. Relación atómica del Fe/Zn, O/Fe y O/Zn en nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Los valores obtenidos de las relaciones atómicas se acercan a las relaciones en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , probablemente las variaciones se deben a la presencia de impurezas relacionadas con la materia prima utilizada durante la síntesis y otra fase de óxido de hierro en pequeña cantidad (hematita), además del hecho de que la proporción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  no es estrictamente de 1 a 1.

#### 4.3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, TEM.

En la figura 80 se muestra los análisis por TEM, de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con tratamiento térmico. Una estructura de núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  puede observarse claramente. Las nanoestructuras en forma de aguja estaban cubiertas de forma homogénea por nanogranos. Los núcleos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  parecen más oscuros que las capas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  debido probablemente a la mayor densidad electrónica del primero (probablemente la absorción electrónica en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es más fuerte en  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) [137]. Al comparar la morfología de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (figura 69) con la de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (figura 80), se observó una capa compuesta por pequeñas partículas (nanogranos), que se depositaron aleatoriamente sobre las estructuras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  similares a erizos. El diámetro promedio de las nanoestructuras en forma de agujas cubiertas por nanogranos fue de aproximadamente 17 nm, estos datos fueron calculados por el software ImageJ.

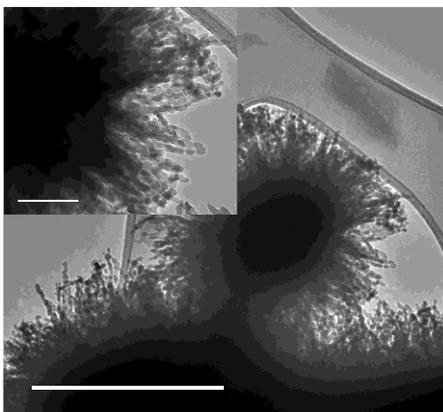


Figura 80. Micrografías de TEM de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

Gracias a los resultados de TEM, imágenes HRTEM fueron tomadas en ciertas áreas de las nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con tratamiento

térmico, ver inserciones en figuras 81a y 81b. Dichas imágenes permitieron el cálculo de la distancia interplanar de la capa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . En las inserciones de la figura 81a, se midió el plano (311) con una distancia interplanar de 0.252 nm (valor muy cercano para dicho plano en la fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),  $d \approx 2.53 \text{ \AA}$  ( $2\text{-Theta}=35.42^\circ$ ), carta de difracción No. 19-0629). Asimismo, se midió el plano (222) con una distancia interplanar de 0.243 nm (valor notablemente cercano para dicho plano en la fase Franklinita ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ),  $d \approx 2.43 \text{ \AA}$  ( $2\text{-Theta}=36.86^\circ$ ), carta de difracción No. 22-1012). Por otro lado, en la inserción de la figura 81b, se midió el plano (111) con una distancia interplanar de 0.463 nm (valor cercano para dicho plano en la fase Franklinita,  $d \approx 4.87 \text{ \AA}$  ( $2\text{-Theta}=18.19^\circ$ ), carta de difracción No. 22-1012). Estos resultados son consistentes con los resultados de DRX (figura 77).

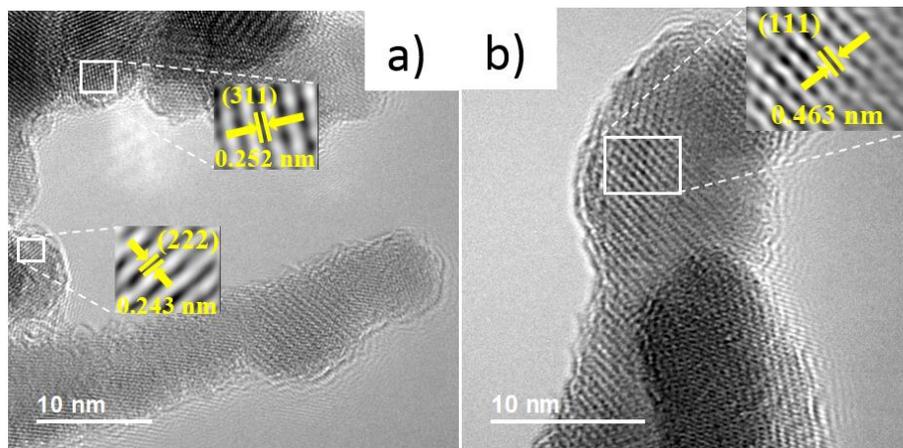


Figura 81. Imágenes HRTEM en recuadros de las figuras 80a y 80b.

#### 4.3.6. REFLECTANCIA DIFUSA.

Los resultados de reflectancia difusa de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  con tratamiento térmico son mostrados en la figura 82a. Mientras que el cálculo del valor del band gap se realizó empleando la función de Kubelka-Munk, siguiendo el mismo procedimiento reportado por Díaz-Cruz et al. [128], figura 82b. Los espectros de reflectancia difusa de las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  son mostrados desde una longitud de onda de 350 nm a 700 nm. Mediante la relación de Kubelka-Munk, se determinó la naturaleza de la transición electrónica de las nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ . En la figura 82b se muestra las gráficas de Tauc con la relación de Kubelka-Munk,  $F(R)=(1-R)^2/2R$ , donde R es la

reflectancia difusa total de la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y  $F(R)$  es la relación de los coeficientes de absorción y dispersión de las muestras. Los resultados de reflectancia difusa sugieren dos band gaps indirectos de 1.85 eV y 2.54 eV, el primero debido al  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el segundo debido al  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . El valor del band gap para el  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  es similar al reportado por Krushitha Shetty et al. [164].

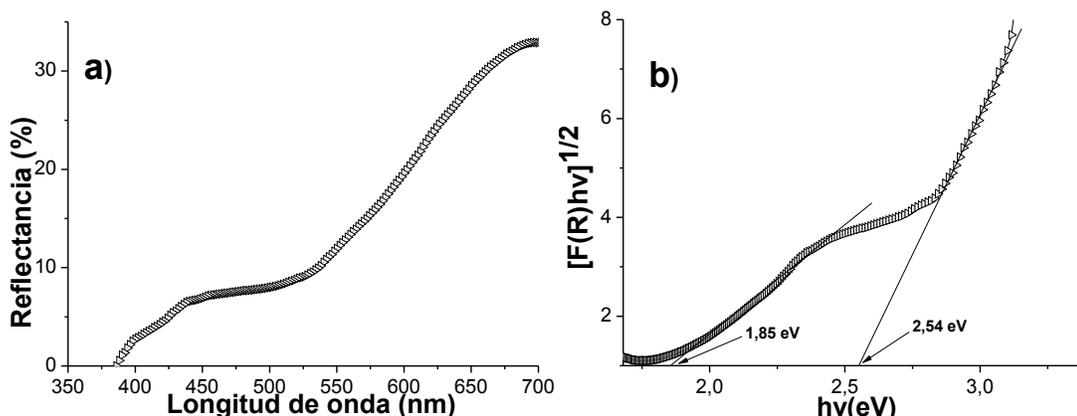


Figura 82. a) Espectro de Reflectancia Difusa y b) Gráfica Tauc usando la relación de Kubelka-Munk donde  $F(R)$  es el coeficiente de absorción,  $(F(R) hv)^{1/2}$  vs la energía del fotón ( $hv$ ), de la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

## 4.4. NANOCOMPUESTOS DE P3HT-ZnO

### 4.4.1. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA EN EL IR, FTIR.

A partir de la técnica de espectroscopía FTIR, se identificaron los principales grupos funciones y modos de vibración de las muestras de P3HT, ZnO y de los nanocompuestos de P3HT-ZnO, véase figura 83. Dichos resultados demuestran la incorporación del ZnO en el P3HT, así como su interacción y los efectos producidos en los nanocompuestos obtenidos.

El P3HT y los nanocompuestos de P3HT-ZnO mostraron un pico de absorción a  $819 \text{ cm}^{-1}$ , el cual es debido a la vibración fuera del plano del anillo de tiofeno 2,3,5-trisustituido creado por la polimerización del 3-hexiltiofeno [92], demostrando de esta manera que el monómero 3-hexiltiofeno ha sido polimerizado exitosamente en todos los nanocompuestos. Todos los nanocompuestos P3HT-ZnO mostraron las bandas características del P3HT. Por otro lado, la banda ancha asociada con el estiramiento C-S en el P3HT

ubicada en  $1110\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo con Jaimes et al. [165] cambia a medida que se modifica la concentración de CdS en los nanocompuestos P3HT-CdS, por lo que al aumentar la concentración de CdS, aumenta la intensidad de la banda ubicada en  $1090\text{ cm}^{-1}$ . En nuestro caso los nanocompuestos de P3HT-ZnO también presentaron dicha banda, observando una disminución de la banda a  $1090\text{ cm}^{-1}$  a medida que se incrementó la concentración de ZnO en el P3HT. Lo que se podría asociar a una mayor interacción del ZnO con el P3HT, al emplear una menor concentración de ZnO.

La presencia del ZnO en el P3HT fue corroborado por un desplazamiento de banda ubicado en  $3055\text{ cm}^{-1}$  el cual corresponde a la vibración de estiramiento aromático C-H del anillo de tiofeno [85], dicha banda sufrió un corrimiento hacia un menor número de onda al incrementar la concentración de ZnO.

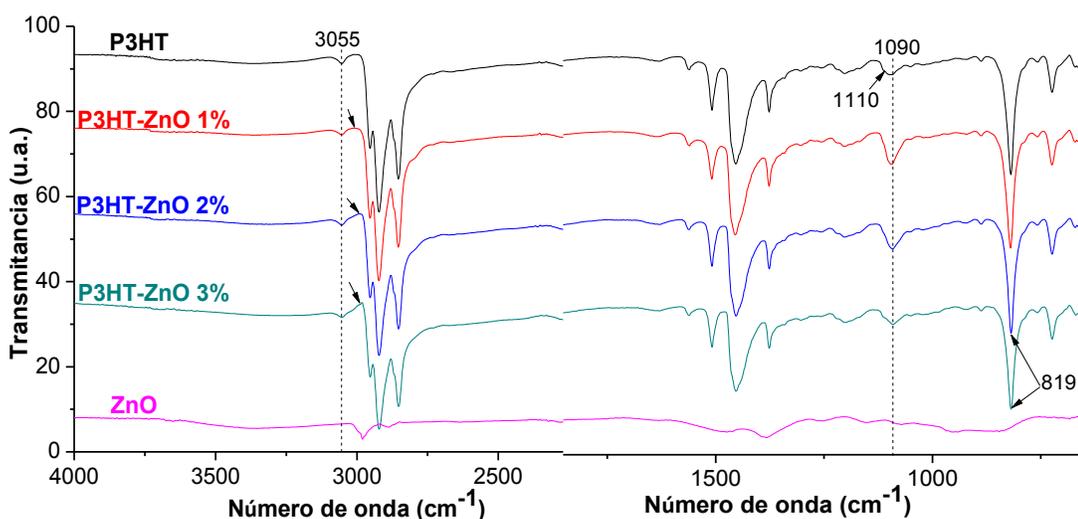


Figura 83. Espectros FTIR de las muestras de P3HT, ZnO y P3HT-ZnO.

Con ayuda de los espectros FTIR se determinó la relación entre la intensidad de estiramiento simétrico C=C ( $1456\text{ cm}^{-1}$ ) y estiramiento asimétrico C=C ( $1510\text{ cm}^{-1}$ ) para poder calcular la longitud de conjugación de cada una de las muestras. Para una mayor longitud de conjugación en la cadena polimérica, la relación  $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$  es menor, y cuanto mayor es la longitud de conjugación, mayor es la conductividad de la cadena polimérica. La tabla 9 muestra los valores de longitud de conjugación calculadas para las muestras de nanocompuestos de P3HT-ZnO.

Muestra	Longitud de conjugación
P3HT	2.05

Muestra	Longitud de conjugación
P3HT-ZnO 1%	2.39
P3HT-ZnO 2%	2.01
P3HT-ZnO 3%	1.98

Tabla 9. Longitud de conjugación de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

De la tabla anterior se puede apreciar el efecto de la incorporación de las Nps de ZnO en la matriz polimérica del P3HT, ya que se observó un incremento en la longitud de conjugación al ir incrementando la concentración de Nps de ZnO. Sin embargo, el compuesto P3HT-ZnO 1% mostró una longitud de conjugación menor que el P3HT.

#### 4.4.2. MEDICIÓN DE ESPESOR Y RUGOSIDAD DE PELÍCULAS POR AFM

Mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se midió el espesor y rugosidad de las películas obtenidas por spin coating, correspondientes a las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO. A cada película se le realizó una medición en el centro de la película, así mismo se midió su rugosidad. En la figura 84 se puede observar los espesores obtenidos de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO a diferentes concentraciones de Nps de ZnO.

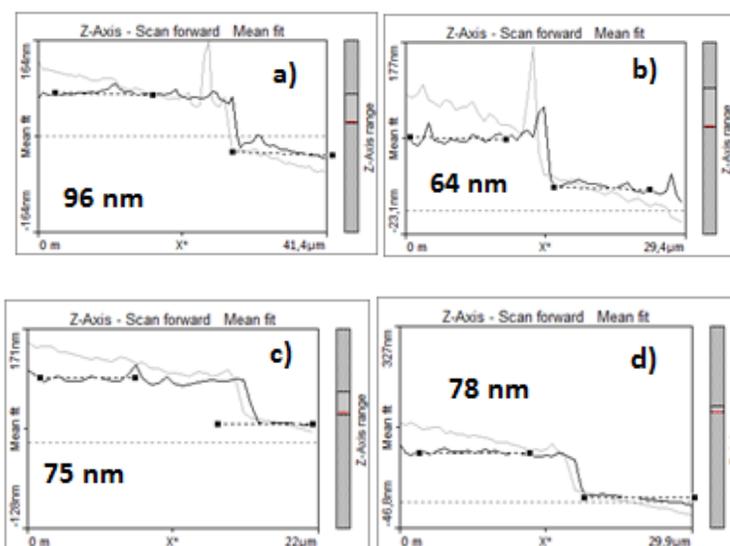


Figura 84. Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-ZnO 1%, c) P3HT-ZnO 2% y d) P3HT-ZnO 3%, obtenidos del centro de la película.

De la figura anterior se observó un aumento en el espesor de película al ir incrementando la concentración de Nps de ZnO en el P3HT. De acuerdo con los resultados de FTIR, se observó una mayor interacción del ZnO con el P3HT, al emplear una menor concentración de ZnO. Por lo que a una concentración del 1% de ZnO existe una mayor interacción del ZnO con las cadenas poliméricas del P3HT, esto provocaría que las nanopartículas de ZnO puedan interactuar mayormente con diferentes cadenas poliméricas, lo que provocaría un acercamiento más corto de las cadenas poliméricas, reduciendo así el espacio entre cadenas y consecuentemente provocando una compactación del material. De esta manera a una mayor interacción, una mayor compactación y por lo tanto un menor grosor, dicho grosor incrementa al disminuir la compactación y la interacción del ZnO con el P3HT. Con dichos valores de los espesores, se pudieron normalizar los espectros de absorción UV-Vis de cada muestra. Por otro lado, la figura 85 muestra la morfología por AFM y las rugosidades obtenidas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO a diferente concentración.

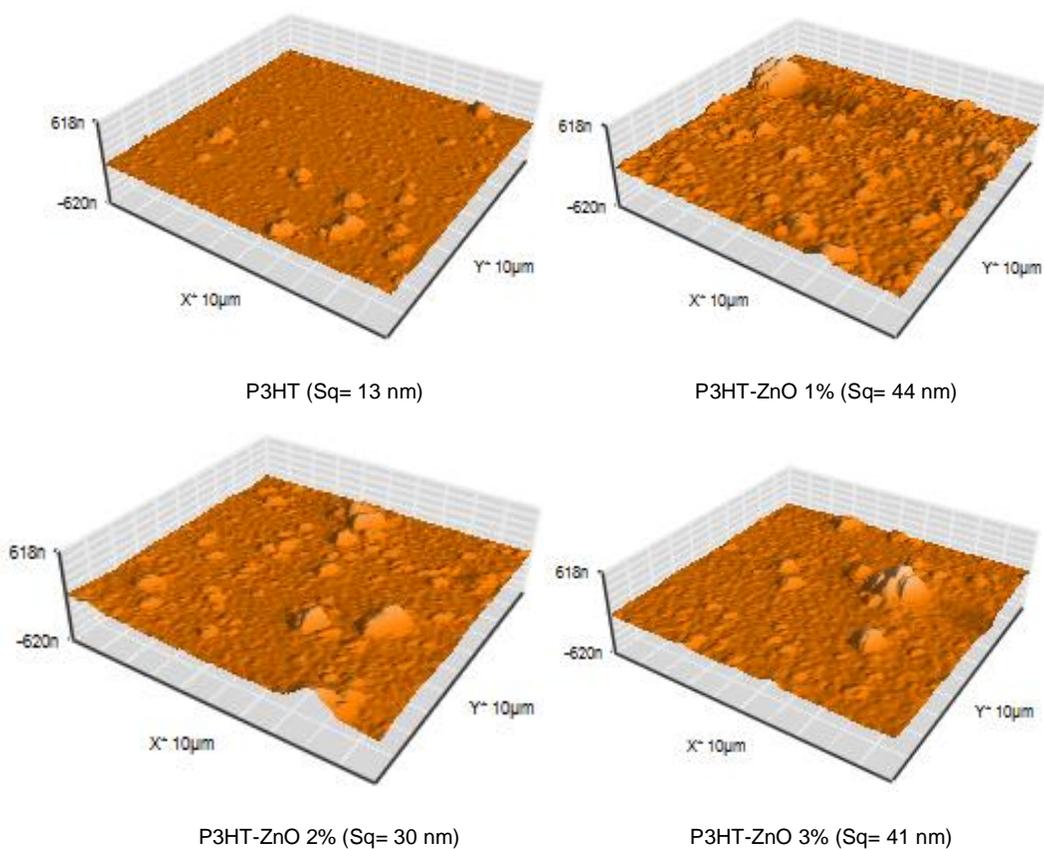


Figura 85. Morfología AFM y rugosidad de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO, obtenidos del centro de la película.

Las imágenes de AFM mostrarán una morfología del P3HT con algunos granos y grumos más grandes, probablemente estos se deban a impurezas presentes, mientras que la morfología de los nanocompuestos P3HT-ZnO mostraron una morfología diferente a la del P3HT, esto debido a la incorporación del ZnO. La rugosidad de los nanocompuestos fue mayor que la del P3HT. Al comparar los nanocompuestos P3HT-ZnO, se observó una pequeña disminución en la rugosidad (P3HT-ZnO 1% y 2%) al incrementar la concentración de ZnO, aunque si incrementó el número de grumos más grandes al incrementar dicha concentración de ZnO en el P3HT. Una morfología más homogénea fue observada para el nanocompuesto P3HT-ZnO 1%, lo cual se debe a una mejor integración de las nanopartículas de ZnO en la matriz polimérica, estos resultados concuerdan con los obtenidos por FTIR.

#### **4.4.3. ESPECTROSCOPIA, UV-Vis**

Las propiedades de absorción óptica de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO, fueron determinadas mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis), figura 86. La incorporación del ZnO en el P3HT causó un incremento en la intensidad de absorción de la banda  $\pi$ - $\pi^*$ , este incremento no fue directamente proporcional a la concentración de nanopartículas de ZnO, ya que la muestra con un contenido de 1% de ZnO dio una absorbancia similar a la muestra con un contenido de 3% de ZnO. De acuerdo con los resultados de FTIR y AFM, existe una mayor interacción del ZnO y el P3HT al emplear una menor concentración de nanopartículas de ZnO (P3HT-ZnO 1%), dicha interacción se traduce en una mayor compactación del material. De esta manera cuando la radiación incide sobre la película, afecta a un mayor número de cadenas de P3HT, aumentando su absorbancia. Para el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO 2% y P3HT-ZnO 3%, esta interacción entre ZnO y P3HT ya no es tan significativa, sin embargo, comienza hacer significativa la presencia del ZnO, ya que su absorción en la región UV puede ser mejorada al combinarse con otros materiales [166].

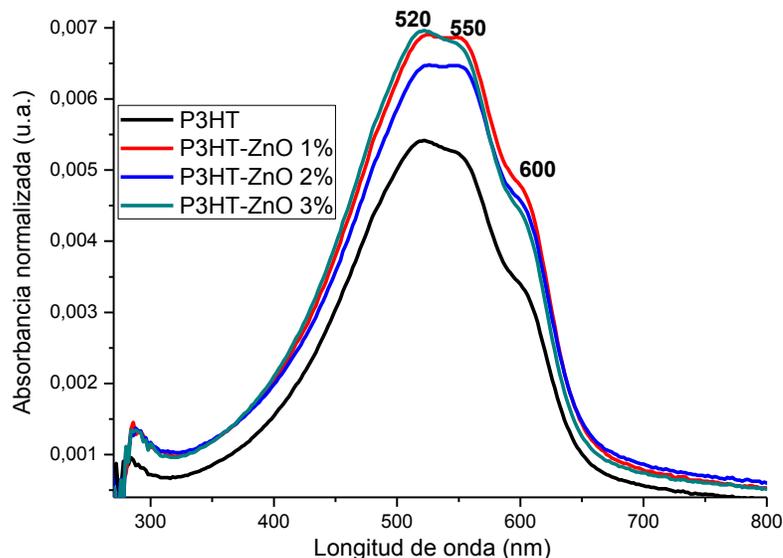


Figura 86. Espectros UV-vis de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

El estado de agregación de las cadenas poliméricas de P3HT puede evaluarse mediante espectroscopia UV-Vis [167]. Y es que cuando el P3HT es depositado sobre un sustrato, existe un mayor orden de las cadenas poliméricas de P3HT y lo es aún más tratándose de un P3HT regioregular, por lo que en este tipo de P3HT regularmente aparecen dos hombros de absorción vibrónica a 550 nm y 600 nm en la banda  $\pi$ - $\pi^*$ , los cuales se asocian con interacciones entre cadenas de polímeros altamente cristalinos [168], reportes previos también han demostrado que la presencia de estos hombros se correlaciona con una mayor movilidad de huecos en el polímero [169].

Por otro lado, el pico de absorción máximo se encuentra ubicado en 520 nm, el cual corresponde principalmente a la banda  $\pi$ - $\pi^*$  [85]. Como podemos observar (véase figura 86) la apariencia en intensidad de estos picos no resultó disminuida por lo que podemos confirmar que el apilamiento intermolecular del P3HT no se vio afectado por la presencia del ZnO. Por el contrario, para los compuestos con concentraciones más bajas de ZnO (1 y 2%), la intensidad del pico vibrónico a 550 nm fue incrementada, lo cual indica un mejoramiento del orden molecular. Para el caso del nanocompuesto P3HT-ZnO 3% presentó un espectro similar al P3HT.

Los valores del band gap para el P3HT y nanocompuestos de P3HT-ZnO fueron calculados mediante la relación de Tauc Plot, considerándolos como materiales de transición directa. Dichos valores son mostrados en la figura 87

y resumidos en la tabla 10. Como se puede observar los valores de band gap de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO fueron similares.

Muestra	Band gap (eV)	Muestra	Band gap (eV)
P3HT	1.94	P3HT-ZnO 1%	1.94
		P3HT-ZnO 2%	1.94
		P3HT-ZnO 3%	1.95

Tabla 10. Band gap de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

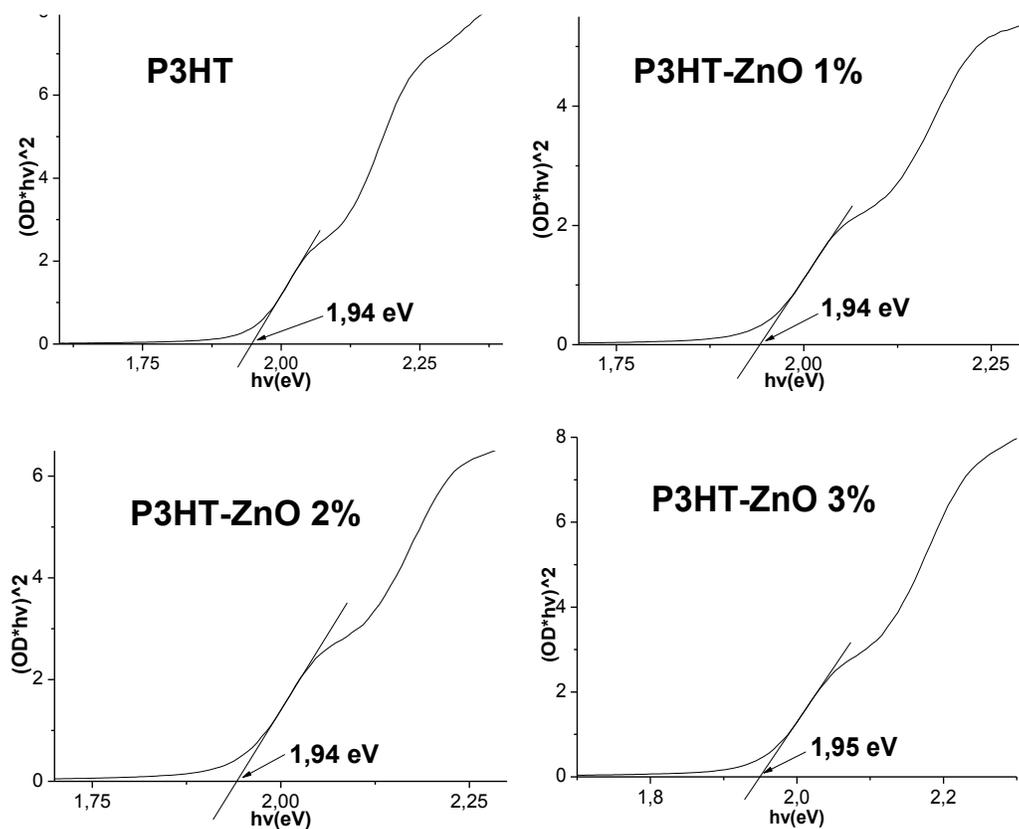


Figura 87. Gráficas Tauc; band gap directo de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO a diferente concentración de nanopartículas de ZnO.

#### 4.4.4. FOTO-RESPUESTA

La conductividad de los semiconductores como el P3HT está determinada por la concentración de portadores de carga (electrones) y la movilidad de estos. Esta concentración de portadores de carga incrementa cuando son iluminados

por fotones con energías próximas o mayores que la energía de la banda prohibida, contribuyendo así al aumento de la conductividad del semiconductor. Esto quiere decir que podemos tener dos conductividades muy diferentes en un mismo material, dependiendo de que si se encuentra bajo iluminación o no.

Para conocer las propiedades eléctricas del P3HT y nanocompuestos de P3HT-ZnO, en estado dopado y no dopado, se realizaron mediciones por la técnica de foto-respuesta a las películas obtenidas por spin coating. A dichas películas se les pintaron en su superficie un par de electrodos de contacto con pintura de plata de aproximadamente 0.8 cm de separación y 0.8 cm de largo, posteriormente se le aplicó un voltaje de 1 Volt entre los electrodos de contacto y se midió la intensidad de corriente que circulaba entre contacto y contacto. Todo se realizó en un cuarto oscuro, programando para realizar la medición en un tiempo determinado de 30 s (10 s en oscuridad, 10 s en iluminación y 10 s en oscuridad). Al final se obtuvo una gráfica de la intensidad de corriente (A) en función del tiempo, y con la cual se calculó la conductividad (S/m) conociendo el espesor de la película obtenida por AFM. Los equipos empleados fueron una fuente de voltaje Keithley 230, un multímetro Keithley 619 y una lámpara de Tungsteno (luz policromática) con iluminación de  $1000 \text{ Wm}^{-2}$ . En la figura 88 se muestra las gráficas obtenidas de foto-respuesta de la muestra de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO en estado no dopado.

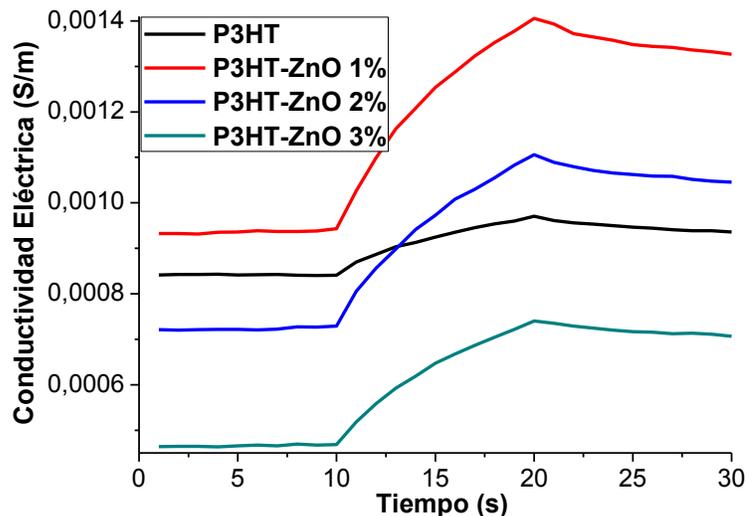


Figura 88. Gráficas de foto-respuesta de las películas no dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

Como se puede observar en la gráfica la incorporación del ZnO en el P3HT incrementó la foto-respuesta de P3HT. Sin embargo, en comparación con el P3HT, la conductividad solo fue incrementada para el compuesto con 1% de ZnO. La conductividad inicial y la foto-respuesta de los nanocompuestos de P3HT-ZnO disminuyó al incrementar la concentración de nanopartículas de ZnO en el P3HT a concentraciones de 2 % y 3%. Esto probablemente debido a que para el compuesto con 1% de ZnO existe mayor interacción entre el P3HT y el ZnO, dichos resultados entran en concordancia con los obtenidos por FTIR, UV-VIS y AFM. El decremento en la conductividad de los nanocompuestos de P3HT-ZnO se debe probablemente a una menor presencia de cadenas poliméricas de P3HT ya que como se observó en la síntesis, el rendimiento de reacción de polimerización fue disminuido al incorporar las nanopartículas de ZnO en la síntesis del P3HT. En conclusión, la incorporación del ZnO en el P3HT hizo incrementar la foto-respuesta y la conductividad eléctrica de los nanocompuestos obtenidos, esto logrado solo a concentraciones bajas (1%), sin embargo, a mayor concentración la conductividad fue disminuida pero la foto-respuesta fue incrementada. Así mismo, la foto-respuesta no fue reversible, pero si estable al pasar nuevamente a oscuridad. La siguiente figura 89 se muestra las gráficas obtenidas de foto-respuesta de la muestra de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO en estado dopado.

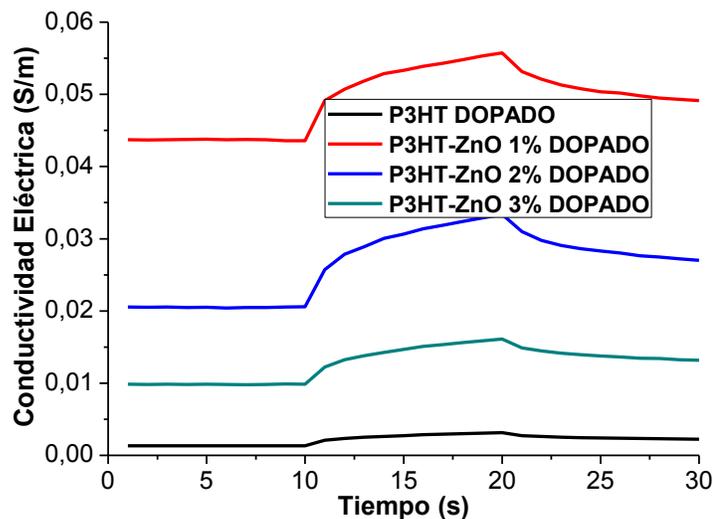


Figura 89. Gráficas de fotorrespuesta de las películas dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

De la gráfica anterior se pudo observar que, para el caso dopado de las películas, la incorporación de ZnO en P3HT benefició tanto la fotoconductividad como la foto-respuesta del P3HT. Sin embargo, la mayor conductividad y la mayor fotorrespuesta fue presentada por el nanocompuesto con menor concentración de ZnO (1%), dicha conductividad y fotorrespuesta fueron disminuidas al ir incrementando la concentración de ZnO. Todas las muestras no presentaron reversibilidad de foto-respuesta al pasar de iluminación a oscuridad.

#### 4.4.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA

El análisis por TGA mostró importantes resultados que nos permitieron conocer la estabilidad térmica y descomposición del P3HT y sus nanocompuestos. La figura 90 muestra los termogramas obtenidos para el P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

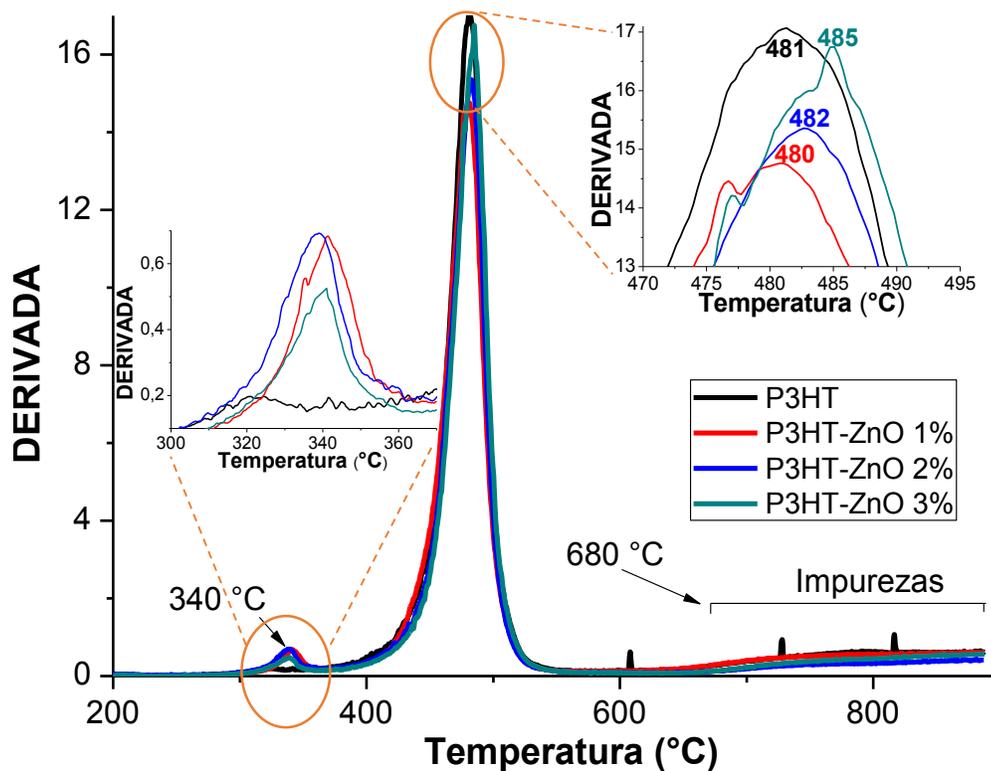


Figura 90. Termogramas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

La figura anterior muestra las estabilidades térmicas y temperaturas máximas de descomposición del P3HT y nanocompuestos de P3HT-ZnO. De manera general la muestra de P3HT mostró una mejor estabilidad térmica que los nanocompuestos, dicha estabilidad térmica fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de ZnO. Para el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO se observó una primera pérdida de peso aproximadamente a una temperatura de 340 °C, esto debido a la descomposición de moléculas de bajo peso molecular, cuyo mayor crecimiento fue impedido por la presencia de ZnO durante la síntesis del P3HT.

Posteriormente se observó una segunda pérdida de peso para el P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO, aproximadamente a una temperatura de 480 °C la cual es debida a la descomposición de las moléculas de mayor peso molecular del P3HT. Dicha temperatura de descomposición fue incrementando al ir aumentando la concentración de ZnO. Finalmente se observó una tercera pérdida de peso iniciando a una temperatura aproximadamente de 680 °C la cual podría ser atribuida a la degradación de subproductos de la descomposición del P3HT, así como a la degradación de las impurezas debidas al ZnO [85]. Hasta el momento podemos concluir que las nanopartículas de ZnO reducen la formación de macromoléculas de P3HT de alto peso molecular y promueven la formación de macromoléculas de P3HT de bajo peso molecular. La presencia del ZnO en los nanocompuestos fue corroborada por el mayor residuo presente a una temperatura mayor de 500 °C en relación al P3HT, a mayor concentración de ZnO mayor porcentaje de residuo y es que el ZnO tiene una temperatura de descomposición por encima de 700 °C [170].

#### **4.4.6. DETERMINACION DE LA REGIOREGULARIDAD POR H<sup>1</sup> RMN**

Para poder calcular la regioregularidad del P3HT y de los nanocompuestos P3HT-ZnO, se obtuvieron espectros de H<sup>1</sup> RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz). Los cuales fueron graficados en el programa MestReNova (6.0) y mostrados en la siguiente figura 91.

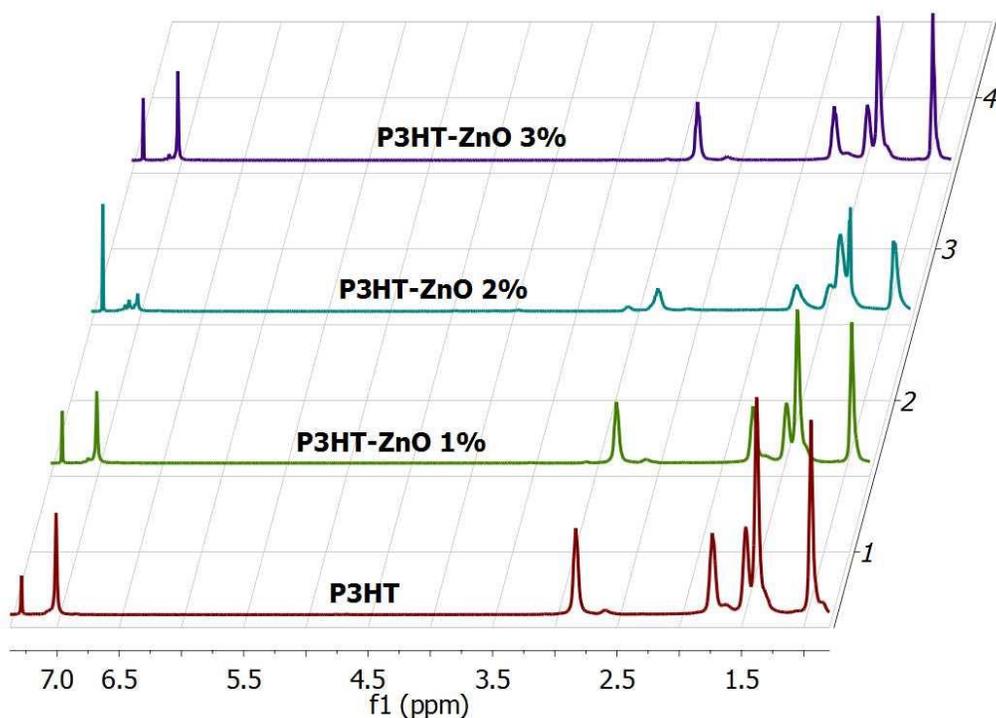


Figura 91. Espectros de  $H^1$  RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

Gracias a los espectros de  $H^1$  RMN de la figura anterior se pudo corroborar la formación del P3HT y sus nanocompuestos, esto mediante el análisis de las principales señales correspondientes al átomo de hidrógeno. De manera general los espectros muestran dos principales grupos de bandas características del P3HT debidas a los átomos de hidrógeno presentes en la molécula. La región comprendida entre 6.9 y 7.2 ppm muestra señales correspondientes a los protones aromáticos, los cuales en este caso están presentes en la posición 4 del anillo del tiofeno. Por otro lado, la región comprendida entre 0 y 3 ppm corresponde a la zona de la cadena alifática en donde el doblete correspondiente a las señales 2.83 y 2.59 ppm correspondería a los átomos de hidrógeno del grupo  $CH_2$  que está directamente conectado al anillo del tiofeno, mientras que las demás señales corresponderían a los demás hidrógenos de la cadena alifática formando también tripletes y un cuadruplete. Finalmente, la señal ubicada en 7.26 ppm correspondería a la señal del solvente empleado que en este caso sería el cloroformo deuterado.

La determinación de la regioregularidad del P3HT y nanocompuestos se hace mediante el cálculo del área bajo la curva, correspondiente a las señales de las configuraciones de diadas y triadas. La señal a 2.83 ppm es utilizada para calcular el porcentaje que corresponde a la configuración de las diadas cabeza-cola (Head-to-Tail (HT)) mientras que la señal a 2.59 ppm es empleada para calcular el porcentaje de las diadas cabeza-cabeza (Head-to-Head (HH)). En la figura 92 se muestra la ampliación de estas señales mencionadas, esto para el caso del P3HT y los nanocompuestos P3HT-ZnO.

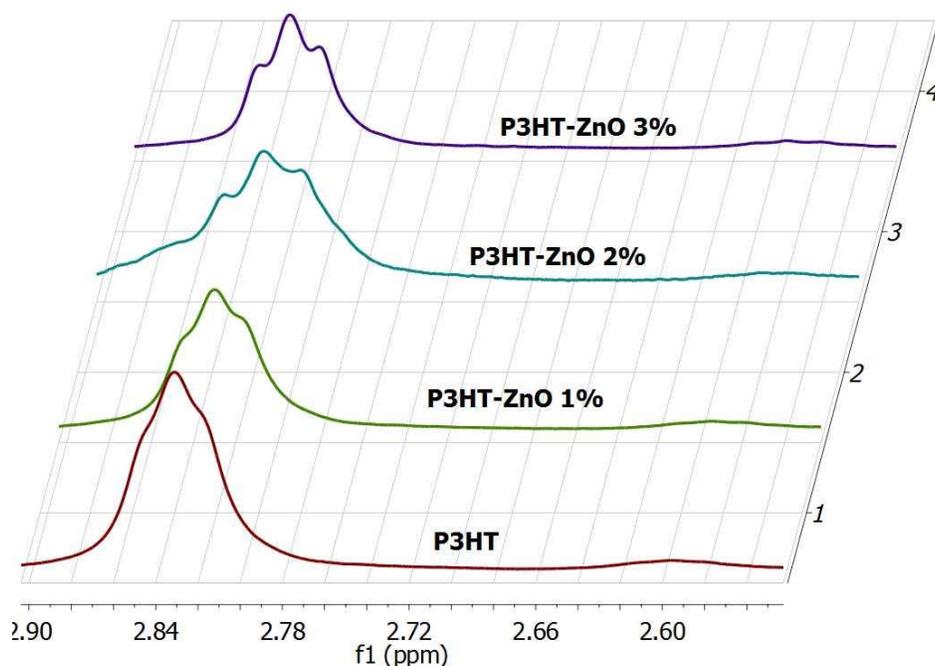


Figura 92. Espectros de RMN H<sup>1</sup> del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO con configuración de diadas.

Las integrales de estas señales nos dieron un cierto porcentaje de cabeza-cola (HT), dichos valores son mostrados en la siguiente tabla 11. Los resultados indican que la presencia del ZnO en el P3HT causó una pequeña disminución en la regioregularidad (configuración de diadas, HT), indicando de esta manera en relación con el P3HT un menor orden de las cadenas poliméricas en los nanocompuestos. Sin embargo, cabe aclarar que el porcentaje de diadas de los nanocompuestos cae dentro de los polímeros regioregulares. Además de ello también se observó un ligero cambio del pico máximo de las diadas (HT) hacia una mayor intensidad del campo magnético

y una disminución de las señales de los nanocompuestos, esto en relación con el P3HT. Indicándonos de esta manera una interacción entre el ZnO y el P3HT. Similares resultados también han sido obtenidos para nanocompuestos P3HT-CdS [171].

Muestras	Diadas (HT)
P3HT	94.33 %
P3HT-ZnO 1%	92.59 %
P3HT-ZnO 2%	90.09 %
P3HT-ZnO 3%	92.59 %

Tabla 11. Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de diadas.

Las señales ubicadas entre 6.9 y 7.1 ppm son utilizadas para calcular el porcentaje que corresponde a la configuración de las triadas, dichas señales corresponden a los hidrógenos en la posición 4 del anillo del tiofeno. La señal a 7.1 ppm es utilizada para calcular el porcentaje que corresponde a la configuración de las triadas cabeza-cola/cabeza-cola (HT-HT), mientras que las demás señales corresponden a las configuraciones (TT-HH), (TT-HT) y (HT-HH). La figura 93 muestra la amplificación de estas señales para el caso del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

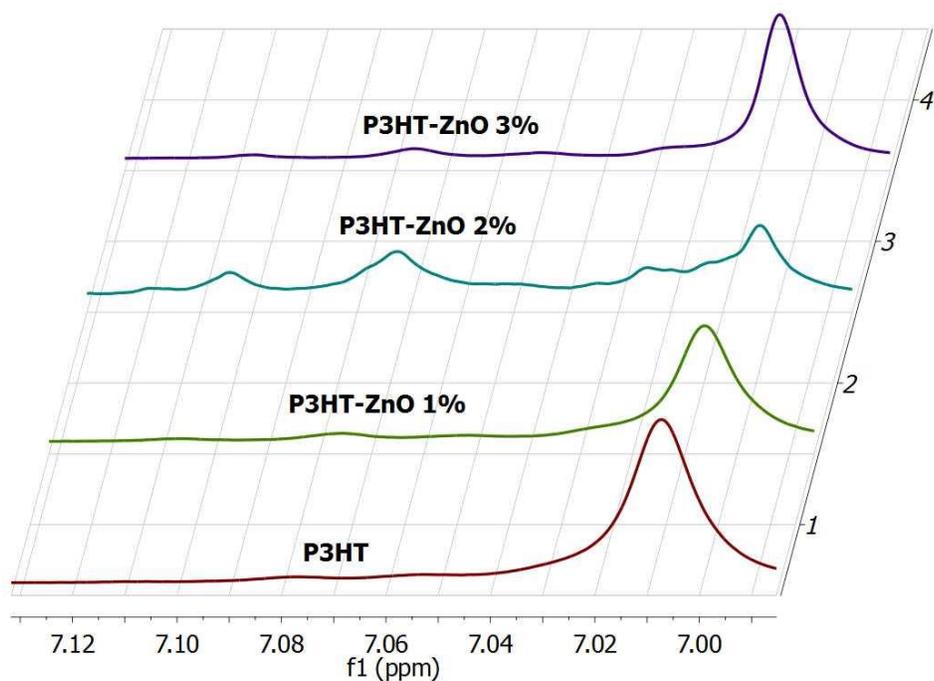


Figura 93. Espectros de H<sup>1</sup> RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO, con configuración de triadas.

Las integrales de estas señales dieron un cierto porcentaje de HT-HT para el P3HT y nanocompuestos, dichos valores son mostrados en la tabla 12. Los resultados indican que la presencia del ZnO en el P3HT, disminuyó un poco la regioregularidad (configuración de triadas, HT-HT) del P3HT en los nanocompuestos obtenidos. Al igual que en el caso de la configuración de diadas, también se observó una disminución de las señales de las triadas, y un ligero desplazamiento de las señales hacia una mayor intensidad del campo magnético, esto en relación con P3HT, indicándonos una mayor protección magnética del protón en la posición 4 del anillo de tiofeno.

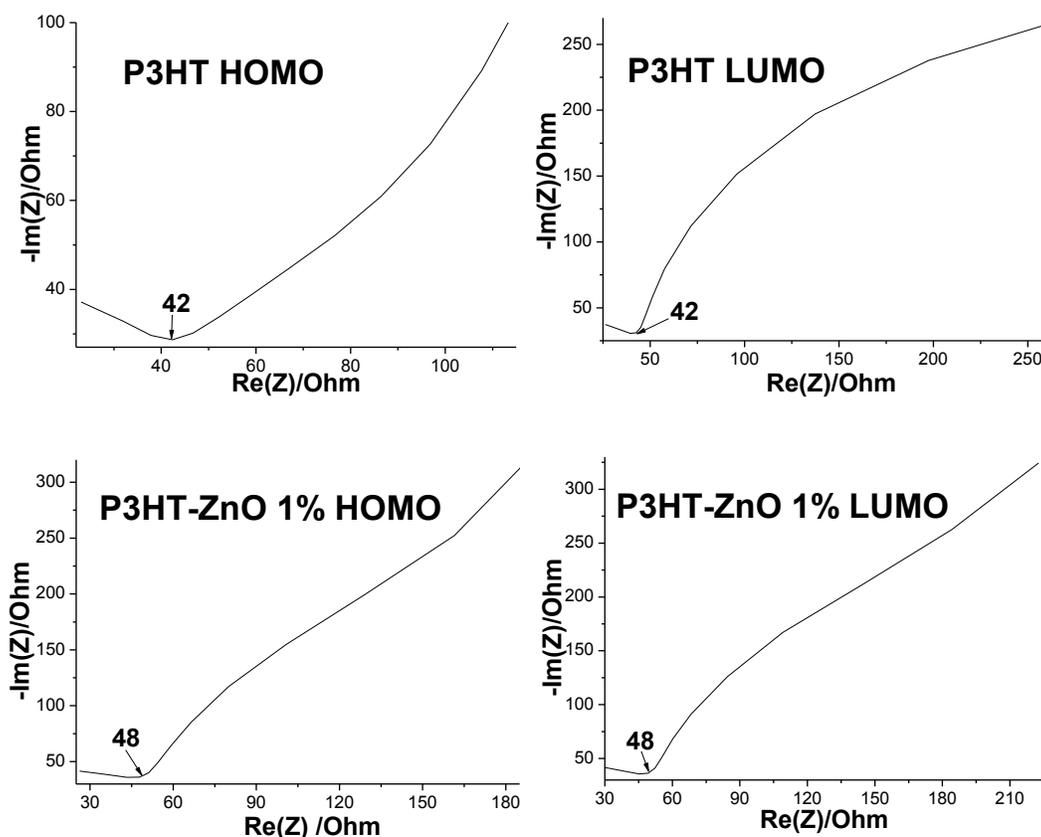
Muestras	Triadas HT-HT
P3HT	95.23 %
P3HT-ZnO 1%	90.90 %
P3HT-ZnO 2%	-----
P3HT-ZnO 3%	90.09 %

Tabla 12. Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de triadas.

#### 4.4.7. DETERMINACIÓN DE HOMO-LUMO

El P3HT es uno de los polímeros semiconductores más ampliamente utilizados en aplicaciones fotovoltaicas y determinar el posicionamiento energético de sus niveles de energía (HOMO-LUMO) es de vital importancia para el buen funcionamiento de estos dispositivos fotovoltaicos.

Mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (PEIS) se determinó la resistencia de la celda electroquímica,  $\Omega$  (resistencia de las conexiones, electrolito, película, etc) la cual posteriormente fue restada al potencial inicial (obtenido por Voltametría Cíclica) para así obtener el potencial real. En la siguiente figura 94 se muestran las gráficas de Nyquist obtenidas para cada película delgada de las muestras de P3HT y de los nanocompuestos de P3HT-ZnO, empleando para cada medición (rama anódica y catódica) nuevas muestras de película delgada, ya que tanto la oxidación como la reducción de la película puede inducir cambios en su comportamiento electroquímico [112].



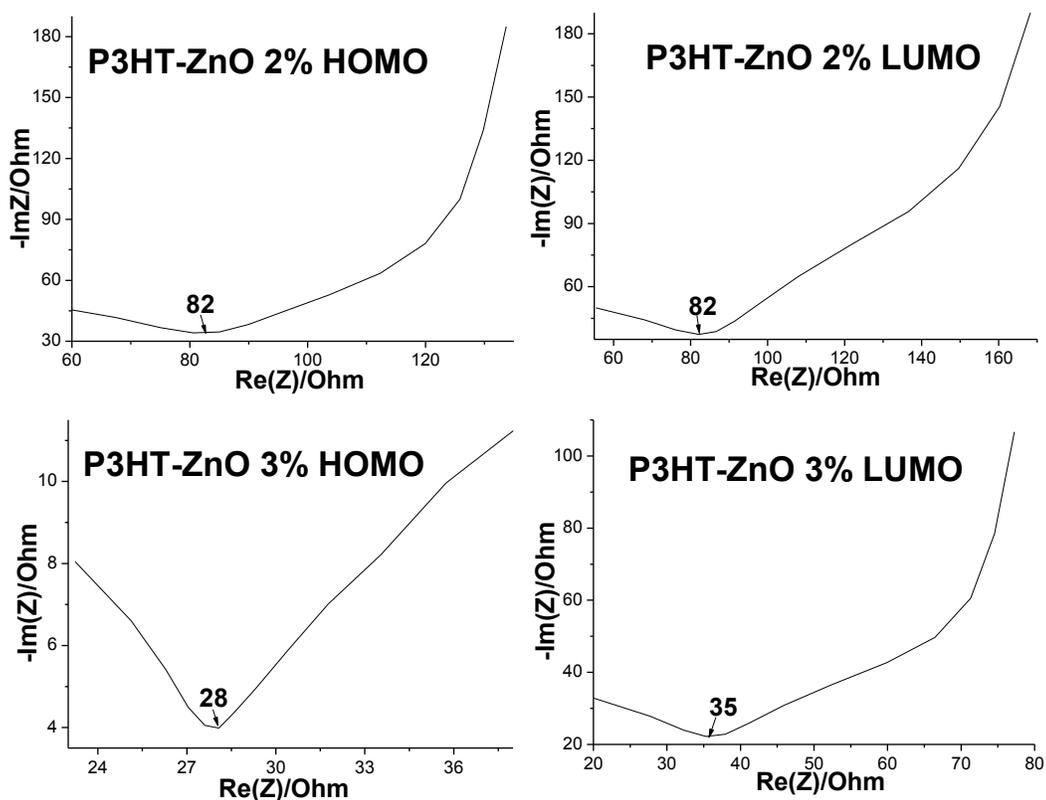


Figura 94. Gráficas de Nyquist para las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

De esta manera mediante las técnicas de Impedancia y Voltametría Cíclica (VC) se determinaron los niveles de energía HOMO-LUMO de las películas delgadas de las muestras de P3HT y de los nanocompuestos de P3HT-ZnO. Cabe indicar que las mismas películas medidas por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica fueron utilizadas para Voltametría Cíclica. Las posiciones del  $E_{\text{onset,ox}}$  y  $E_{\text{onset,red}}$ , se midieron a partir de la corriente de la primera señal anódica y catódica observada, respectivamente. En la figura 95 se muestra los resultados de voltametría cíclica obtenidos de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-ZnO.

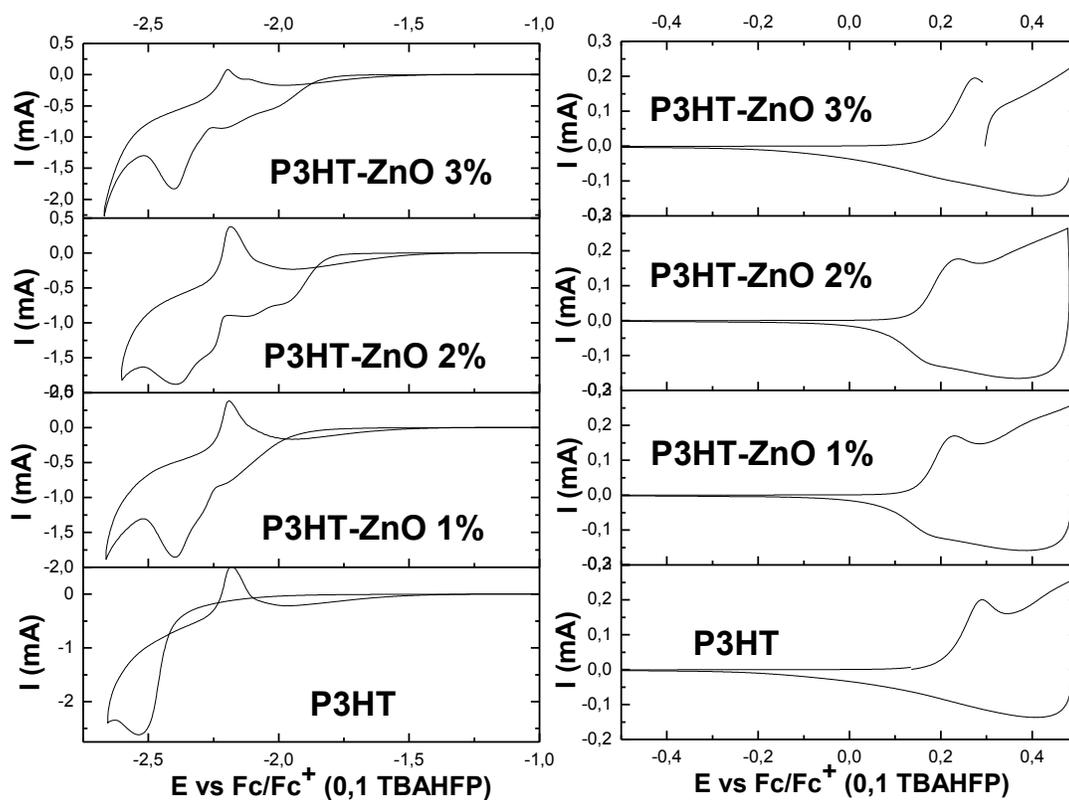


Figura 95. Caracterización por voltametría cíclica, de las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT-ZnO en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón y como RE Ag/AgNO<sub>3</sub>).

Partiendo del  $\text{onset}_{\text{ox}}$  y  $\text{onset}_{\text{red}}$  estimados vs la longitud de onda media del par  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  (figura 96), se calculó el HOMO y LUMO respectivamente, figura 97.

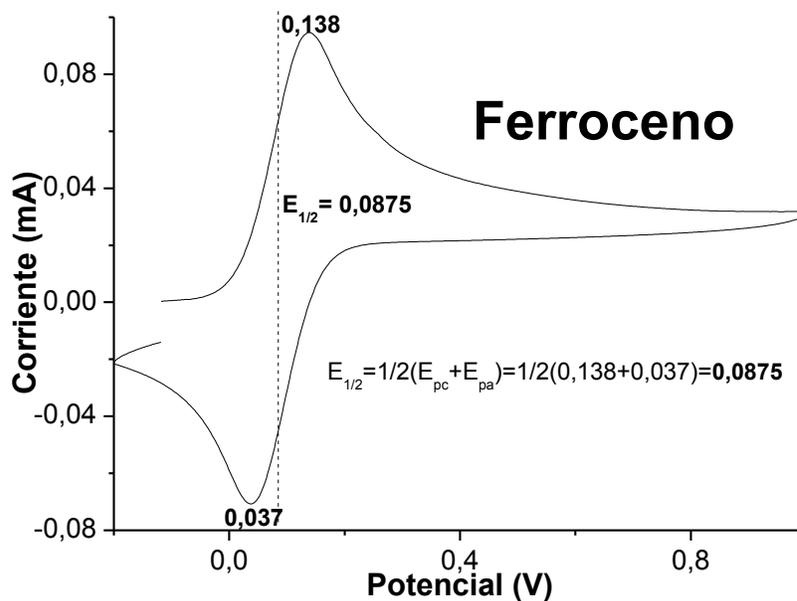


Figura 96. Caracterización por voltametría cíclica del par Fc/Fc<sup>+</sup>. Empleando una solución de ferroceno en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón, como TE una barra de carbón vítreo y como RE Ag/AgNO<sub>3</sub>).

Los cálculos de los niveles de HOMO y LUMO de cada muestra se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones:

$$E_{HOMO} = -(E_{(onset, ox vs Fc+/Fc)} + 5.1) \text{ (eV)}$$

$$E_{LUMO} = -(E_{(onset, red vs Fc+/Fc)} + 5.1) \text{ (eV)}$$

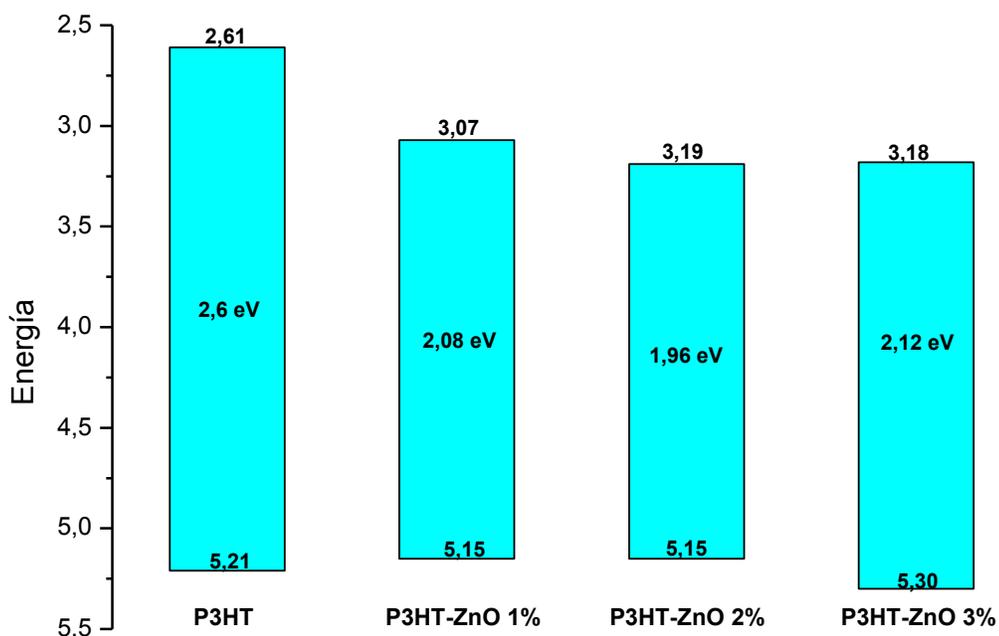


Figura 97. Posicionamiento energético (HOMO y LUMO) de la muestra de P3HT y nanocompuestos de P3HT-ZnO.

En la figura 97 se puede observar el posicionamiento de los niveles de energía (HOMO y LUMO) de las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT-ZnO a una concentración del 1%, 2% y 3% de nanopartículas de ZnO. Para el caso del P3HT se obtuvo un valor de HOMO (orbital molecular ocupado más alto) de 5.21 eV y un valor de LUMO (orbital molecular desocupado más bajo) de 2.61 eV, dichos valores entran en concordancia con los reportados por Hoon et al. [172] ( $HOMO=5.2$  eV y  $LUMO=3.53$  eV) y Acevedo-Peña et al. [112] ( $HOMO=5.22$  eV y  $LUMO=3.68$  eV). Sin embargo, en nuestro caso se observó un valor de LUMO más alto a lo reportado, esto trae consigo que nuestro P3HT tenga una mayor capacidad para poder permitir una cascada de transferencia de electrones desde el P3HT al LUMO de otro material más bajo en energía, mejorando potencialmente la separación de carga y la eficiencia de una OPV [173]. Dicha característica de nuestro P3HT puede ser debido a las condiciones de síntesis, ya que se empleó un medio de reacción con un alto grado de pureza.

Por otro lado, para el caso del nanocompuesto P3HT-ZnO 1% se obtuvo un valor de HOMO del 5.15 eV y LUMO del 3.07 eV, el nanocompuesto P3HT-ZnO 2% también presentó una gran diferencia con respecto al P3HT

obteniendo un valor de HOMO del 5.15 eV y un LUMO del 3.19 eV, finalmente el nanocompuesto P3HT-ZnO 3% presentó un valor de HOMO de 5.30 eV y un LUMO del 3.18 eV. Como se puede observar el nivel de energía del LUMO fue disminuyendo, así como el valor del band gap (excepto para el nanocompuesto P3HT-ZnO 3%), esto al ir incrementando la concentración de nanopartículas de ZnO. Esta alteración del band gap junto con los orbitales moleculares HOMO-LUMO, ya ha sido reportada en diferentes compuestos, Olson et al. [174] reportaron un aumento del band gap y la posición del borde de la banda de conducción mediante la incorporación del Mg en la estructura cristalina del ZnO, mejorando el  $V_{OC}$  en dispositivos híbridos. Chen et al. [175] sin en cambio reportaron una disminución del band gap al incorporar el Cd en la estructura cristalina del ZnO.

El band gap obtenido para el P3HT mediante esta técnica electroquímica fue de 2.6 eV, lo cual es 0.66 eV más grande que el band gap óptico obtenido del espectro de absorción UV-Vis, la discrepancia en la obtención de estos valores estaría relacionada con los diferentes enfoques de cada técnica. Un band gap del 2.08 eV, 1.96 eV y 2.12 eV, fueron obtenidos para las muestras P3HT-ZnO con una concentración del 1%, 2% y 3%, respectivamente.

## **4.5. NANOCOMPUESTOS DE P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

### **4.5.1 ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA EN EL IR, FTIR.**

Mediante FTIR se identificaron los principales grupos funcionales y modos de vibración de las muestras de P3HT, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de los nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, véase figura 98. Dichos resultados corroboran la incorporación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, así como su interacción y los efectos producidos en los nanocompuestos obtenidos. El pico a 819 cm<sup>-1</sup> también fue mostrado para esta clase de nanocompuestos, demostrando así la polimerización del monómero 3-hexiltiofeno en ellos, sin embargo, dicha polimerización no se logra efectivamente en todos los nanocompuestos (ver rendimientos de síntesis, tabla 2), prueba de ello es la mayor intensidad del pico a 819 cm<sup>-1</sup> para el caso del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5 % (indicándonos un mejor grado de polimerización), dicha intensidad fue mayor incluso que para el P3HT, la intensidad de este pico fue disminuyendo al ir incrementando la concentración del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, figura 99. Esto también puede ser comprobado calculando la razón

de intensidad entre las bandas  $819\text{ cm}^{-1}$  y  $2921\text{ cm}^{-1}$  (véase figura 100) del P3HT y nanocompuestos, dicho resultados son mostrados en la tabla 13. Como se puede observar la razón de intensidad de los nanocompuestos fue mayor que la del P3HT, y dicha razón fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el P3HT.

Por otro lado se observó un desplazamiento de banda hacia un mayor número de onda para el caso del nanocompuesto P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2% (véase figura 99), indicándonos una menor planaridad de la estructura del polímero [176]. Todos los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mostraron las bandas características del P3HT. La presencia del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fue corroborada por la aparición de la banda ubicada en  $3296\text{ cm}^{-1}$  y la banda ubicada entre  $900\text{ cm}^{-1}$ - $1280\text{ cm}^{-1}$ , siendo más notorio en el nanocompuesto P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2%. Por otro lado, la banda a  $1090\text{ cm}^{-1}$  observada en los nanocompuestos P3HT-ZnO también fue observada en los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , presentando una disminución en la intensidad de esta banda a medida que se incrementó la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el P3HT. Lo que se podría asociar a una mayor interacción del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con el P3HT, al emplear una menor concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Es importante mencionar que esta banda ya no pudo observarse notoriamente en el caso del nanocompuesto P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2%, esto debido a una mayor presencia del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  solapando las señales IR del P3HT.

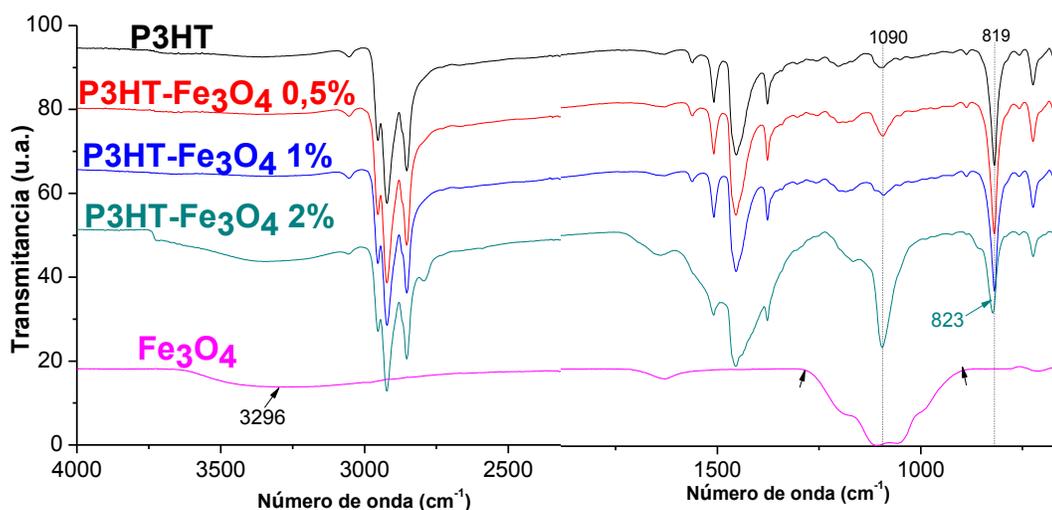


Figura 98. Espectros FTIR de las muestras de P3HT,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

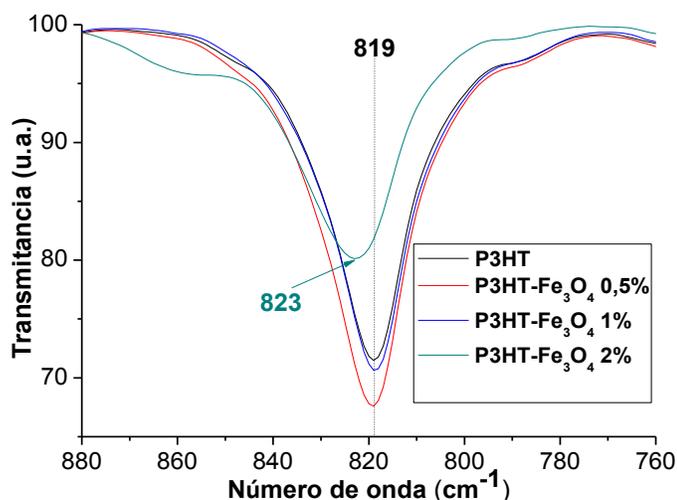


Figura 99. Espectros FTIR de las muestras de P3HT y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ampliación del pico a 819 cm<sup>-1</sup>.

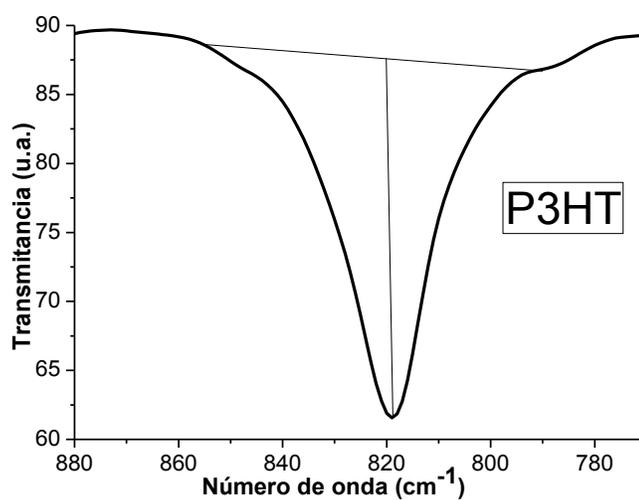


Figura 100. Espectros FTIR de las muestras de P3HT y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, calculo de la razón de intensidad.

Muestra	$I_{819} / I_{2921}$
P3HT	1.29
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	1.34
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1%	1.33
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2%	0.89

Tabla 13. Razón de intensidad del P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La longitud de conjugación del P3HT y nanocompuestos fue calculado mediante la relación entre la intensidad de estiramiento simétrico C=C y estiramiento asimétrico C=C. En la tabla 14 se muestra los valores de la longitud de conjugación calculadas para las muestras de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Muestra	Longitud de conjugación	Muestra	Longitud de conjugación
P3HT	2.05	P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	2.28
		P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1%	2.30
		P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2%	-----

Tabla 14. Longitud de conjugación de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

De la tabla 14 se puede apreciar el efecto de la incorporación de las Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la matriz polimérica del P3HT, para el caso de los nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se observó una disminución en la longitud de conjugación al incrementar la concentración de Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, lo que demuestra que la incorporación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en P3HT afecta el ordenamiento de las macromoléculas. Debido al ensanchamiento de bandas en 1456 cm<sup>-1</sup> y 1510 cm<sup>-1</sup>, el cálculo de la longitud de conjugación no pudo realizarse en el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%, probablemente la interacción del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con el anillo aromático afecto el estiramiento C=C aromático (simétrico y asimétrico) provocando tales bandas ensanchadas [85].

#### 4.5.2. MEDICIÓN DE ESPESOR Y RUGOSIDAD DE PELÍCULAS POR AFM.

El espesor de película es un factor indispensable en las propiedades ópticas y eléctricas del material, así como la rugosidad en un buen transporte de electrones, ambos contribuyen en la eficiencia de una celda solar orgánica. Mediante AFM se midieron los espesores y rugosidades de las películas obtenidas por spin coating, correspondientes a las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Al igual que en el caso de los nanocompuestos de P3HT-ZnO a cada película se le realizó una medición justo en el centro de la película, obteniendo el espesor y rugosidad. En la figura 101 se muestra los

espesores obtenidos de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a diferentes concentraciones de Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

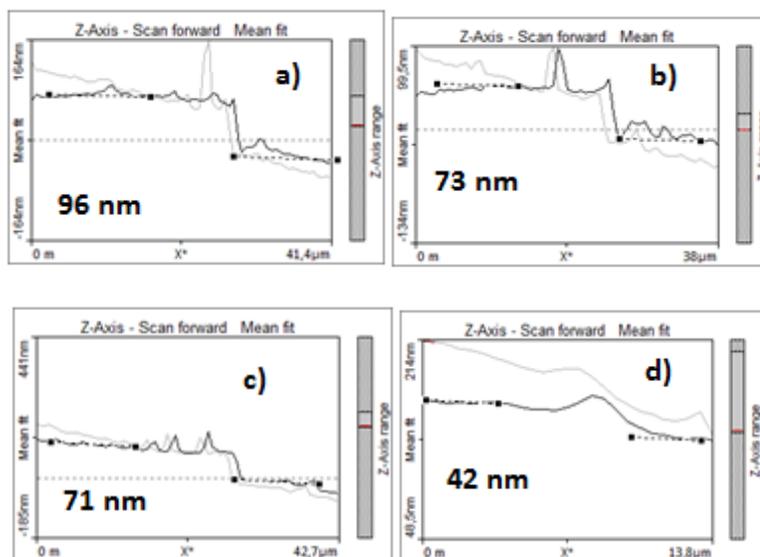


Figura 101. Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  0.5 %, c) P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  1% y d) P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2%, obtenidos del centro de la película.

De la figura anterior se observó una disminución en el espesor de película al ir incrementando la concentración de Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el P3HT. De acuerdo con los rendimientos finales de síntesis (tabla 2), existe un mayor impedimento probablemente estérico del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durante la síntesis del P3HT (incluso mayor que en el caso del ZnO) reduciendo la formación de macromoléculas de P3HT de alto peso molecular. Este impedimento podría estar relacionado al tamaño atómico ( $\text{Fe} > \text{Zn}$ ), ya que a mayor tamaño atómico mayor impedimento estérico existe en la reacción de polimerización y un menor producto es obtenido. Así mismo, probablemente también se debe a la tendencia mayor a aglomerarse de las partículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Por lo que el menor espesor obtenido en el nanocompuesto P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  2%, se debió al poco polímero obtenido como producto, ya que a un mayor contenido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  la polimerización de los monómeros de 3HT es prácticamente inhibida. Con dichos valores de los espesores, se pudieron normalizar los espectros de absorción UV-Vis de cada muestra.

Por otro lado, la figura 102 muestra la morfología y las rugosidades obtenidas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

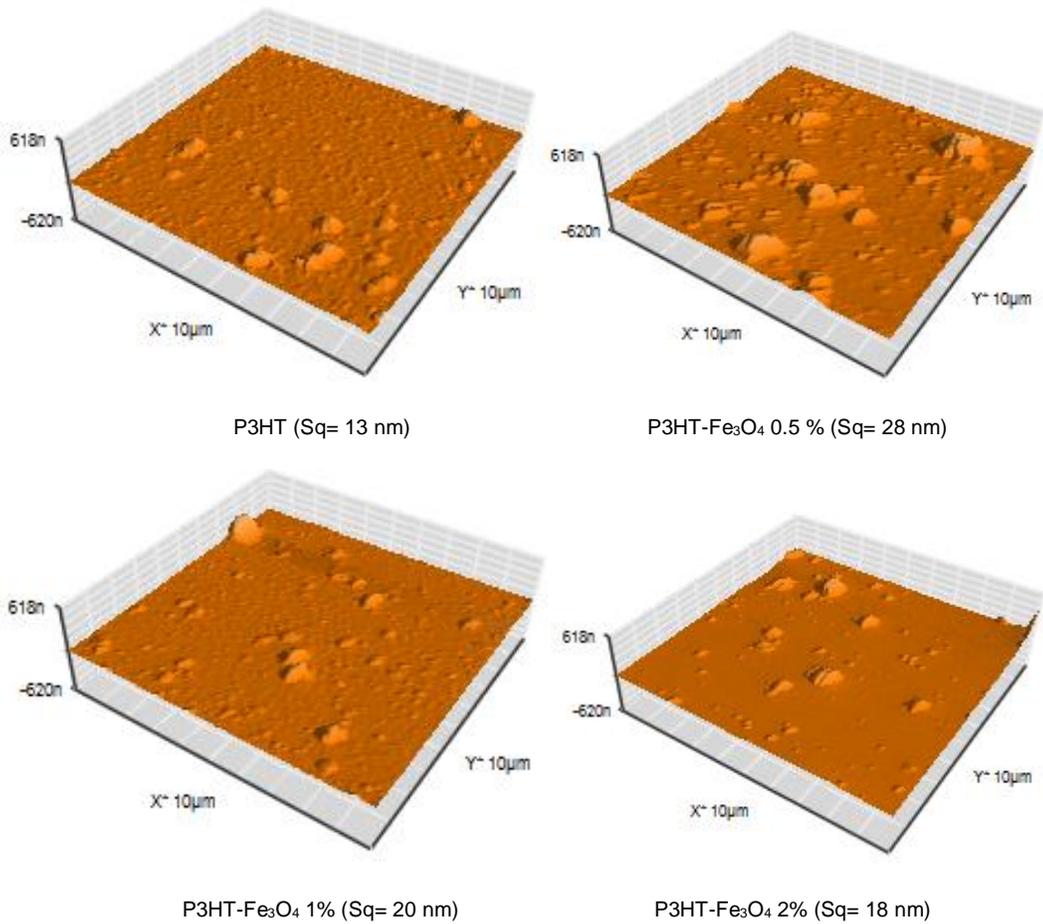


Figura 102. Rugosidad de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obtenidos del centro de la película.

Las imágenes de AFM de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mostrarán una morfología diferente a la del P3HT, debido a la incorporación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Una morfología de fondo más lisa y con un mayor número de grumos más grandes que el del P3HT (especialmente para la muestra con 0.5% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), fueron observados en esta clase de nanocompuestos. La rugosidad de los nanocompuestos fue mayor que la del P3HT, disminuyendo al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Una morfología de fondo más lisa fue observada en el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%, esto debido probablemente al poco polímero obtenido como producto.

### 4.5.3. ESPECTROSCOPÍA, UV-Vis.

Mediante espectroscopía UV-Vis se determinaron las propiedades de absorción óptica de las muestras de P3HT y de los nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, figura 103. La incorporación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT causó un incremento en la intensidad de absorción de la banda  $\pi$ - $\pi^*$  (con respecto al P3HT), esto solo para una concentración del 0.5 % y 1 % de Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

De acuerdo con los resultados de FTIR, existe una mayor interacción del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con el P3HT, al emplear una menor concentración de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y al igual que lo ocurrido con los nanocompuestos de P3HT-ZnO dicha interacción se traduce en una mayor compactación del material, así cuando la radiación incide sobre la película afecta un mayor número de cadenas de P3HT, incrementando su absorbancia. Sin embargo, al incrementar la concentración de Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al 2%, se observó una significativa disminución de la intensidad de absorción de la banda  $\pi$ - $\pi^*$ . Esta disminución podría ser provocada debido al efecto que las Nps de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentaron en la síntesis in-situ del P3HT, obteniendo un menor rendimiento de síntesis y afectando la polimerización del P3HT, el cual al ser depositado por spin coating se obtuvieron películas con una mínima cantidad de P3HT afectando enormemente la absorción de la banda  $\pi$ - $\pi^*$ , ya que en este rango las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no absorben energía.

Por otro lado, el pico de absorción máximo ubicado en 520 nm, no resultó disminuido (esto solo para el caso de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5% y 1%) por lo que podemos confirmar que el apilamiento intermolecular del P3HT no se vio afectado por la presencia del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en estos nanocompuestos. Sin embargo, para el caso del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2% si mostró una disminución de la intensidad de dicho pico, además de un corrimiento al azul de 22 nm con respecto al P3HT, esto al incorporar el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, indicándonos una longitud de conjugación más corta para estas cadenas de polímero, esto es consistente con los cálculos de longitud de conjugación por FTIR, los cuales a pesar de no poder realizarse podemos observar claramente una disminución de la longitud de conjugación del P3HT al incrementar la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

También cabe mencionar que para el caso del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%, se pudo observar claramente la influencia de la absorción del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ya que la absorción del P3HT del lado de menor longitud de onda se vio

modificado (ensanchamiento), debido a que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  absorbe energía menor a los 500 nm (Figura 64).

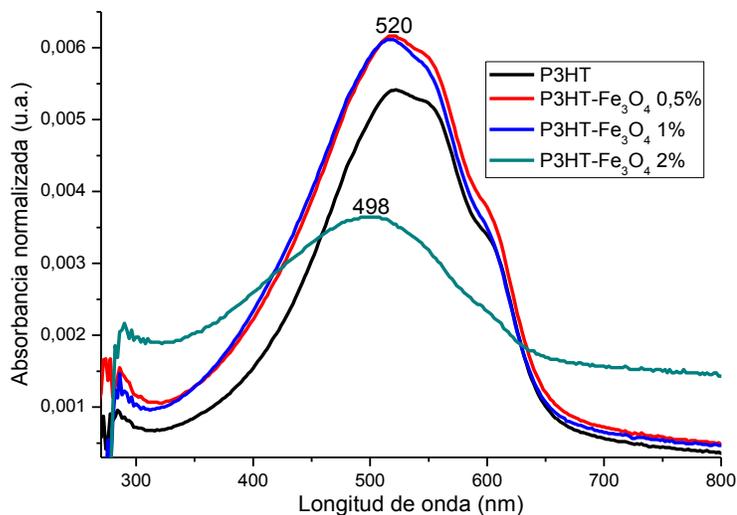


Figura 103. Espectros UV-Vis de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

También se calculó el valor del band gap a los nanocompuestos de P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mediante la relación de Tauc Plot, (véase tabla 15), considerándolos como materiales de transición directa. Dichos valores de band gap fueron muy similares, excepto para el caso del nanocompuesto a una concentración del 2% de Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Muestra	Band gap (eV)
P3HT	1.94

Muestra	Band gap (eV)
P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 0.5%	1.94
P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 1%	1.94
P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 2%	1.9

Tabla 15. Band gap de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

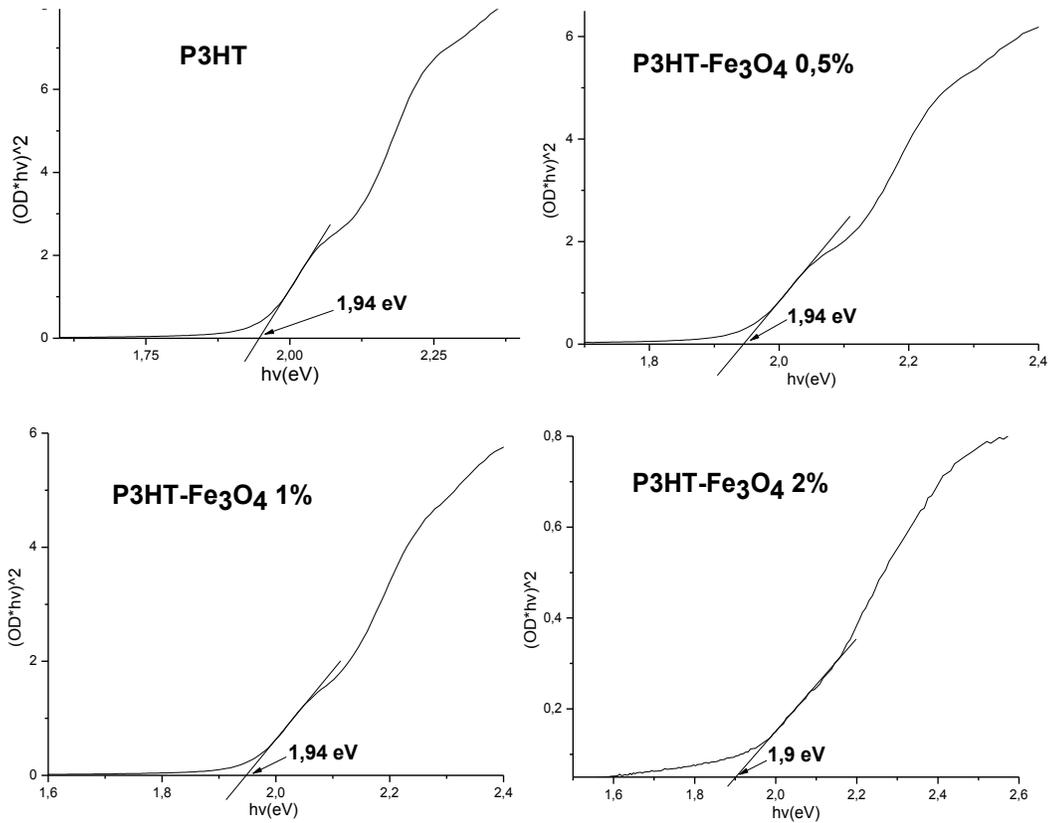


Figura 104. Gráficas Tauc; band gap directo de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a diferente concentración de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.5.4. FOTO-RESPUESTA

Las propiedades eléctricas del P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en estado no dopado y dopado son mostradas en las figuras 105 y 106, respectivamente. Al igual que en el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO, las mediciones se realizaron aplicando un voltaje de 1 V, proporcionándonos una intensidad de corriente (A) y con la cual se calculó la conductividad (S/m) conociendo el espesor de la película obtenida por AFM. Los datos de conductividad calculados fueron graficados en función del tiempo (s) en determinados lapsos de oscuridad-iluminación-oscuridad.

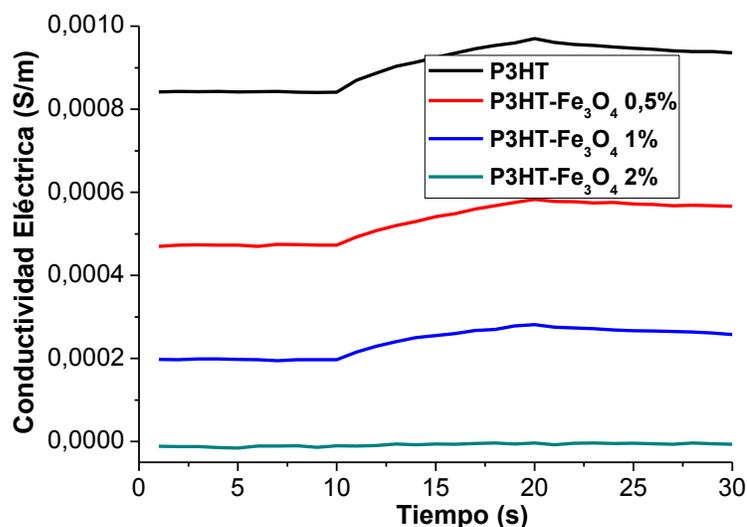


Figura 105. Gráficas de foto-respuesta de las películas no dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Como se puede observar de la figura anterior la presencia del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT disminuyó la conductividad eléctrica y la foto-respuesta de los nanocompuestos obtenidos. La conductividad de los nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> disminuyó al ir incrementando la concentración de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, obteniendo una mayor conductividad a una menor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Lo anterior es de esperarse, ya que como se comentó anteriormente en la sección de FTIR, que la incorporación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en P3HT decrece el gap de energía, lo que se traduce en un decremento de la conductividad eléctrica.

En la figura 106 se muestra las gráficas obtenidas de foto-respuesta de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en estado dopado.

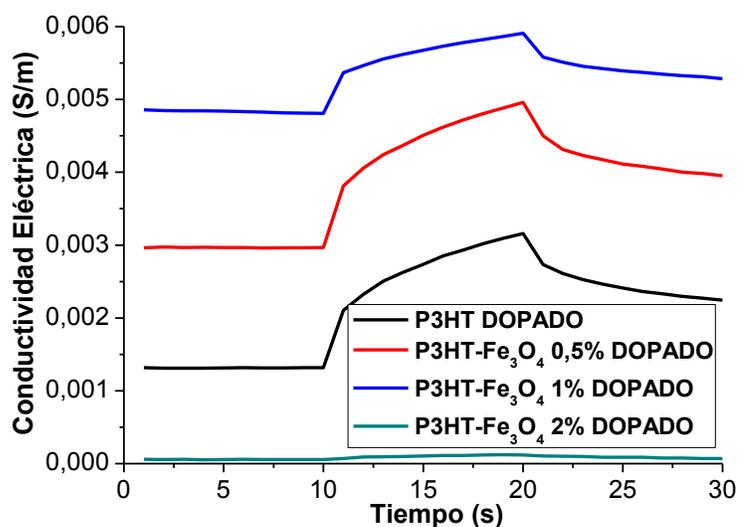


Figura 106. Gráficas de fotorrespuesta de las películas dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

De la gráfica anterior se pudo observar una mayor conductividad en los nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 0.5% y 1% en comparación al P3HT, en sus estados dopados. Dicha conductividad fue aumentada al incrementar la concentración de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 0.5% a 1%. Sin embargo, se observó una disminución drástica en conductividad solo para el caso del P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%. Para el caso de los nanocompuestos, la mayor foto-respuesta fue presentada por el nanocompuesto de menor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5%), corroborando nuevamente los resultados de FTIR y RMN <sup>1</sup>H. La foto-respuesta presentada por el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5% fue similar a la presentada por el P3HT, sin embargo, a mayor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en P3HT la foto-respuesta disminuyó. Probablemente si disminuyéramos aún más la concentración de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, pudiéramos superar la conductividad y la fotorrespuesta presentada por el P3HT en estado dopado y no dopado.

#### 4.5.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA

En la figura 107 se puede observar los Termogramas obtenidos para el P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a diferente concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El P3HT mostró una estabilidad térmica similar a la de los nanocompuestos P3HT-

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1% y 0.5%, dicha estabilidad térmica fue disminuida al incrementar la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al 2%.

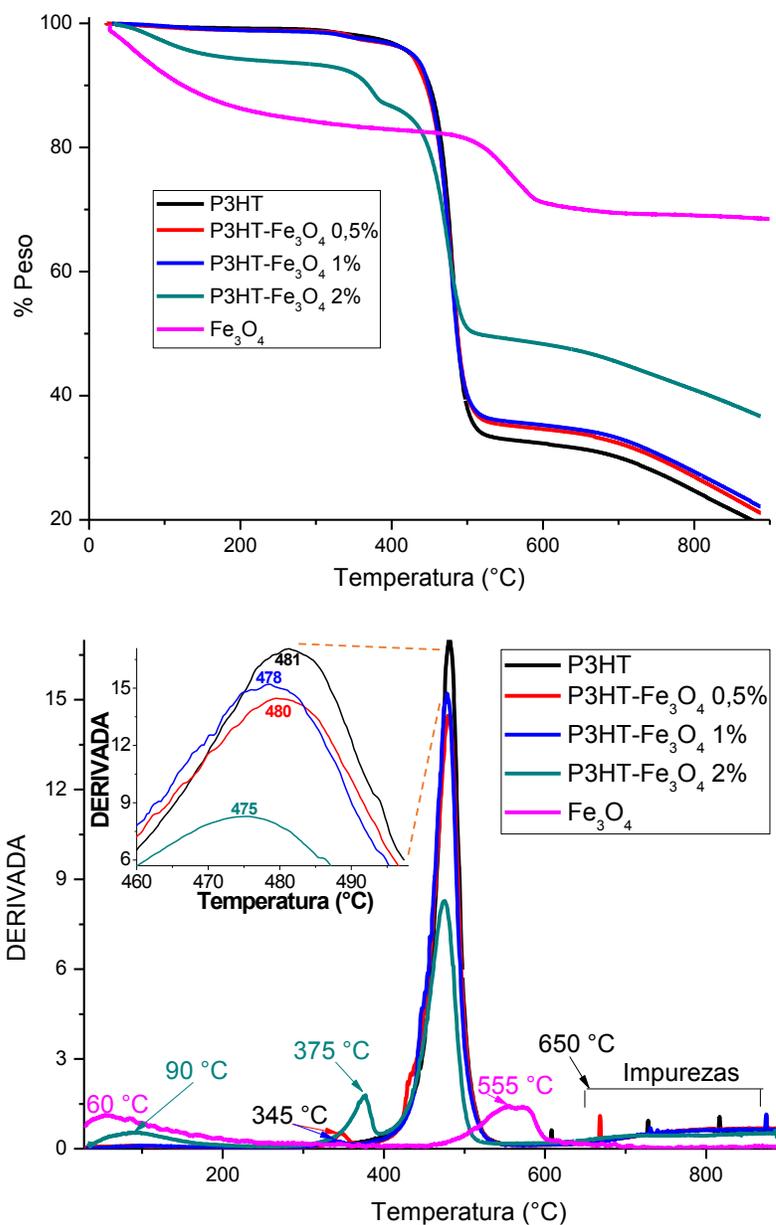


Figura 107. Termogramas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Para el caso del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2% se observó una primera pérdida de peso a una temperatura máxima de 90 °C, esto se debe a la presencia de agua absorbida físicamente en las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que

en este compuesto se encuentra en una mayor proporción. Una primera pérdida de peso fue presentada para el caso de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al 0.5%, 1% a una temperatura de 345 °C, mientras que el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al 2% presentó una segunda pérdida de peso a una temperatura de 375 °C (con mayor intensidad que la primera pérdida de peso en los otros compuestos), esta pérdida de peso podría atribuirse a la descomposición de moléculas de bajo peso molecular.

Posteriormente se observó otra pérdida de peso para el P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, entre un rango de temperaturas de 400 °C y 525 °C, la cual es debida a la descomposición de la fracción de moléculas de mayor peso molecular del P3HT. Como se puede observar la introducción del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT disminuyó la estabilidad y temperatura máxima de descomposición de los nanocompuestos obtenidos. Dicha temperatura máxima de descomposición fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

De acuerdo con los resultados de FTIR existe una mayor interacción entre el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el P3HT, a una menor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, es por lo que el nanocompuesto con una menor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5%) presenta un termograma con mayor intensidad del pico a 345 °C y un hombro del lado izquierdo del pico correspondiente a la degradación de las cadenas de mayor peso molecular. Probablemente a una mayor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, hay una mayor aglomeración de este y en consecuencia una menor interacción con las moléculas de P3HT [8].

Finalmente se observó otra pérdida de peso iniciando a una temperatura de 650 °C la cual podría ser atribuida a la completa degradación de las impurezas contenidas en el P3HT o a los subproductos de la descomposición del P3HT. En comparación con el P3HT, los nanocompuestos mostraron una disminución en el porcentaje de pérdida de peso (a temperatura mayor de 500 °C) al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (véase figura 107), siendo más notorio para el caso del nanocompuesto con una mayor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, esto demuestra la incorporación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en P3HT.

#### 4.5.6. DETERMINACIÓN DE LA REGIOREGULARIDAD POR H<sup>1</sup> RMN.

Los espectros de H<sup>1</sup> RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) del P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a diferentes concentraciones de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> son mostrados en la figura 108.

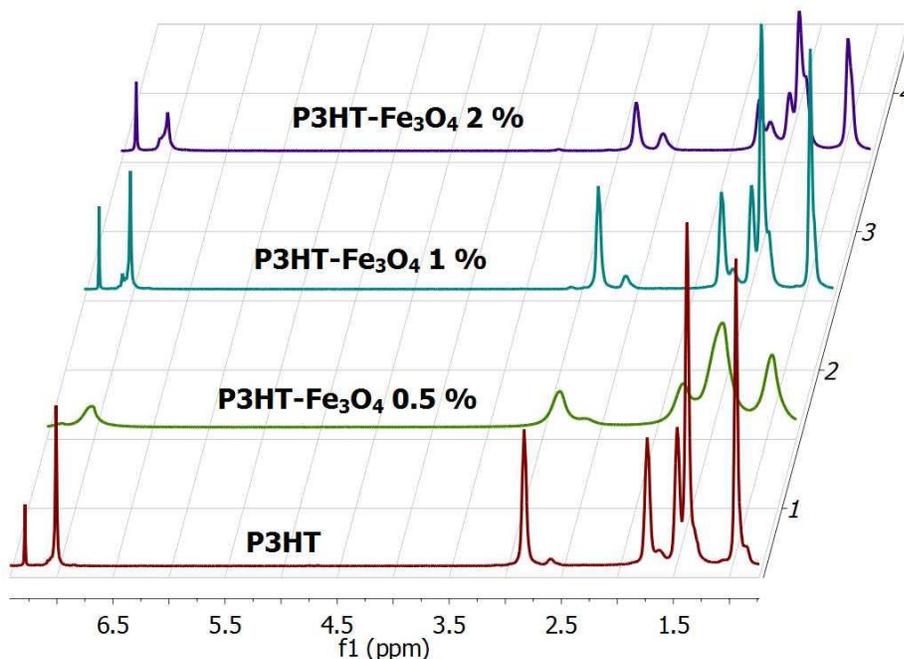


Figura 108. Espectros de H<sup>1</sup> RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La figura anterior corrobora la formación del P3HT y sus nanocompuestos, esto mediante el análisis de las principales señales correspondientes al átomo de hidrógeno. Para el caso del compuesto con 0.5% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, se observaron señales amplias, de menor intensidad y menos definidas, de acuerdo con la literatura, este ensanchamiento de señales nos indica una mayor interacción entre los materiales del compuesto [92], lo que estaría de acuerdo con los resultados FTIR. Similares resultados también han sido reportados para nanocompuestos de P3OT/SWCNT [177].

La determinación de la regioregularidad del P3HT y sus nanocompuestos se realizó mediante el cálculo del área bajo la curva, correspondiente a las señales de las configuraciones de diadas y triadas. En la siguiente figura 109 se muestra la ampliación de la región comprendida de diadas.

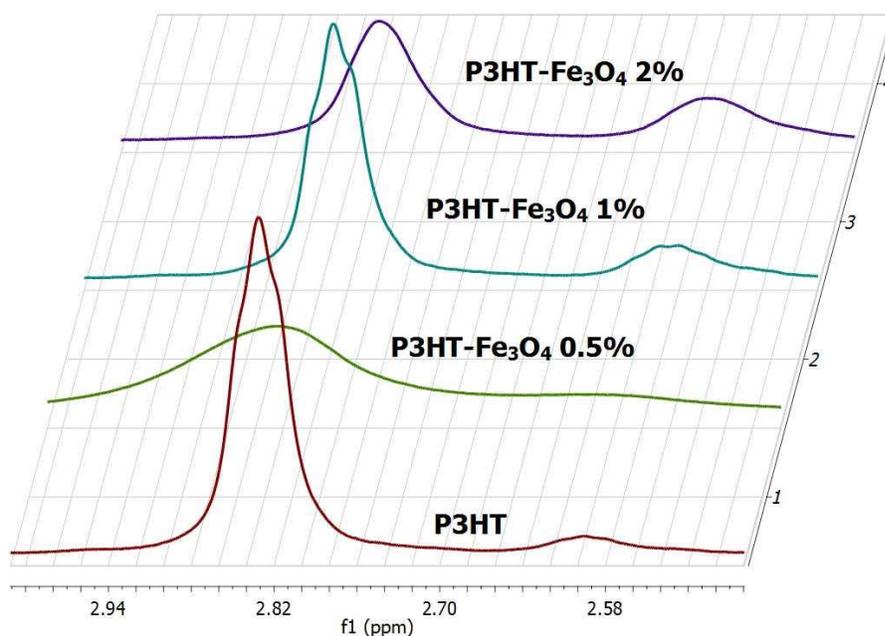


Figura 109. Espectros de RMN H<sup>1</sup> del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con configuración de diadas.

Las integrales de estas señales nos dieron un cierto porcentaje de cabeza-cola (HT), dichos valores son mostrados en la siguiente tabla 16. Los resultados indican que la presencia del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la matriz del P3HT causó una disminución en la regioregularidad de los nanocompuestos obtenidos, una menor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> conduce un mayor porcentaje de diadas HT. La interacción del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con el P3HT puede notarse claramente en el cambio del pico máximo de las diadas (HT) hacia una mayor intensidad del campo magnético, una ampliación de señales y una disminución de las señales de los nanocompuestos, esto en relación con el P3HT.

Muestras	Diadas (HT)
P3HT	94.33 %
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	87.71 %
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1%	84.03 %
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2%	68.49 %

Tabla 16. Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de diadas.

En la siguiente figura 110 se muestra la ampliación de la región comprendida de triadas.

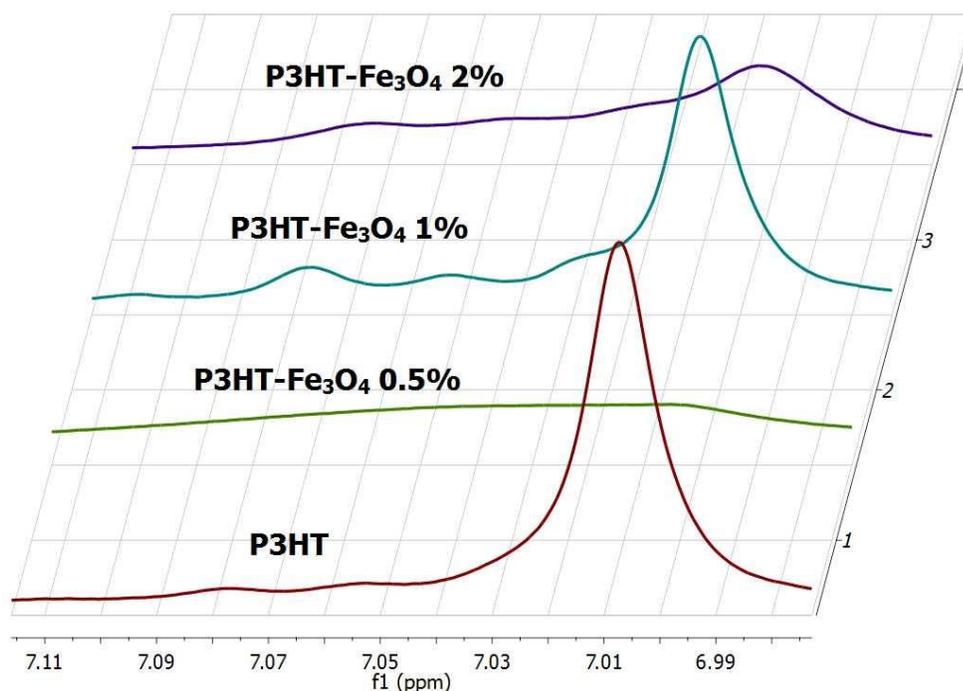


Figura 110. Espectros de RMN  $H^1$  de P3HT y nanocompuestos P3HT- $Fe_3O_4$ , con configuración de triadas.

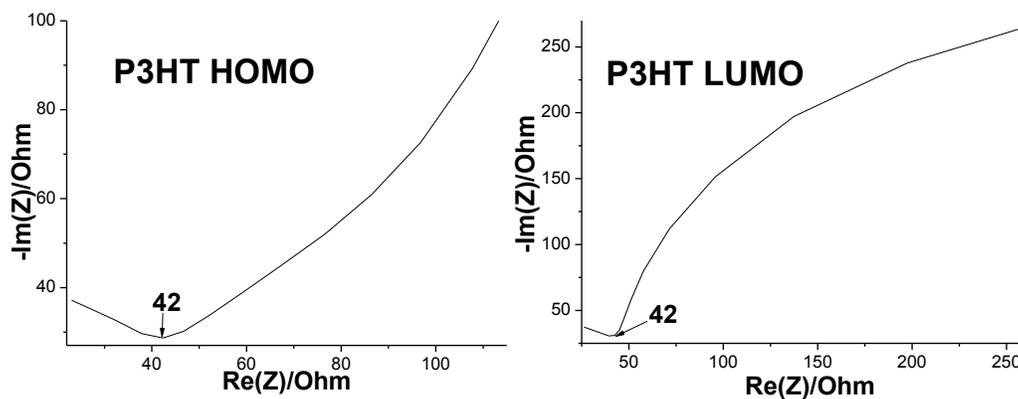
Las integrales de estas señales dieron un cierto porcentaje de HT-HT para el P3HT y nanocompuestos, dichos valores son mostrados en la tabla 17. Al igual que en el caso de la configuración de diadas, la presencia del  $Fe_3O_4$  en el P3HT disminuyó la regioregularidad (configuración de triadas, HT-HT) de los nanocompuestos obtenidos. De hecho, el nanocompuesto P3HT- $Fe_3O_4$  0.5% no mostró los hombros que aparecieron en las señales del P3HT (razón por la cual no se pudo realizar el cálculo), probablemente como ya se comentó debido a la fuerte interacción que existe entre el P3HT y el  $Fe_3O_4$ . Mientras que la poca intensidad de las señales del P3HT en el nanocompuesto P3HT- $Fe_3O_4$  2%, puede ser debido al menor rendimiento de síntesis obtenido (tabla 2), razón por la cual también no pudo realizarse un cálculo más preciso.

Muestras	Triadas HT-HT
P3HT	95.23 %
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0.5%	-----
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 1%	84.03 %
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 2%	-----

Tabla 17. Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de triadas.

#### 4.5.7. DETERMINACIÓN DE HOMO-LUMO.

El posicionamiento energético de los niveles de energía (HOMO-LUMO) fue también determinado para el caso de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Mediante PEIS se determinó la resistencia de la celda electroquímica, para después restarla al potencial inicial (obtenido por voltametría cíclica) y así obtener el potencial real. En la figura 111 se muestra las gráficas de Nyquist, obtenidas del P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, empleando para cada medición (rama anódica y catódica) nuevas muestras de película.



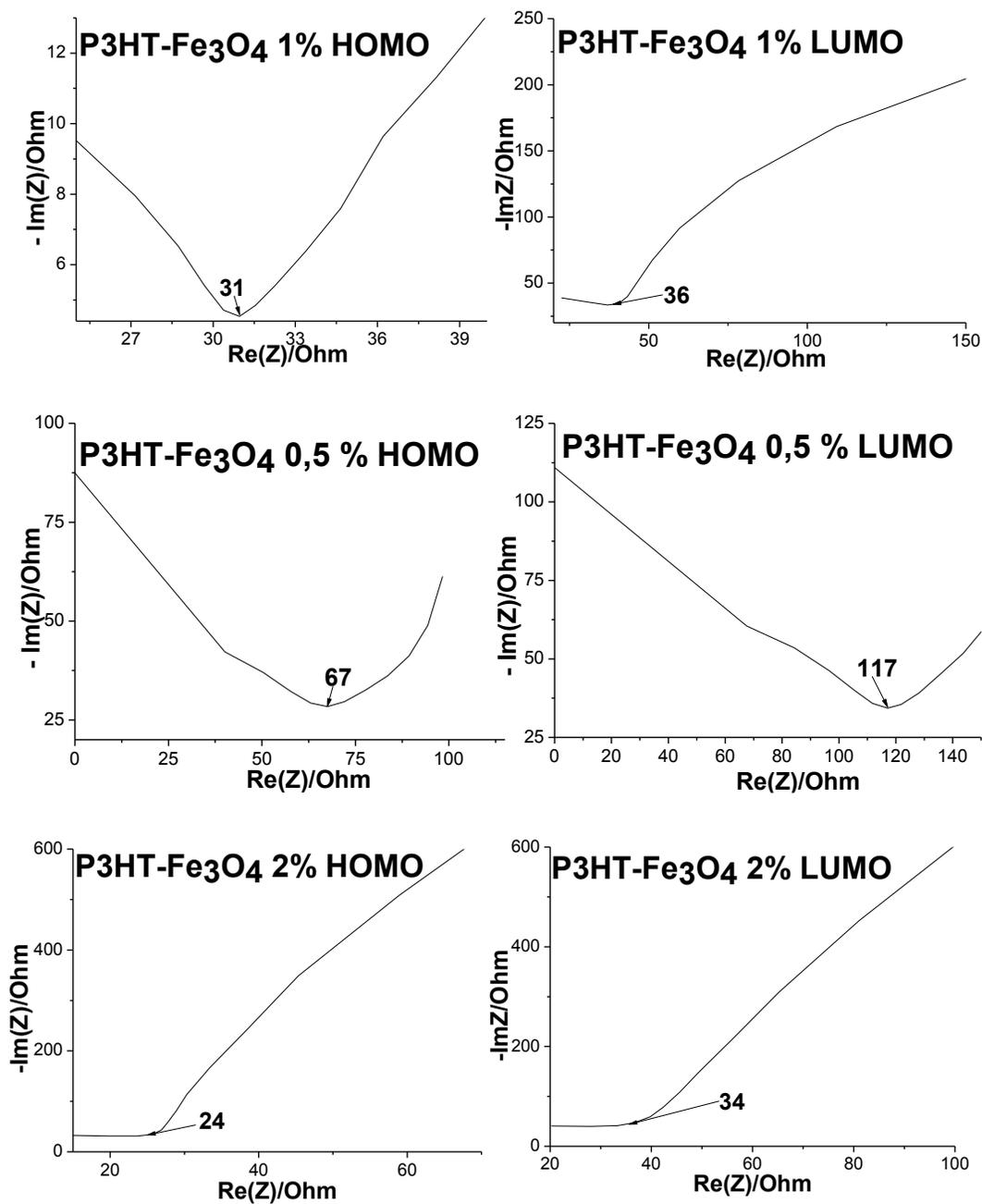


Figura 111. Gráficas de Nyquist de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

De esta manera con ayuda de las técnicas de Impedancia y Voltametría, se determinaron los niveles de energía HOMO-LUMO de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cabe indicar que al igual que en el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO, las mismas películas medidas por PEIS

fueron utilizadas para Voltametría. Las posiciones del  $E_{\text{onset,ox}}$  y  $E_{\text{onset,red}}$ , se midieron a partir de la corriente de la primera señal anódica y catódica observada, respectivamente. La figura 112 muestra los resultados de Voltametría Cíclica de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

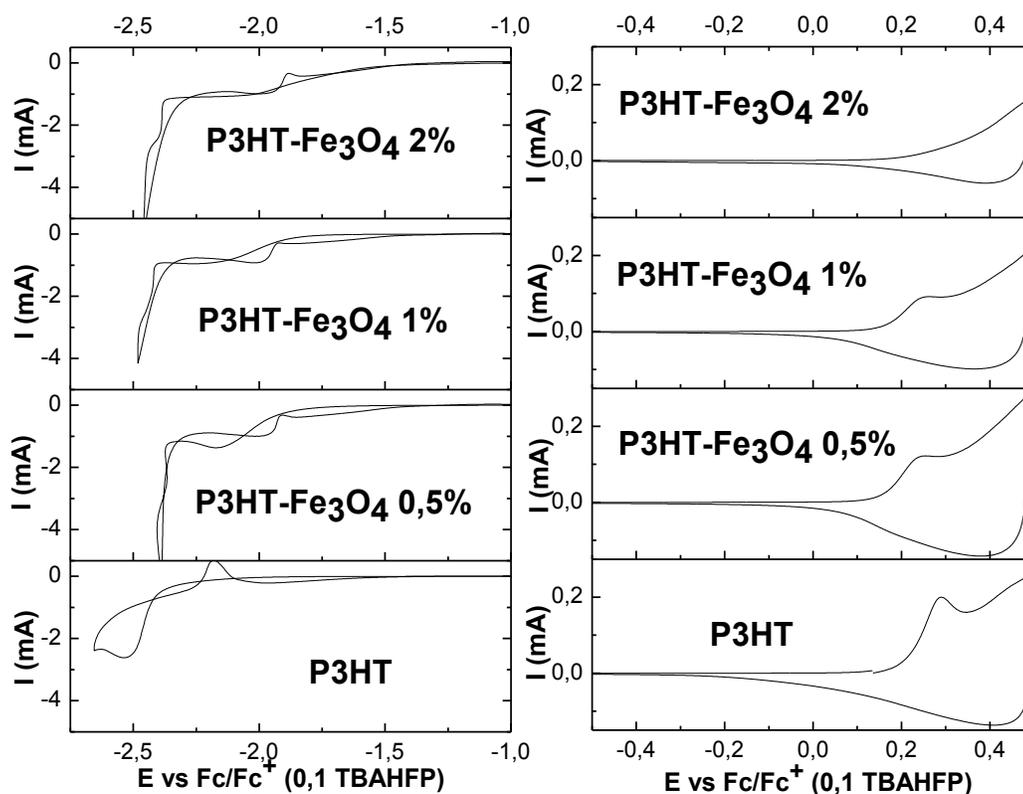


Figura 112. Caracterización por voltametría cíclica, de las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón y como RE  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ ).

Partiendo del  $\text{onset}_{\text{ox}}$  y  $\text{onset}_{\text{red}}$  estimados vs la longitud de onda media del par  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  (figura 113), se calculó el HOMO y LUMO respectivamente, figura 114.

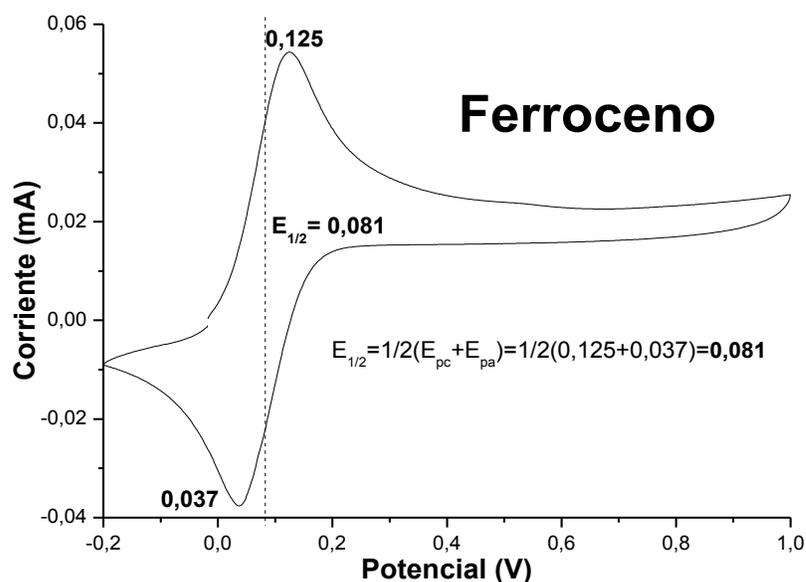


Figura 113. Caracterización por voltametría cíclica del par Fc/Fc<sup>+</sup>. Empleando una solución de ferroceno en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón, como TE una barra de carbón vítreo y como RE Ag/AgNO<sub>3</sub>).

Los cálculos de los niveles de HOMO y LUMO de cada muestra se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones:

$$E_{HOMO} = -(E_{(onset, ox vs Fc+/Fc)} + 5.1) \text{ (eV)}$$

$$E_{LUMO} = -(E_{(onset, red vs Fc+/Fc)} + 5.1) \text{ (eV)}$$

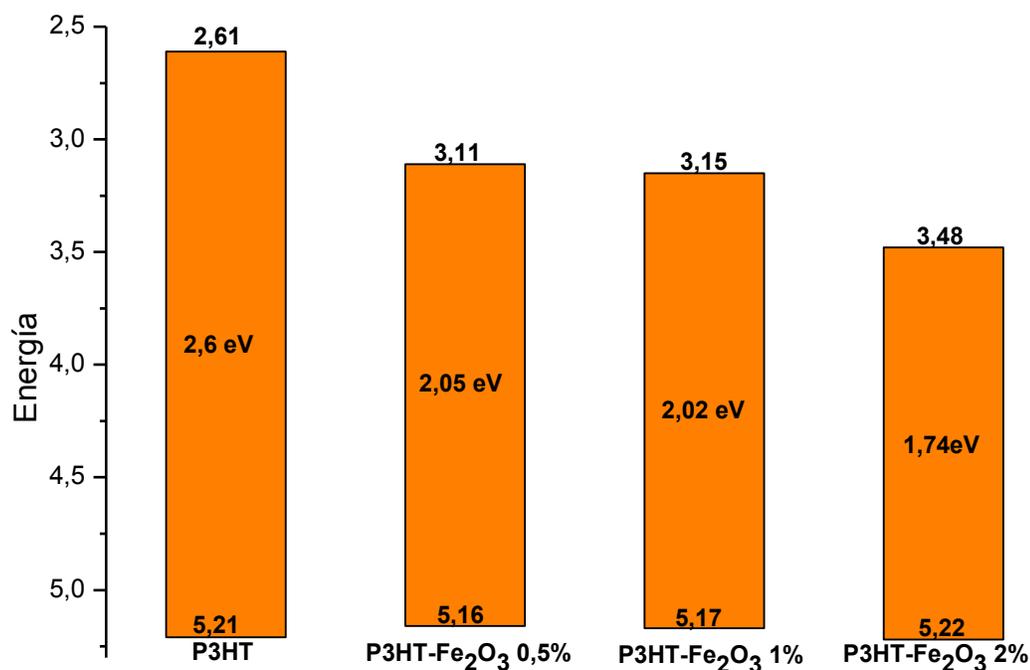


Figura 114. Posicionamiento energético (HOMO y LUMO) de la muestra de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La figura anterior muestra el posicionamiento de los niveles de energía (HOMO y LUMO) de las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a una concentración del 0.5%, 1% y 2% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Como se puede observar para el caso de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> el nivel de energía del LUMO fue disminuyendo, así como el valor del band gap, esto al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dicho comportamiento también fue presentando por los nanocompuestos P3HT-ZnO. Como se comentó anteriormente esta alteración del band gap y de los orbitales moleculares HOMO-LUMO ya ha sido reportada en diferentes compuestos [174]. Sin embargo, a diferencia de los nanocompuestos P3HT-ZnO, en los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se pudo observar una disminución clara de la brecha de energía, y es que un band gap reducido es también un requisito indispensable que debe tener un material donante de electrones, esto con el objetivo de aumentar la absorción de luz solar en el espectro visible [178].

El band gap obtenido para el P3HT mediante esta técnica electroquímica fue de 2.6 eV, mientras que para el caso de los nanocompuestos fue menor, obteniendo un band gap de 2.05 eV para el P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5%, 2.02 eV para

el P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1% y 1.74 eV para el P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%. Conocer el valor del band gap (brecha de energía, HOMO-LUMO) de un material es fundamental en muchas aplicaciones, por que determina el color de la luz emitida en un OLED o la efectividad con la que la radiación solar es absorbida en los dispositivos fotovoltaicos [179].

## 4.6. NANOCOMPUESTOS DE P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 4.6.1. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA EN EL IR, FTIR

Los principales grupos funcionales y modos de vibración de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fueron identificados mediante FTIR, figura 115. Dichos resultados corroboran la incorporación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, así como los efectos producidos debidos a sus interacciones. Al igual que en los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el pico a 819 cm<sup>-1</sup> también fue presentado en esta clase de nanocompuestos, demostrando de esta manera que el monómero 3-hexiltiofeno ha sido polimerizado exitosamente en todos los nanocompuestos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Todos los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostrarón las bandas características del P3HT. La presencia del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fue corroborada por la aparición de la banda ubicada en 964 cm<sup>-1</sup>, siendo más notorio en el nanocompuesto con una mayor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Por otro lado, la banda a 1093 cm<sup>-1</sup> observada en los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, también fue observada en esta clase de nanocompuestos. Dicha banda presentó una disminución en la intensidad a medida que incremento la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, lo que se podría asociar a una mayor interacción del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con el P3HT, al emplear una menor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

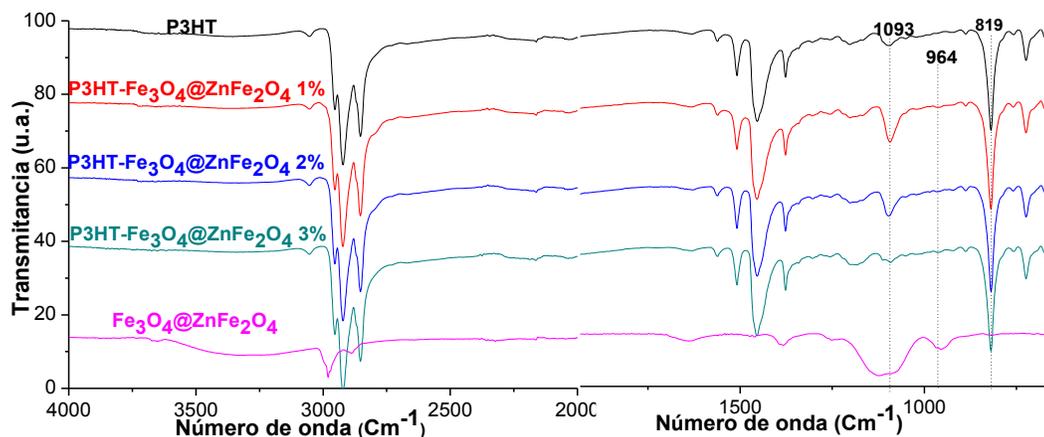


Figura 115. Espectros FTIR de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Mediante la relación entre la intensidad de estiramiento simétrico C=C (1456 cm<sup>-1</sup>) y estiramiento asimétrico C=C (1510 cm<sup>-1</sup>) se pudo calcular la longitud de conjugación de cada muestra, tabla 18.

Muestra	Longitud de conjugación	Muestra	Longitud de conjugación
P3HT	2.05	P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1%	2.19
		P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2%	2.18
		P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3%	2.29

Tabla 18. Longitud de conjugación de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

De la tabla 18 se puede observar el efecto de la incorporación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, mostrando una disminución en la longitud de conjugación al incrementar la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A diferencia de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, no se observó una disminución drástica de la longitud de conjugación en esta clase de nanocompuestos. Probablemente la formación de una coraza de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre la partícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, disminuyó la interacción directa del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con el anillo aromático del P3HT, causando un pequeño efecto en el estiramiento C=C aromático

(simétrico y asimétrico) provocando solo un pequeño ensanchamiento de bandas.

#### 4.6.2. MEDICIÓN DE ESPESOR Y RUGOSIDAD DE PELÍCULAS POR AFM

Mediante AFM se midieron los espesores y rugosidades de las películas obtenidas por spin coating. En la figura 116 se muestra los espesores obtenidos de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  a diferentes concentraciones de Nps núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

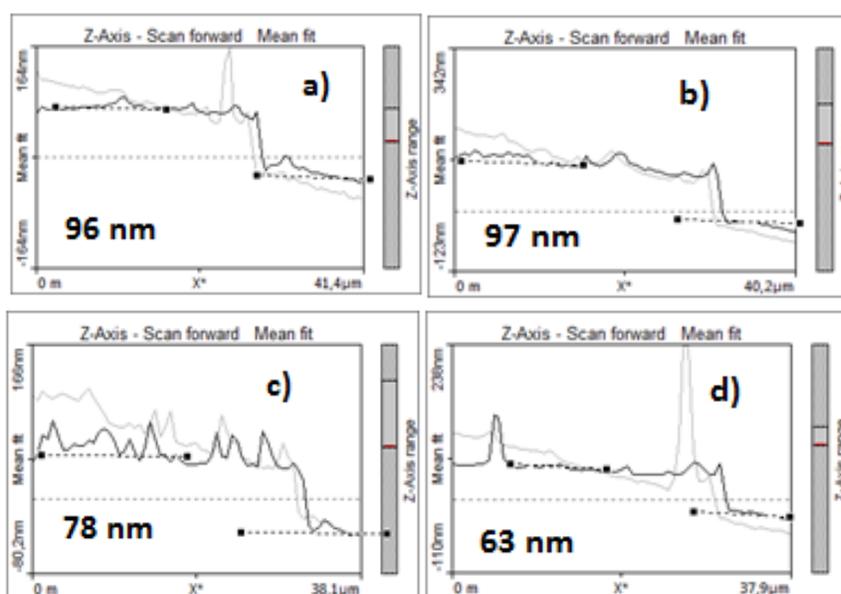


Figura 116. Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  1 %, c) P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  2% y d) P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  3%, obtenidos del centro de la película.

La figura 116 muestra una disminución en el espesor de película de los nanocompuestos, esto al incrementar la concentración de nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  en el P3HT. Dicho comportamiento fue similar al presentado por los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , siendo mas significativo en el caso de estos últimos. Con dichos valores de los espesores, se pudieron normalizar los espectros de absorción UV-Vis de cada muestra.

Por otro lado, en la figura 117 se puede observar la morfología y las rugosidades obtenidas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

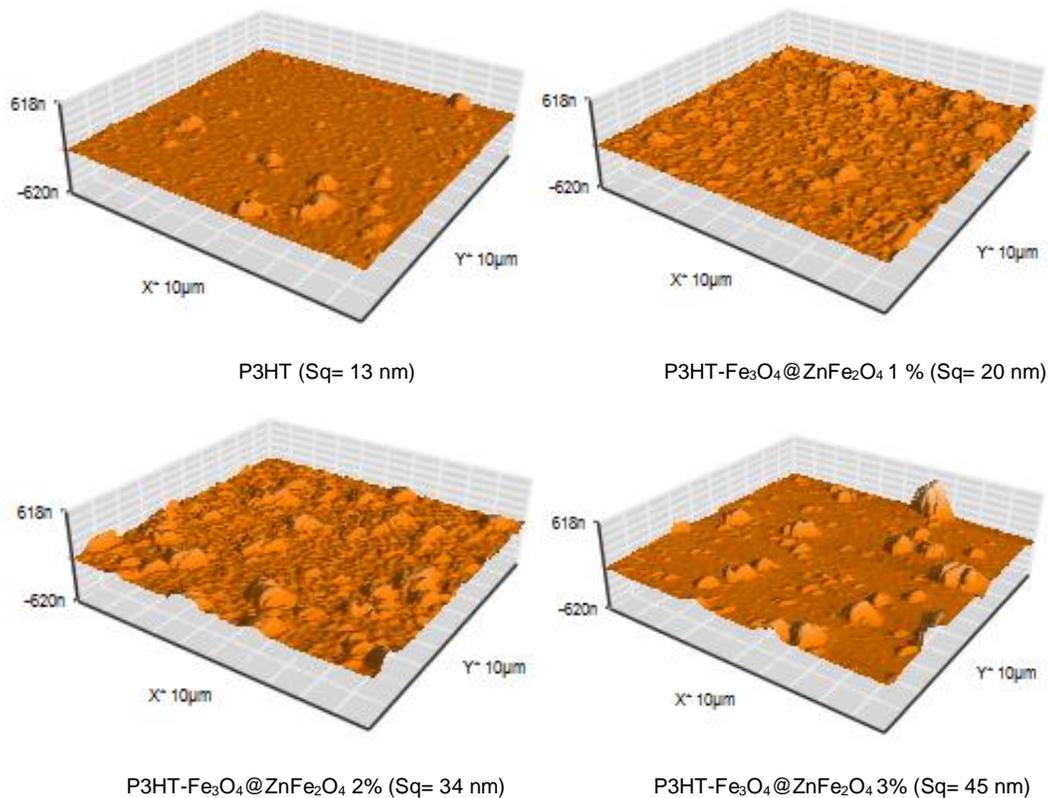


Figura 117. Rugosidades de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , obtenidos del centro de la película.

Las imágenes de AFM de los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mostraron una morfología diferente a la del P3HT, esto debido a la incorporación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . La rugosidad de estos nanocompuestos fue mayor que la del P3HT, aumentando al ir incrementando la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Dentro de los nanocompuestos, una morfología más homogénea fue observada para el caso del nanocompuesto P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  1%, lo cual se debe a una mejor integración de las nanopartículas núcleo-coraza en la matriz polimérica. De acuerdo con los resultados de FTIR existe una mayor interacción del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con el P3HT, a una menor concentración. Una morfología de fondo más lisa fue observada para el caso del nanocompuesto P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  3%, esto debido probablemente al poco contenido de polímero y a la menor interacción

que existe entre el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y el P3HT a esa concentración. A diferencia de la morfología presentada por los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la que la morfología de fondo fue mas lisa y el mayor tamaño de los grumos fue predominante, parece ser que la formación de una coraza de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sobre la partícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ayudó a disminuir la actividad que tiene este durante la reacción de polimerización del P3HT (ver tabla 2), además en que evitó una mayor aglomeración de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ya que se observó una morfología mas homogénea rugosa, producto de una mayor distribución e integración del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en la matriz polimérica del P3HT.

#### 4.6.3. ESPECTROSCOPÍA, UV-Vis

En la figura 118 se muestra las propiedades de absorción óptica de las películas de P3HT y de los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . La incorporación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en el P3HT causó un incremento notable en la intensidad de absorción de la banda  $\pi-\pi^*$  (con respecto al P3HT), a excepción del nanocompuesto 1%. Dicho incremento fue directamente proporcional a la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . El aumento de la intensidad de absorción en los nanocompuestos y su menor espesor de película (resultados de AFM), pueden explicarse por el mayor empaquetamiento (compactación) de las cadenas poliméricas, resultado de la interacción que existe entre el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y las cadenas de P3HT. Por lo que cuando la radiación incide sobre la película, afecta a un mayor número de cadenas de P3HT en el caso de los nanocompuestos con mayor concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , aumentando su absorbancia. Este comportamiento ya había sido reportado por Fuentes-Pérez et al. [92] pero para el caso de nanocompuestos P3HT- $\text{FeO}(\text{OH})$ . Los picos vibrónicos a 550 y 600 nm se mantuvieron a una concentración de 1 y 2 % de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en P3HT, indicando un ordenamiento molecular similar al de P3HT. Sin embargo, para el nanocompuesto con 3% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en P3HT, la intensidad de dichos picos vibrónicos fue disminuida, indicándonos un menor ordenamiento de las cadenas poliméricas P3HT, disminuyendo así la movilidad de huecos en este nanocompuesto.

En el análisis FTIR se observó una disminución en la longitud de conjugación al incorporar el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en el P3HT (siendo más notorio para el caso del nanocompuesto P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  3%), prueba de ello fue el

pequeño corrimiento al azul del pico máximo de absorción de 520 nm a 516 nm. A diferencia de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, especialmente para el nanocompuesto con una concentración del 2% en el que se observó una significativa disminución de la intensidad de absorción de la banda π-π\*; para el caso de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gracias a la coraza de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ya no se observó dicha disminución en la intensidad de esta banda a esa concentración, sino que, además se pudo observar un incremento mayor en la intensidad de esta banda incluso a una concentración del 3%.

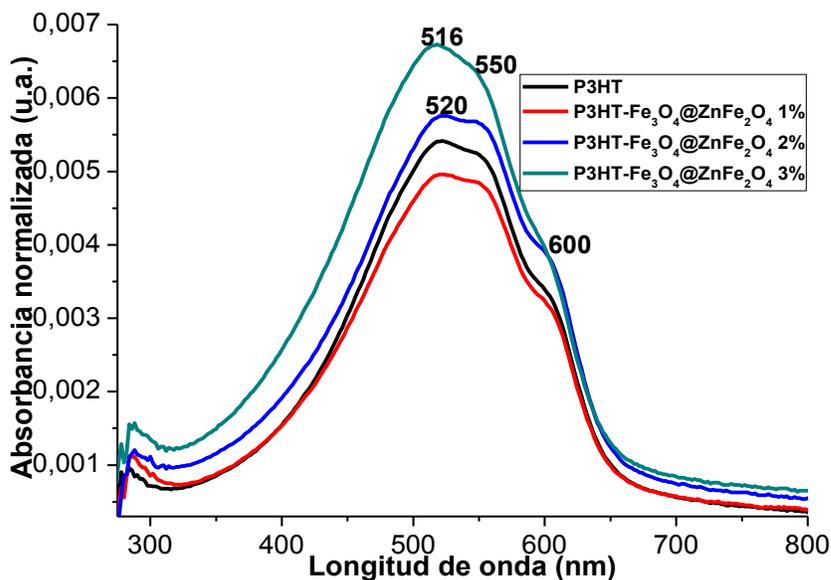


Figura 118. Espectros UV-Vis de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Mediante la relación de Tauc Plot se realizó el cálculo del valor del band gap de las muestras de P3HT y de los nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, considerándolos como materiales de transición directa. Dichos valores son mostrados en la figura 119 y resumidos en la tabla 19. Como se puede observar los valores de band gap de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fueron muy similares.

Muestra	Band gap (eV)	Muestra	Band gap (eV)
P3HT	1.94	P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1%	1.94
		P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2%	1.94
		P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3%	1.95

Tabla 19. Band gap de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

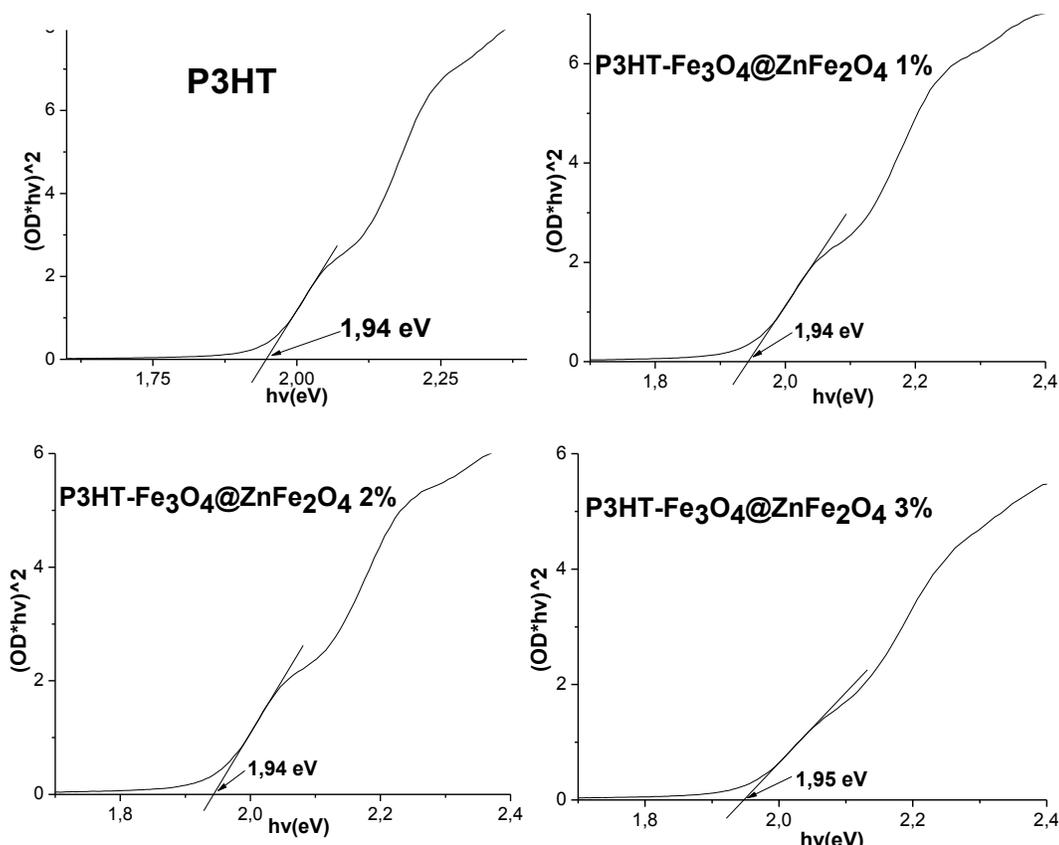


Figura 119. Graficas Tauc; band gap directo de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a diferente concentración de nanopartículas núcleo-coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.6.4. FOTO-RESPUESTA

Mediante foto-respuesta se realizó un análisis de las películas obtenidas por spin coating, para las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en estado dopado y no dopado. Las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones que en el caso de los nanocompuestos P3HT-

ZnO y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En la figura 120 se muestra las gráficas obtenidas de foto-respuesta de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en estado no dopado.

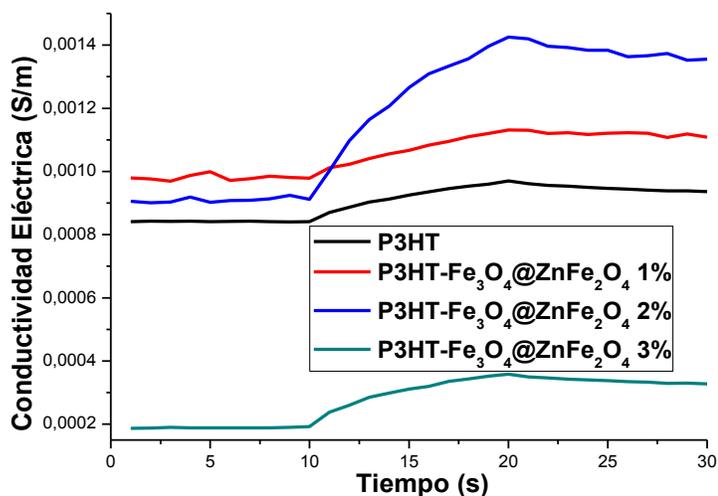


Figura 120. Gráficas de foto-respuesta de las películas no dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La figura anterior muestra una disminución de la conductividad inicial de los nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> al ir incrementando la concentración de nanopartículas núcleo-coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT. Obteniendo una mayor conductividad a una menor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, incluso mayor que la del P3HT (a excepción del nanocompuesto 3%). De acuerdo con los resultados de FTIR existe una mayor interacción del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con el P3HT, a una menor concentración del primero. Por otro lado, también se observó un incremento notable en la foto-respuesta al ir aumentando la concentración de nanopartículas núcleo-coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dicho incremento también fue mayor al del P3HT. En conclusión, con la incorporación controlada del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT se puede incrementar la foto-respuesta notablemente y la conductividad de los nanocompuestos. Al realizar una comparación con las conductividades presentadas por los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y los resultados de AFM y FTIR, parece ser que la formación de una coraza de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre la partícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> previene una mayor aglomeración de partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, favoreciendo aun más la interacción del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con el P3HT solo a menores concentraciones del primero, por lo que una partícula Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tendrá una menor aglomeración y mayor interacción con el

P3HT a bajas concentraciones, presentando mayor conductividad y mayor fotorespuesta en esta clase de nanocompuestos.

En la figura 121 se puede observar las gráficas obtenidas de foto-respuesta de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en estado dopado. De la cual se pudo observar una mayor conductividad y fotorespuesta en todos los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en comparación al P3HT, en su estado dopado. Dentro de los nanocompuestos, la conductividad fue disminuida al ir incrementando la concentración de nanopartículas núcleo-coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cabe indicar que la conductividad de los nanocompuestos fue mayor en más de un orden de magnitud en relación con el P3HT. Por otro lado, también se observó una mayor foto-respuesta para el caso de los nanocompuestos con una menor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Parece ser que la presencia del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, puede tener un efecto benéfico en la conductividad y la foto-respuesta del polímero, tanto en estado dopado como no dopado.

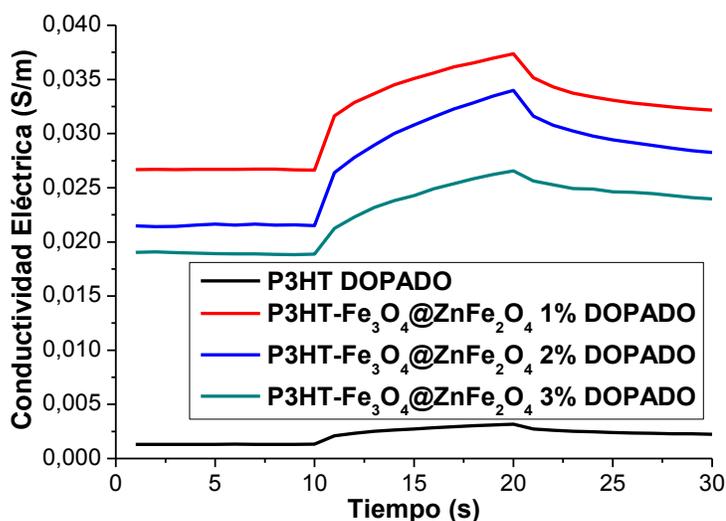


Figura 121. Gráficas de foto-respuesta de las películas dopadas del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.6.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO, TGA

En la figura 122 se muestra los Termogramas obtenidos para el P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a diferente concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

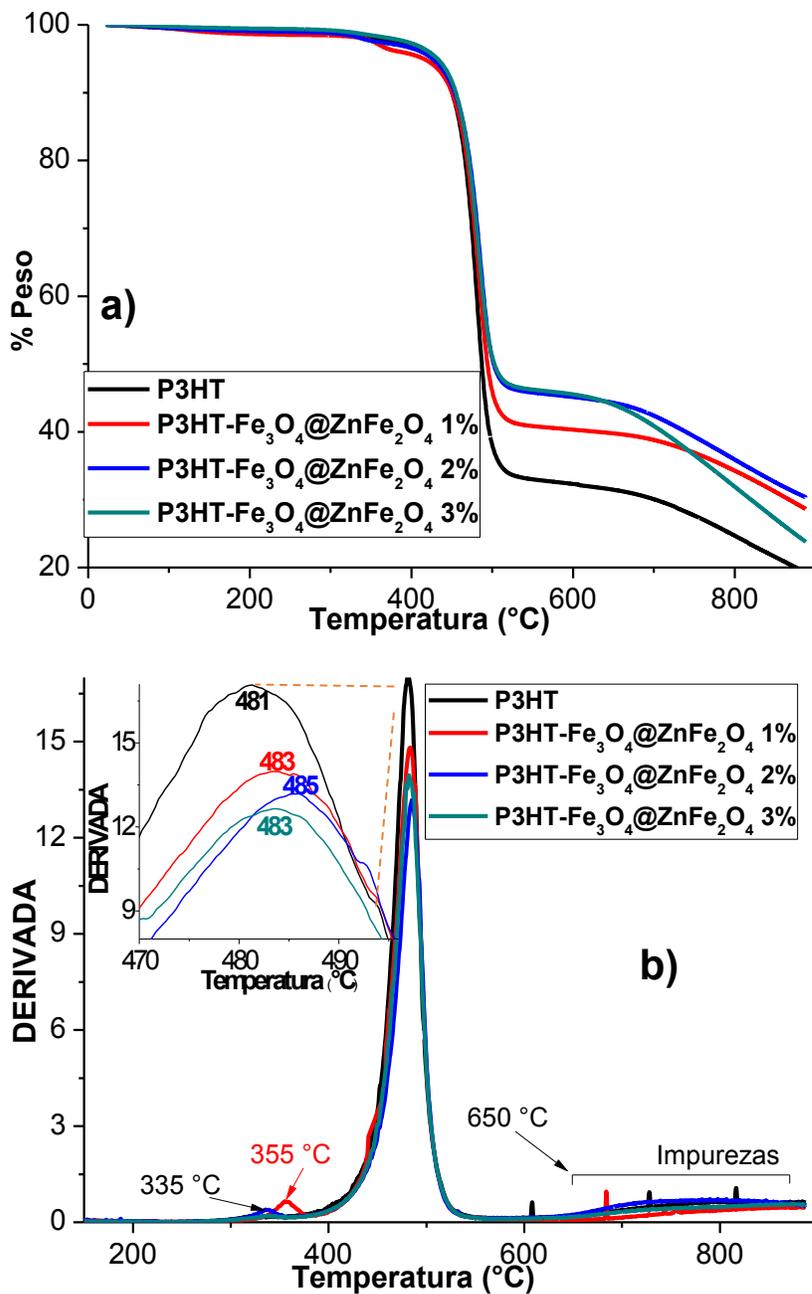


Figura 122. Termogramas de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: a) % Peso vs Temperatura y b) Derivada vs Temperatura.

De la figura 122 se pueden observar las estabilidades térmicas y las temperaturas máximas de descomposición del P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El P3HT mostró una estabilidad térmica similar a la de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A diferencia de lo mostrado por los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la incorporación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT incrementó la temperatura máxima de descomposición de los nanocompuestos obtenidos.

Para el caso del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1%, se observó una primera pérdida de peso a una temperatura de 355 °C, mientras que el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2% presentó esta primera pérdida de peso a una temperatura de 335 °C, esta primera pérdida de peso es debido a la descomposición de moléculas de bajo peso molecular. Esta diferencia de temperaturas entre nanocompuestos podría atribuirse al tamaño de las cadenas poliméricas, a cadenas más largas existe una menor movilidad de estas y por lo tanto requieren de una mayor temperatura para su descomposición. Y es que de acuerdo con los rendimientos de síntesis obtenidos (tabla 2) la presencia del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durante la síntesis del P3HT redujo la formación de moléculas de alto peso molecular, por lo que al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> el tamaño de las cadenas poliméricas disminuyó. Sin embargo, este efecto no fue tan notorio a altas concentraciones de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ya que como lo indican los picos ubicados en 335 °C y 355 °C (figura 122b) existe un mayor porcentaje de pérdida de peso en el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1% en comparación a los demás nanocompuestos, dichos porcentaje de pérdida de peso fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Por otro lado, se observó una segunda pérdida de peso para el P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a una temperatura arriba de 400 °C la cual es debida a la descomposición de moléculas de mayor peso molecular del P3HT. Como se puede observar la incorporación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> incrementó la temperatura máxima de descomposición de los nanocompuestos obtenidos. Finalmente se observó una tercera pérdida de peso iniciando a una temperatura de 650 °C la cual podría ser atribuida a la completa degradación de los subproductos de la descomposición del P3HT y a las impurezas contenidas en el P3HT y en el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En comparación con el P3HT, a temperatura de 550 °C, los nanocompuestos mostraron un decremento en el porcentaje de pérdida de peso al ir

incrementando la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (figuras 122), lo que demuestra la incorporación de las nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en P3HT.

#### 4.6.6. DETERMINACIÓN DE LA REGIOREGULARIDAD POR $\text{H}^1$ RMN.

La figura 123 muestra los espectros de  $\text{H}^1$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a diferentes concentraciones de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Corroborando así la formación del P3HT y sus nanocompuestos.

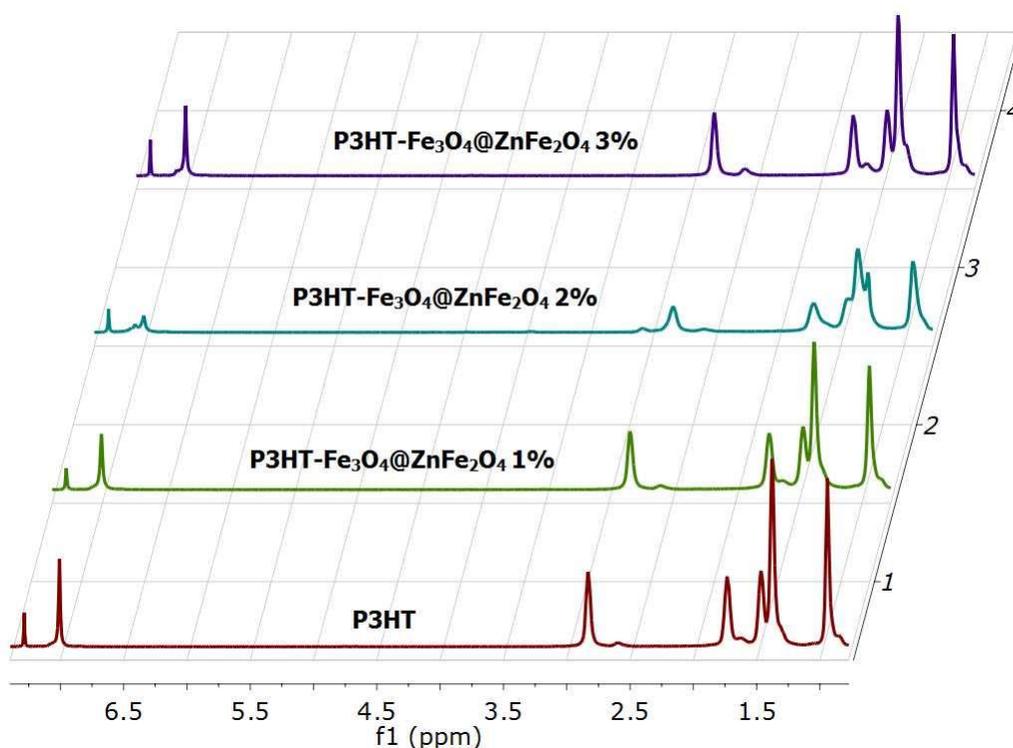


Figura 123. Espectros de  $\text{H}^1$  RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

La determinación de la regioregularidad del P3HT y sus nanocompuestos se hace mediante el cálculo del área bajo la curva, correspondiente a las señales de las configuraciones de diadas y triadas. La figura 124 muestra la ampliación de la región comprendida de diadas.

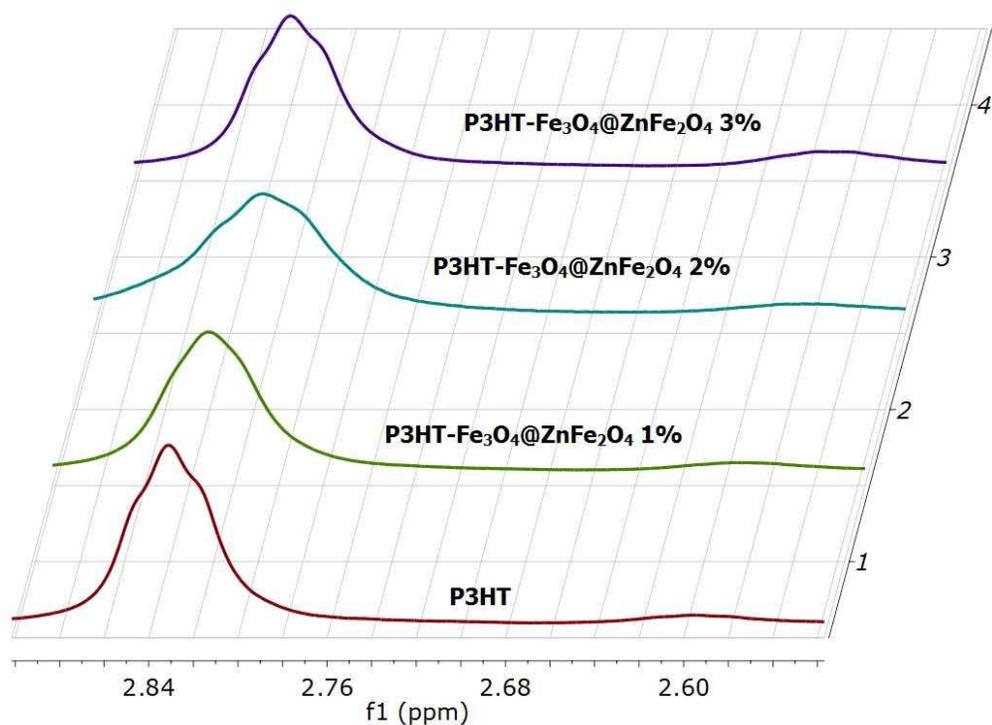


Figura 124. Espectros de  $H^1$  RMN del P3HT y nanocompuestos P3HT- $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  con configuración de diadas.

Las integrales de estas señales nos dieron un cierto porcentaje de cabeza-cola (HT), dichos valores son mostrados en la siguiente tabla 20. Los resultados indican que la presencia del  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  en el P3HT, causó una disminución en la regioregularidad de los nanocompuestos obtenidos, dicha regioregularidad fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$ . De acuerdo con los resultados de FTIR, a una menor concentración de  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  existe una mayor interacción del  $Fe_3O_4@ZnFe_2O_4$  con el P3HT. Dicha interacción puede notarse por el mayor ensanchamiento de picos, por el ligero cambio del pico máximo de las diadas (HT) hacia una mayor intensidad del campo magnético y una disminución de las señales de los nanocompuestos, esto en relación con el P3HT. En base a lo anterior, se podría decir que en el compuesto con 2% de nanopartículas núcleo-coraza mostró una mayor interacción. Este comportamiento fue similar para el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT- $Fe_3O_4$ .

Muestras	Diadas (HT)
P3HT	94.33 %
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1%	91.74 %
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 2%	88.49 %
P3HT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 3%	86.20 %

Tabla 20. Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de diadas.

La figura 125 muestra la ampliación de la región comprendida de triadas.

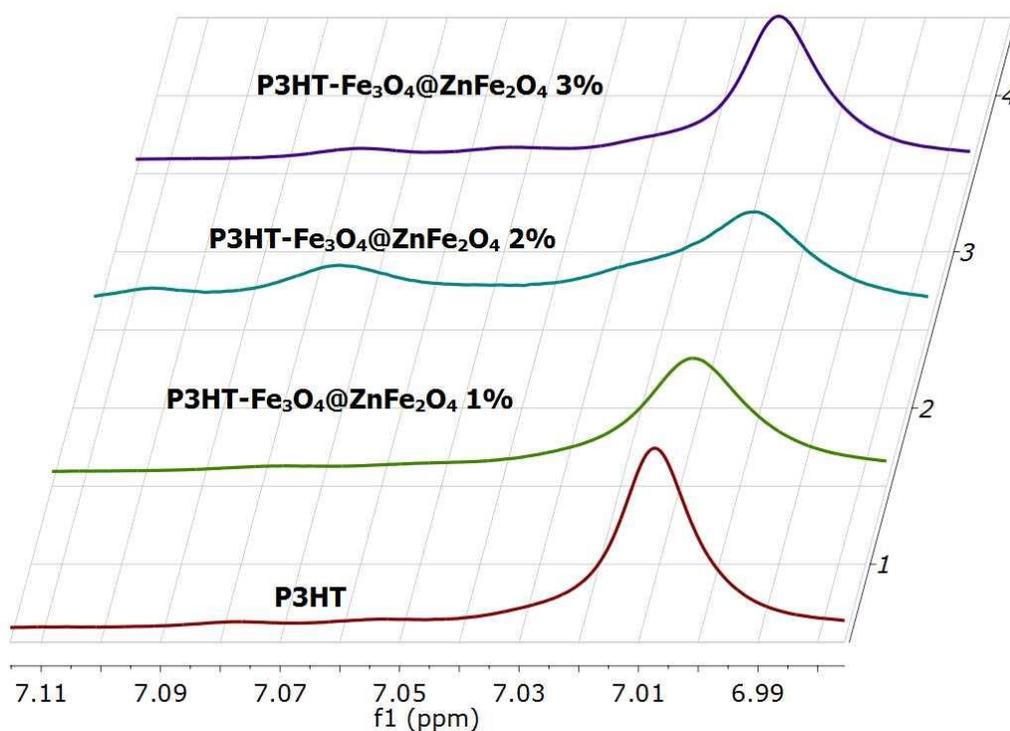


Figura 125. Espectros de RMN H<sup>1</sup> de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, con configuración de triadas.

Las integrales de estas señales dieron un cierto porcentaje de HT-HT para el P3HT y sus nanocompuestos, dichos valores son mostrados en la tabla 21. Al igual que en el caso de la configuración de diadas, la incorporación del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT disminuyó la regioregularidad (configuración de

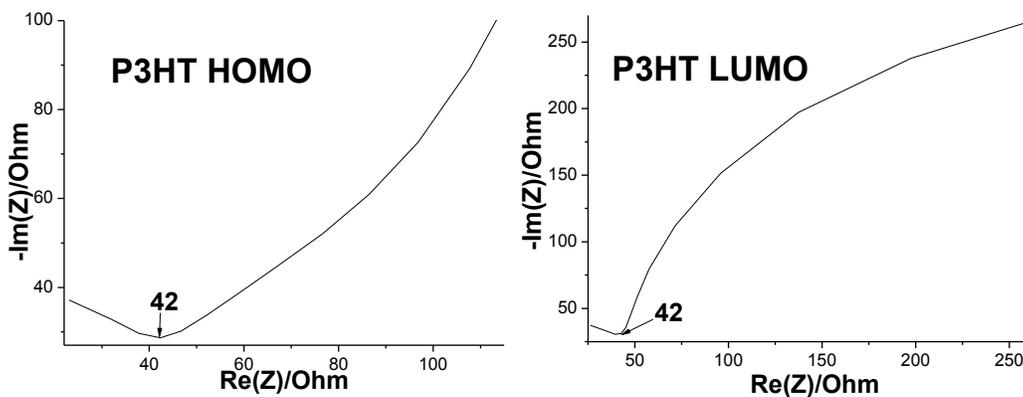
triadas, HT-HT) de los nanocompuestos obtenidos. Dicha regioregularidad disminuyó al ir incrementando la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , excepto para el caso del nanocompuesto  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  3% que mostró una mayor regioregularidad que el nanocompuesto  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  2%. Por otro lado, el nanocompuesto  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  1% mostró una regioregularidad similar a la del P3HT, lo que indica que a bajas concentraciones de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  se puede lograr mantener la regioregularidad del P3HT en el compuesto.

Muestras	Triadas HT-HT
P3HT	95.23 %
P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 1%	94.33 %
P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 2%	64.33 %
P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 3%	88.49 %

Tabla 21. Regioregularidad del P3HT y nanocompuestos, configuración de triadas.

#### 4.6.7. DETERMINACIÓN DE HOMO-LUMO.

Para los nanocompuestos  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  también se determinó el posicionamiento energético de los niveles de energía (HOMO-LUMO). En la figura 126 se muestran las gráficas de Nyquist obtenidas para cada película delgada de las muestras de P3HT y nanocompuestos de  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , empleando para cada medición (rama anódica y catódica) nuevas muestras de película.



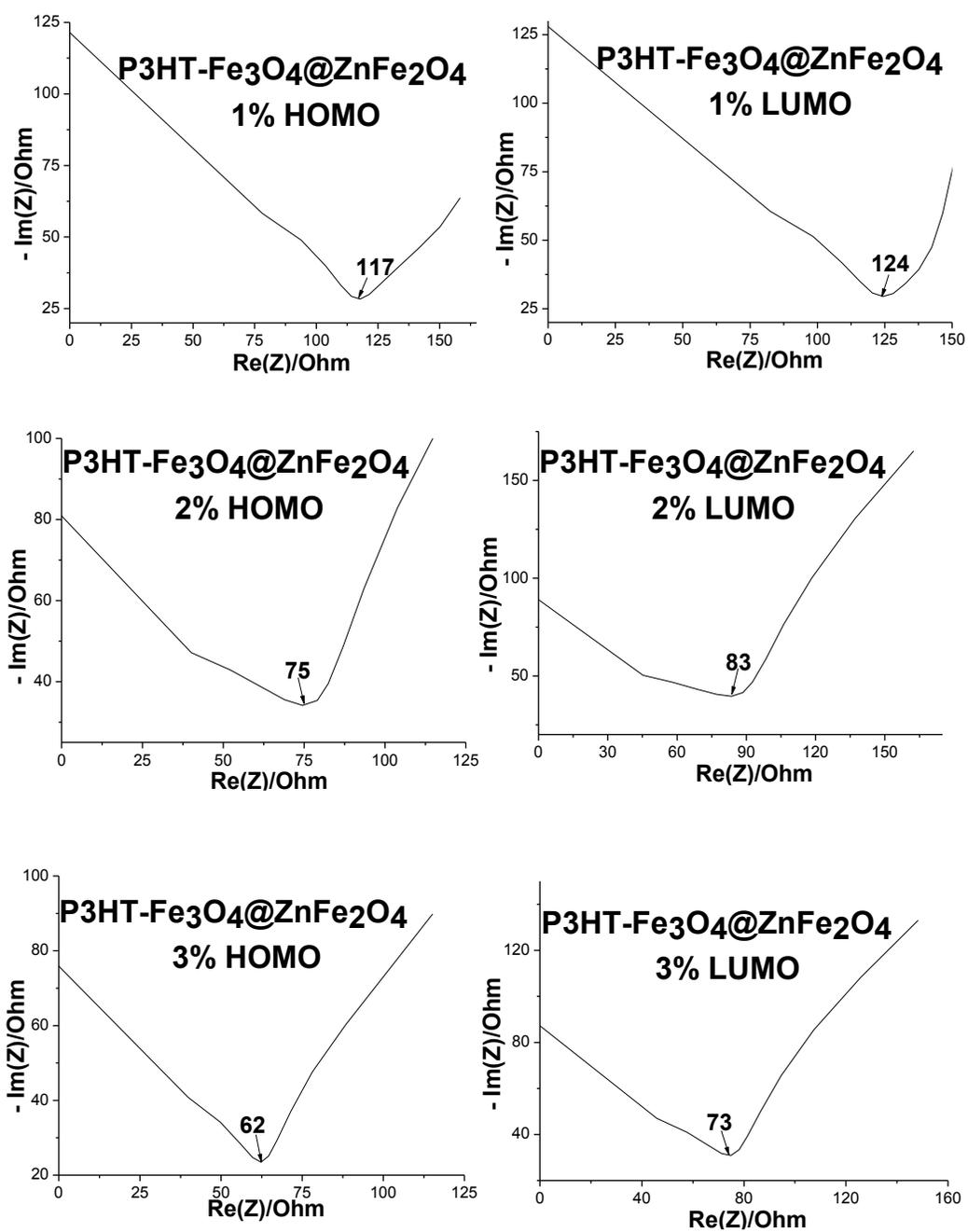


Figura 126. Gráficas de Nyquist para las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

De esta manera mediante las técnicas de Impedancia y Voltametría se determinaron los niveles de energía HOMO-LUMO de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Las posiciones del E<sub>onset,ox</sub> y E<sub>onset,red</sub>, se midieron a partir de la corriente de la primera señal anódica y catódica observada, respectivamente. En la figura 127 se muestran los resultados de voltametría cíclica de las muestras de P3HT y nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

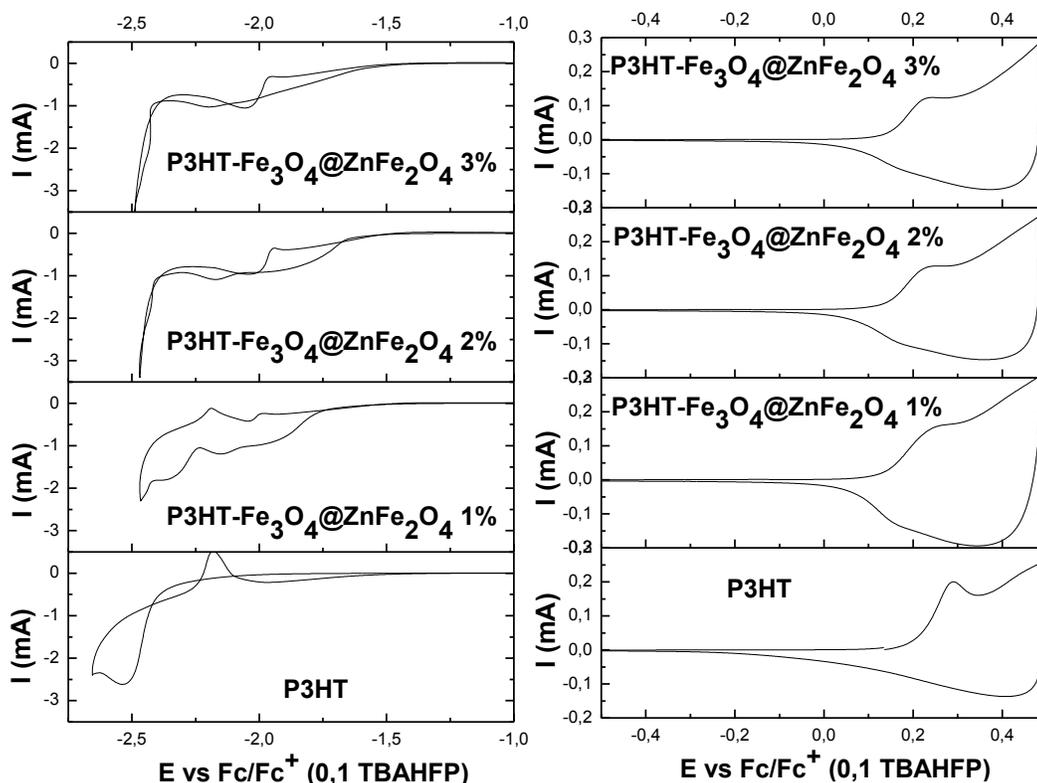


Figura 127. Caracterización por voltametría cíclica, de las muestras de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón y como RE Ag/AgNO<sub>3</sub>).

Partiendo del onset<sub>ox</sub> y onset<sub>red</sub> estimados vs la longitud de onda media del par Fc<sup>+</sup>/Fc (figura 128), se calculó el HOMO y LUMO respectivamente, figura 129.

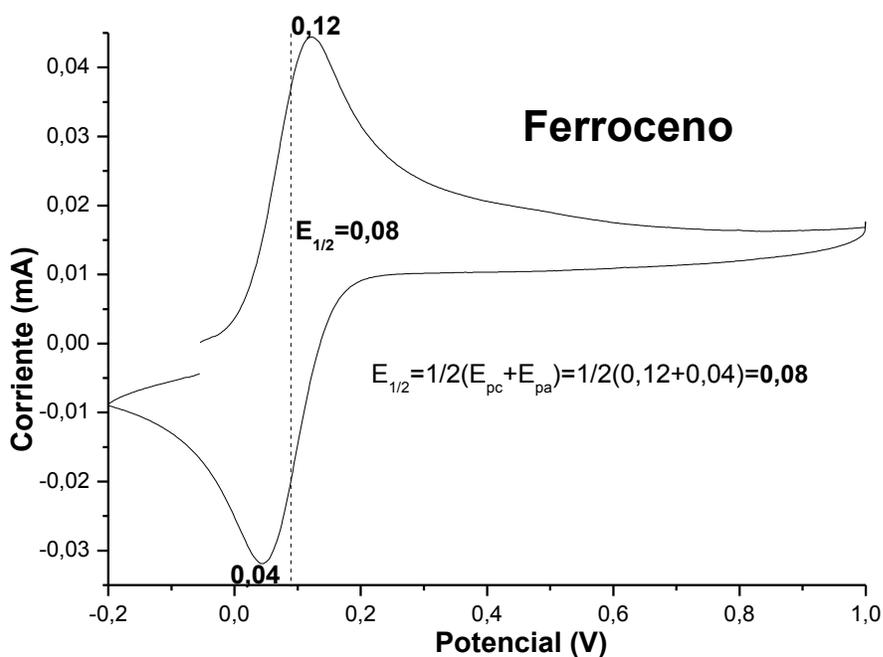


Figura 128. Caracterización por voltametría cíclica del par Fc/Fc<sup>+</sup>. Empleando una solución de ferroceno en medio no acuoso (0.1 M TBAHFP en ACN, utilizando como CE una barra de carbón, como TE una barra de carbón vítreo y como RE Ag/AgNO<sub>3</sub>).

Los cálculos de los niveles de HOMO y LUMO de cada muestra se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones:

$$E_{HOMO} = -(E_{(onset, ox vs Fc+/Fc)} + 5.1) \text{ (eV)}$$

$$E_{LUMO} = -(E_{(onset, red vs Fc+/Fc)} + 5.1) \text{ (eV)}$$

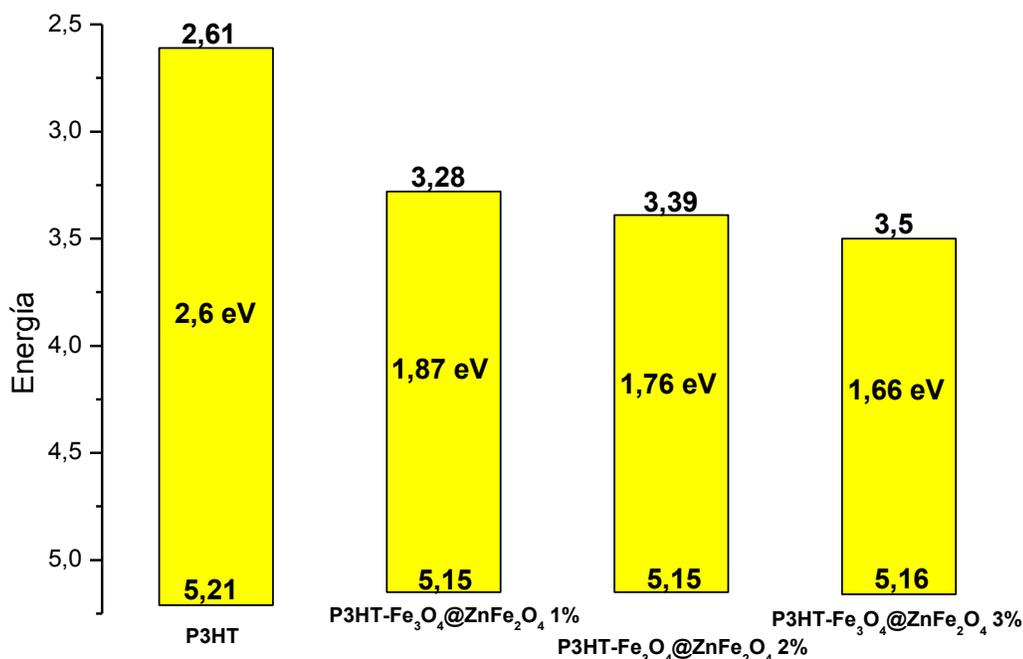


Figura 129. Posicionamiento energético (HOMO y LUMO) de la muestra de P3HT y nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

El posicionamiento de los niveles de energía (HOMO y LUMO) de las muestras de P3HT y de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a una concentración del 1%, 2% y 3% de nanopartículas núcleo-coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, son mostrados en la figura 129. Al igual que en los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el nivel de energía del LUMO fue disminuyendo, así como el valor del band gap de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, esto al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Como ya lo hemos estado comentando en varias ocasiones esta alteración ya ha sido reportada en varios compuestos, sin embargo, de acuerdo con Somesh et al. [180] y Devi et al. [181], tal reducción en el band gap se puede explicar sobre el hecho de que la incorporación de pequeñas cantidades de dopante forma complejos de transferencia de carga en la red del huésped. Además, estos complejos de transferencia de carga aumentan la conductividad eléctrica proporcionando cargas adicionales en la red, es por este motivo principal que obtuvimos una mayor conductividad de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en los resultados de fotorrespuesta. El band gap obtenido para el P3HT mediante esta técnica electroquímica fue de 2.6 eV, mientras que para el caso de los nanocompuestos P3HT-

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  1% fue de 1.87 eV, para el  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  2% fue de 1.76 eV y para el  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  3% fue de 1.66 eV.

Al comparar estos resultados con los nanocompuestos  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4$ , vemos como el beneficio de la coraza  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sobre las nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fue un mayor decremento del band gap de los nanocompuestos obtenidos.

#### 4.7. CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES ORGÁNICAS.

Una vez sintetizados y caracterizados el P3HT y sus nanocompuestos de  $\text{P3HT-ZnO}$ ,  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , se prosiguió a probarlos en la fabricación de celdas solares orgánicas. En la tabla 22 se muestra el P3HT y sus nanocompuestos probados en OPVs.

Muestras	Descripción
<b>P3HT</b>	P3HT sintetizado por método GRIM
<b>P3HT-ZnO 1%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de ZnO a una concentración del 1%
<b>P3HT-ZnO 2%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de ZnO a una concentración del 2%
<b>P3HT-ZnO 3%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de ZnO a una concentración del 3%
<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a una concentración del 0.5%
<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a una concentración del 1%
<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a una concentración del 2%
<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a una concentración del 1%
<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a una concentración del 2%
<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%</b>	P3HT sintetizado por método GRIM en presencia de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> a una concentración del 3%

Tabla 22. P3HT y nanocompuestos empleados en la fabricación de OPVs.

Las celdas solares orgánicas se elaboraron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.7. Es importante recordar en este punto que las celdas solares orgánicas obtenidas fueron caracterizadas con ayuda de un simulador solar Sciencetech SS150 y un Keithley 2450, obteniendo las curvas corriente-voltaje (J-V). Con dichas mediciones se obtuvieron también el  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y  $\eta$ , de las celdas solares fabricadas. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

#### 4.7.1. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS A BASE DE P3HT-ZnO.

##### 4.7.1.1. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

Las tablas 23, 24, 25 y 26, muestran las características eléctricas de los OPVs fabricados en el CIO, incorporando en la capa activa junto con el PC<sub>71</sub>BM los nanocompuestos P3HT-ZnO y el P3HT, en donde para cada material se fabricaron 5 celdas.

<b>P3HT</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.52	7.66	0.49	1.99
Celda 2	0.56	7.13	0.48	1.88
Celda 3	0.56	7.11	0.47	1.87
Celda 4	0.62	6.58	0.58	2.35
Celda 5	0.62	6.59	0.58	2.35
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.576</b>	<b>7.014</b>	<b>0.520</b>	<b>2.088</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.04</b>	<b>0.44</b>	<b>0.05</b>	<b>0.24</b>

Tabla 23. Características eléctricas de los OPVs con el P3HT.

<b>P3HT-ZnO 1%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.39	4.51	0.41	0.72

Celda 2	0.08	6.26	0.25	0.13
Celda 3	0.21	6.14	0.31	0.41
Celda 4	0.24	3.13	0.38	0.29
Celda 5	0.44	4.71	0.48	1.01
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.272</b>	<b>4.950</b>	<b>0.366</b>	<b>0.512</b>
<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR</b>	<b>0.14</b>	<b>1.29</b>	<b>0.08</b>	<b>0.35</b>

Tabla 24. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-ZnO 1%.

<b>P3HT-ZnO 2%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.12	3.34	0.26	0.11
Celda 2	0.48	3.85	0.46	0.85
Celda 3	0.31	3.77	0.37	0.44
Celda 4	0.54	5.28	0.52	1.49
Celda 5	0.48	3.92	0.50	0.95
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.386</b>	<b>4.032</b>	<b>0.422</b>	<b>0.768</b>
<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR</b>	<b>0.17</b>	<b>0.73</b>	<b>0.10</b>	<b>0.52</b>

Tabla 25. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-ZnO 2%.

<b>P3HT-ZnO 3%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.56	4.57	0.54	1.36
Celda 2	0.53	4.76	0.53	1.35
Celda 3	0.41	3.78	0.53	0.83
Celda 4	0.36	4.51	0.37	0.60
Celda 5	0.53	4.73	0.53	1.33

<b>PROMEDIO</b>	<b>0.478</b>	<b>4.470</b>	<b>0.500</b>	<b>1.094</b>
<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR</b>	<b>0.08</b>	<b>0.39</b>	<b>0.07</b>	<b>0.35</b>

Tabla 26. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-ZnO 3%.

En la figura 130 se puede observar un análisis estadístico de las eficiencias para todas las celdas fabricadas con los nanocompuestos P3HT-ZnO y el P3HT.

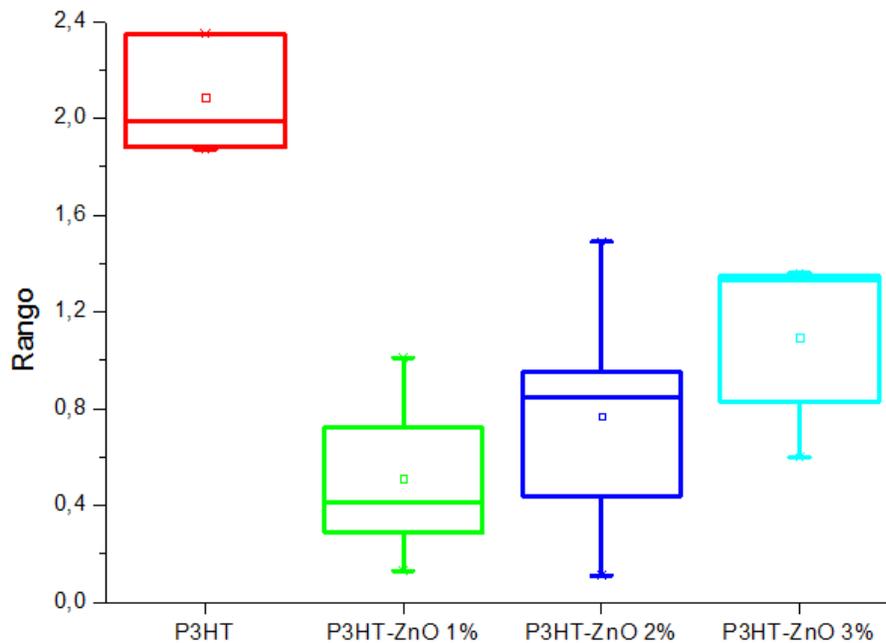


Figura 130. Gráfico de caja para las eficiencias en celdas de los nanocompuestos P3HT-ZnO y el P3HT.

La figura anterior muestra un análisis estadístico más a fondo de las eficiencias obtenidas, como se puede observar la eficiencia de las celdas solares fabricadas mostraron un aumento al ir incrementando la concentración de nanopartículas de ZnO en el P3HT. Dichas eficiencias fueron relativamente menores a la obtenida empleando solo P3HT. Sin embargo, se observó un incremento en el  $V_{oc}$  y el factor de llenado al incorporar el ZnO, figura 131.

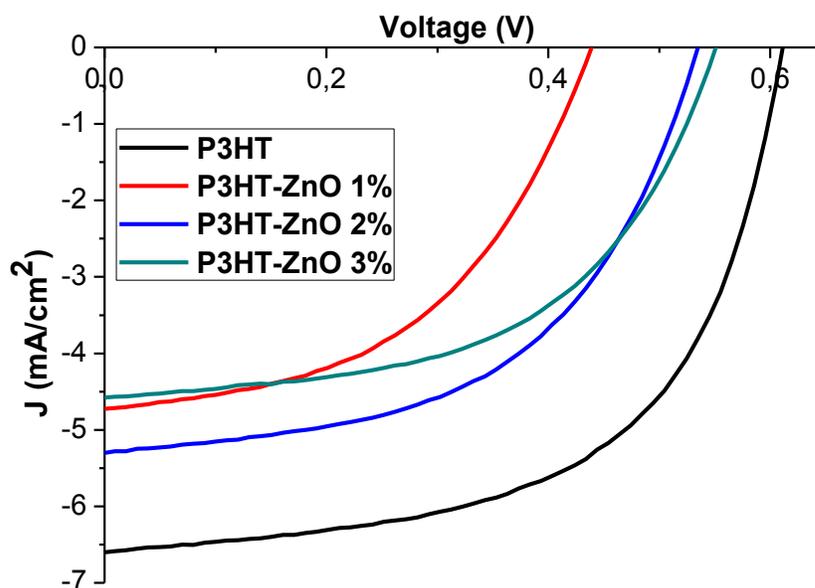


Figura 131. Curvas J-V de los OPVs fabricados con nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT.

A continuación en la figura 132 se muestra el diagrama de los niveles de energía para las celdas solares orgánicas con configuración ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM y para cada nanocompuesto de P3HT-ZnO. Al comparar el valor del LUMO del donador con el valor del LUMO del aceptor, podemos observar que el valor del LUMO del P3HT es más alto que en el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO, esto con respecto al material aceptor. Trayendo consigo que el P3HT tenga una mayor capacidad para poder permitir una cascada de transferencia de electrones desde el P3HT al LUMO del material de más baja energía, mejorando la separación de carga y la eficiencia de una OPV. Es por tal motivo que el P3HT presentó una mayor eficiencia que en el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO. Por otro lado, en el 2001 Brabec et al. [182] propusieron que el valor del  $V_{oc}$  está relacionado directamente con la diferencia de energía que existe entre el nivel del HOMO del donador y el nivel del LUMO del aceptor, cuanto mayor sea esta diferencia mayor será el  $V_{oc}$ , y es que se observó un mayor  $V_{oc}$  para el P3HT mientras que para el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO, el  $V_{oc}$  fue incrementando al ir aumentando la concentración de ZnO, dichos resultados fueron congruentes con lo observado en la figura 132 en donde la diferencia entre el nivel del HOMO del donador y el nivel del LUMO del aceptor incrementó para

el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO 2% y P3HT-ZnO 3% y con ello el valor de sus  $V_{oc}$ .

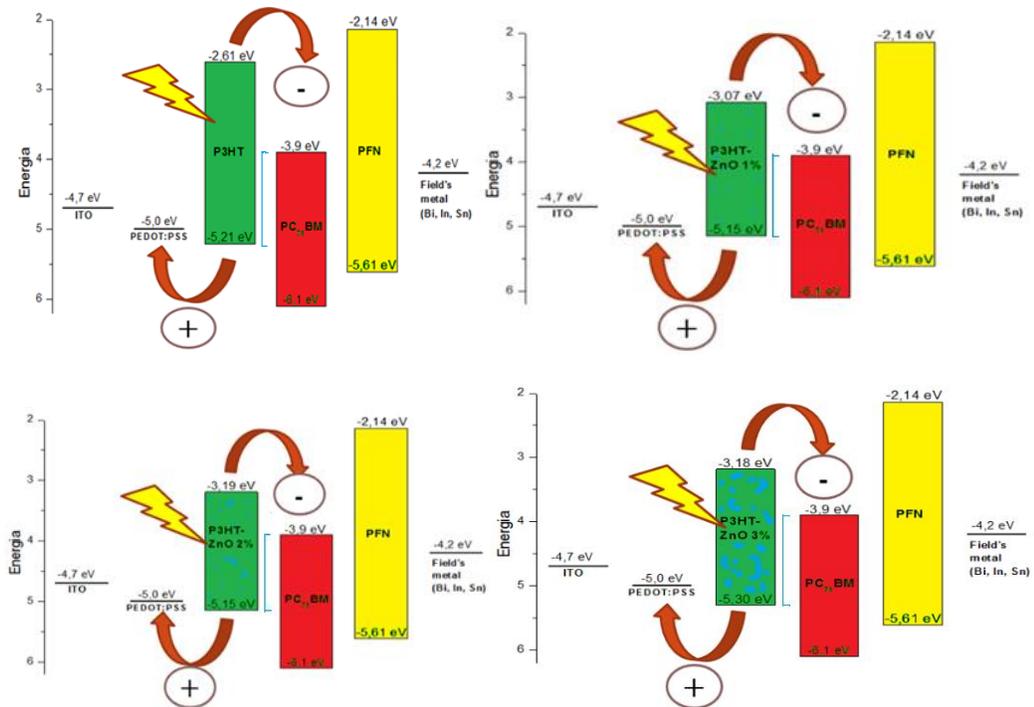
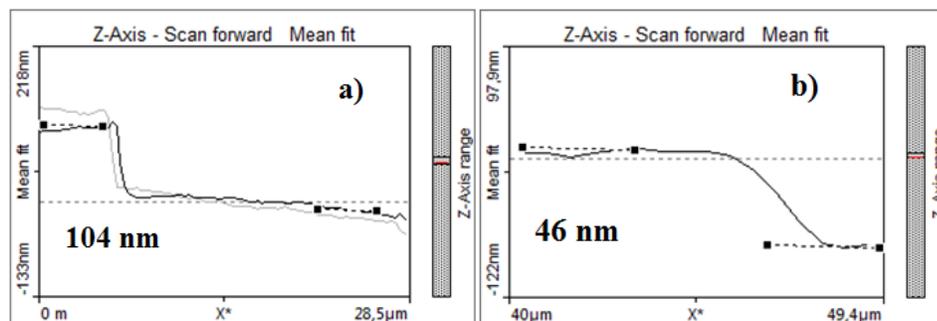


Figura 132. Diagramas de niveles de energía de los OPVs.

#### 4.7.1.2. CARACTERIZACIÓN POR AFM.

Mediante AFM se determinó el espesor de las capas activas depositadas por spin coating (véase figura 133), correspondientes a los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT, junto con el PC<sub>71</sub>BM. Dicho valor se le resta al valor del espesor de la capa de PEDOT:PSS la cual se muestra en la sección 4.7.4.1.



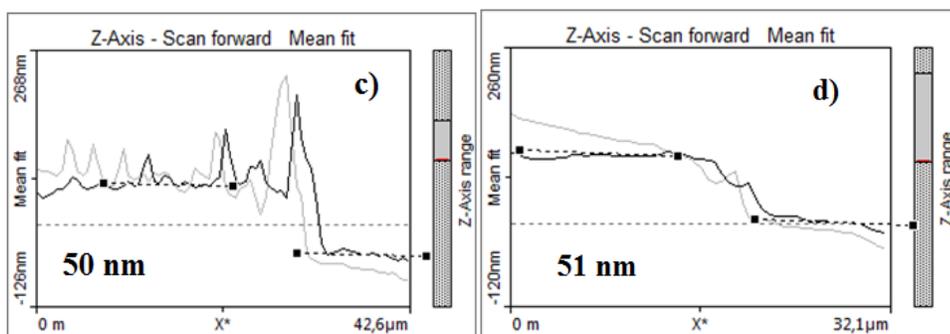
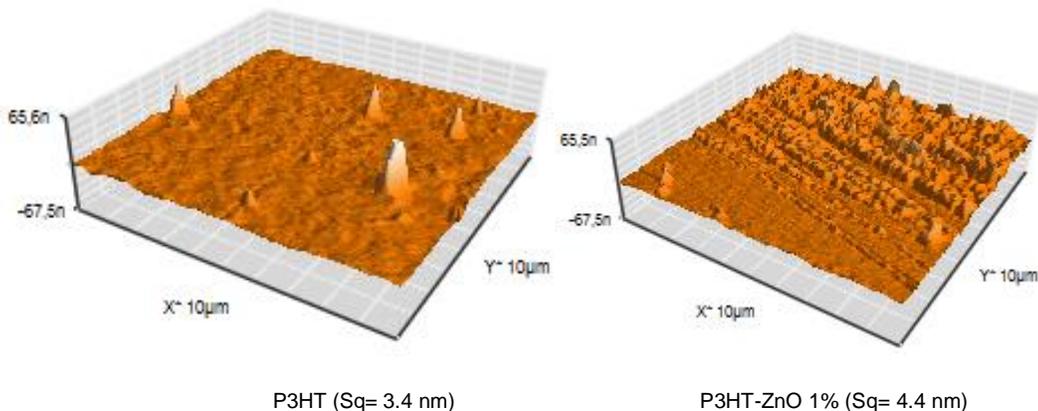


Figura 133. Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-ZnO 1%, c) P3HT-ZnO 2% y d) P3HT-ZnO 3%, junto con PC<sub>71</sub>BM.

La figura anterior muestra una disminución en el espesor de la capa activa al incorporar el ZnO en el P3HT, dicho espesor fue aumentando al ir incrementando la concentración de ZnO. Normalmente el rendimiento óptimo de una celda solar orgánica sucede empleando un espesor de la capa activa de entre 70 y 100 nm. Por lo que el espesor de la capa activa la cual corresponde al P3HT con el PC<sub>71</sub>BM entra muy bien en el rango óptimo de espesor, sin embargo, al incorporar el ZnO entre el P3HT y PC<sub>71</sub>BM el espesor disminuyó considerablemente. Esta disminución del espesor podría explicar la disminución también en la eficiencia de las celdas solares orgánicas fabricadas con esta clase de nanocompuestos.

Por otro lado, además del espesor también se determinó la rugosidad de las capas activas depositadas por spin coating dichos resultados son mostrados en la figura 134.



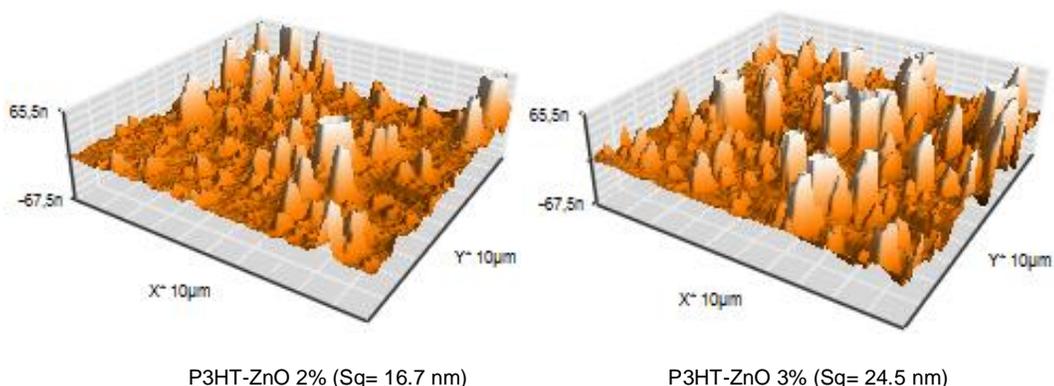


Figura 134. Rugosidad de las capas activas correspondientes a los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT, junto con el PC<sub>71</sub>BM.

La rugosidad además del  $V_{oc}$  y el espesor, es otro parámetro importante que rigen la eficiencia en una celda solar orgánica, y es que en una superficie con una mayor rugosidad los portadores de carga presentaran una menor movilidad, debido a los grandes defectos superficiales. Esto entraría muy bien en el comportamiento de la eficiencia de las celdas solares orgánicas fabricadas con los nanocompuestos P3HT-ZnO, y es que se observó una mayor eficiencia para el P3HT el cual presentó una menor rugosidad. Sin embargo, un comportamiento contrario se dio para el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO, ya que la rugosidad se incrementó con el contenido de ZnO, y también se incrementó su eficiencia

#### 4.7.2. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS A BASE DE P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

##### 4.7.2.1. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

Las tablas 27, 28, 29, y 30, muestran las características eléctricas de los OPVs fabricados en el CIO, incorporando en la capa activa junto con el PC<sub>71</sub>BM los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el P3HT, en donde para cada material se fabricaron 5 celdas.

P3HT				
Celdas	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE
Celda 1	0.52	7.66	0.49	1.99

Celda 2	0.56	7.13	0.48	1.88
Celda 3	0.56	7.11	0.47	1.87
Celda 4	0.62	6.58	0.58	2.35
Celda 5	0.62	6.59	0.58	2.35
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.576</b>	<b>7.014</b>	<b>0.520</b>	<b>2.088</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.04</b>	<b>0.44</b>	<b>0.05</b>	<b>0.24</b>

Tabla 27. Características eléctricas de los OPVs con el P3HT.

<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.56	4.74	0.50	1.32
Celda 2	0.62	5.17	0.56	1.77
Celda 3	0.63	5.17	0.55	1.77
Celda 4	0.59	3.76	0.50	1.09
Celda 5	0.63	5.10	0.54	1.73
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.606</b>	<b>4.788</b>	<b>0.530</b>	<b>1.536</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.03</b>	<b>0.60</b>	<b>0.02</b>	<b>0.31</b>

Tabla 28. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5%.

<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.40	3.83	0.46	0.70
Celda 2	0.60	5.02	0.55	1.65
Celda 3	0.18	5.11	0.26	0.24
Celda 4	0.58	4.92	0.54	1.54
Celda 5	0.35	3.46	0.47	0.57
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.422</b>	<b>4.468</b>	<b>0.456</b>	<b>0.940</b>

<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.17</b>	<b>0.76</b>	<b>0.11</b>	<b>0.62</b>
----------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Tabla 29. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1%.

<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.53	0.73	0.33	0.13
Celda 2	0.01	6.04	0.02	0.00
Celda 3	0.01	7.48	0.02	0.00
Celda 4	0.01	4.85	0.02	0.00
Celda 5	0.01	3.90	0.02	0.00
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.114</b>	<b>4.600</b>	<b>0.082</b>	<b>0.026</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.23</b>	<b>2.54</b>	<b>0.13</b>	<b>0.05</b>

Tabla 30. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%.

En la figura 135 se muestra un análisis estadístico de las eficiencias para todas las celdas fabricadas con los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el P3HT.

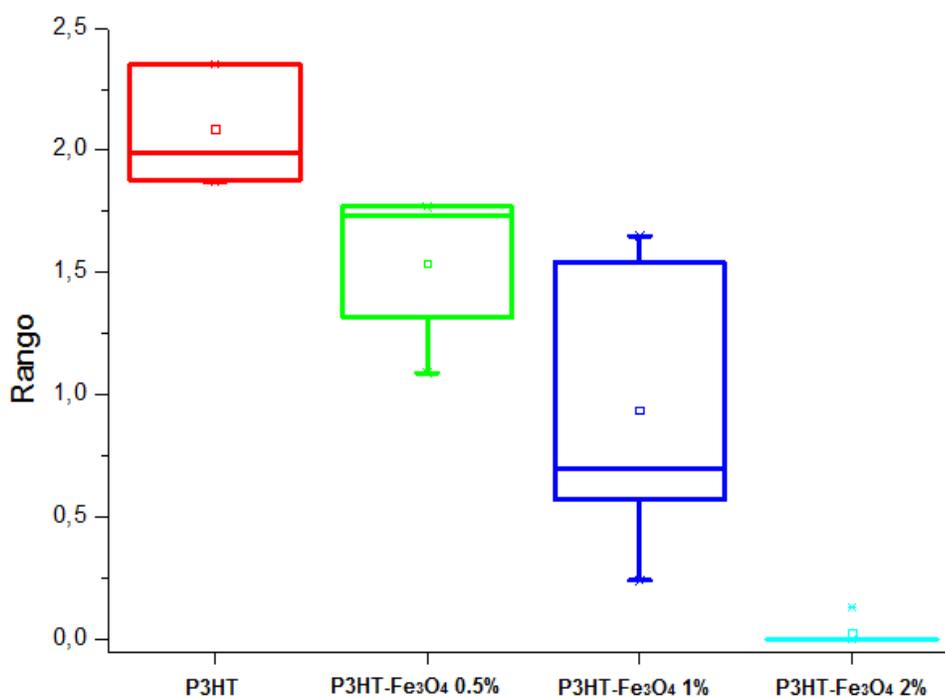


Figura 135. Gráfico de caja para las eficiencias en celdas de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el P3HT.

Como se puede observar de la figura anterior la eficiencia de las celdas solares fabricadas mostraron una disminución al ir incrementando la concentración de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT. Dichas eficiencias fueron relativamente menores a la obtenida empleando solo P3HT. Sin embargo, se observó un incremento en el  $V_{oc}$  así como el factor de llenado (FF) al incorporar el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, esto solo a una baja concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, figura 136.

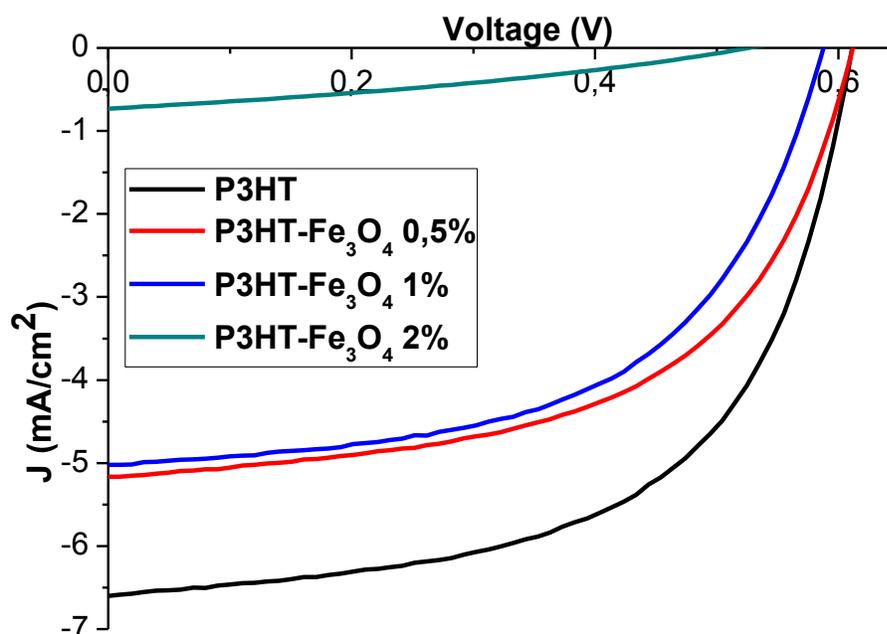


Figura 136. Curvas J-V de los OPVs fabricados con nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y P3HT.

A continuación en la figura 137 se muestra el diagrama de los niveles de energía para las celdas solares orgánicas con configuración ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM y para cada nanocompuesto de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Como se puede observar en los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la distancia entre el valor del LUMO del donador con respecto al valor del LUMO del aceptor fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Trayendo consigo que la capacidad para poder permitir una cascada de transferencia de electrones desde el LUMO del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al LUMO del material de más baja energía, sea disminuida. Esto por supuesto trae consigo una pobre separación de carga y la disminución en la eficiencia del OPV al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

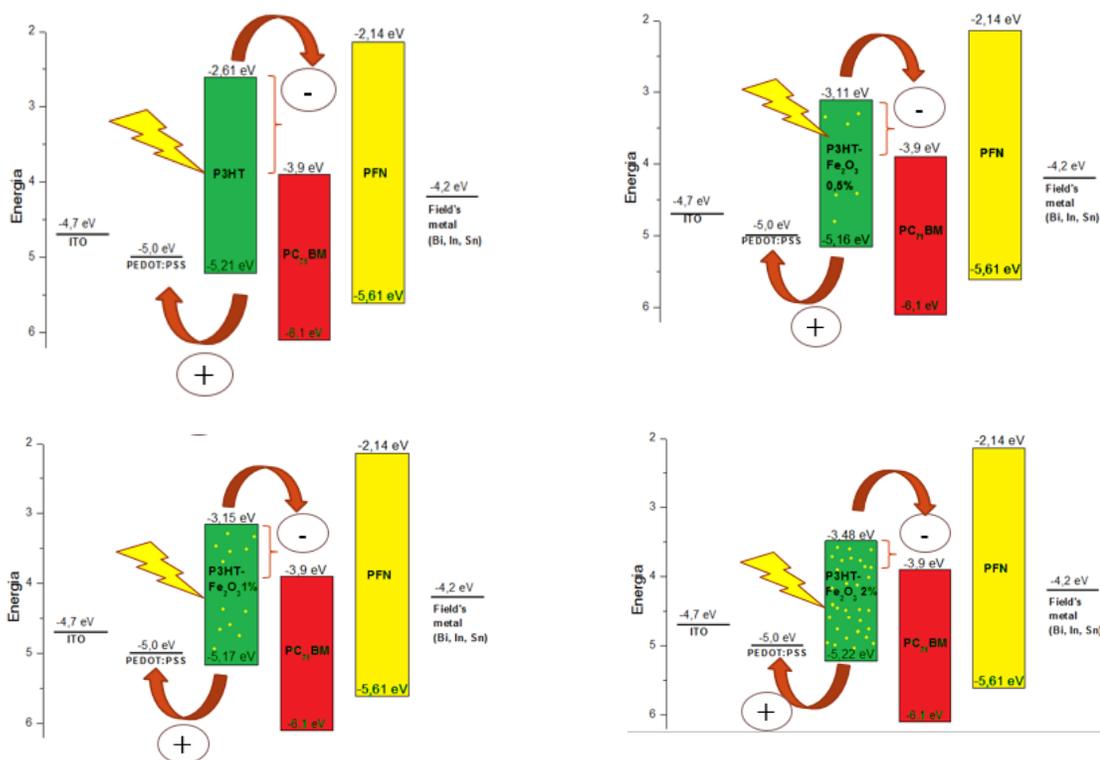
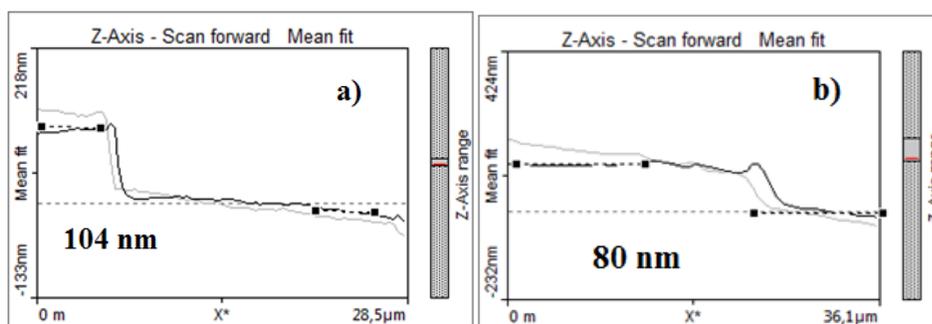


Figura 137. Diagramas de niveles de energía de los OPVs.

#### 4.7.2.2. CARACTERIZACIÓN POR AFM.

Mediante AFM se determinó el espesor de las capas activas depositadas por spin coating (figura 138), correspondientes a los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y P3HT, junto con el PC<sub>71</sub>BM. Dicho valor debe ser restado posteriormente al valor del espesor de la capa de PEDOT:PSS la cual se muestra en la sección 4.7.4.1.



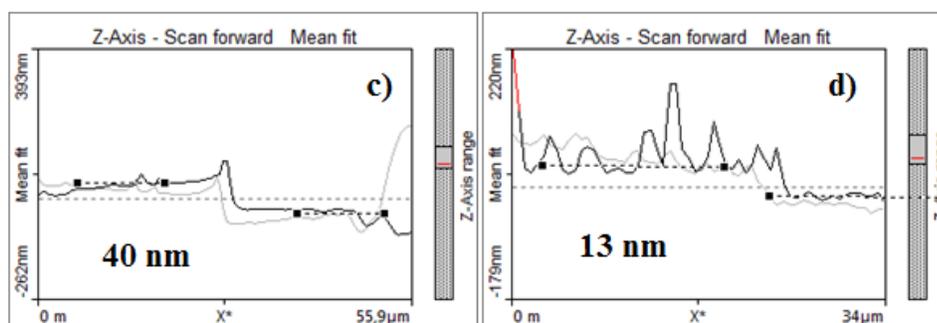
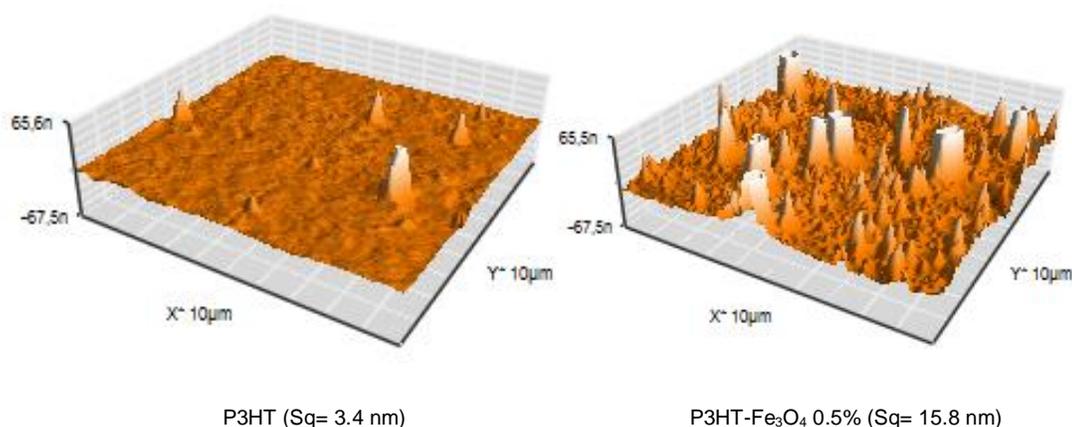


Figura 138. Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 0.5%, c) P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1% y d) P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%, junto con el PC<sub>71</sub>BM.

La figura anterior muestra una disminución en el espesor de la capa activa al incorporar el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, dicho espesor fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, siendo más significativo para el caso del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2%. Normalmente el rendimiento óptimo de una celda solar orgánica sucede empleando un espesor de la capa activa de entre 70 y 100 nm. Por lo que el espesor de la capa activa la cual corresponde al P3HT con el PC<sub>71</sub>BM entra muy bien en el rango óptimo de espesor, sin embargo, al incorporar el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entre el P3HT y PC<sub>71</sub>BM el espesor disminuyó considerablemente. Esta disminución del espesor podría explicar también la disminución en la eficiencia de las celdas solares orgánicas fabricadas con esta clase de nanocompuestos.

Por otro lado, además del espesor también se determinó la rugosidad de las capas activas depositadas por spin coating dichos resultados son mostrados en la figura 139.



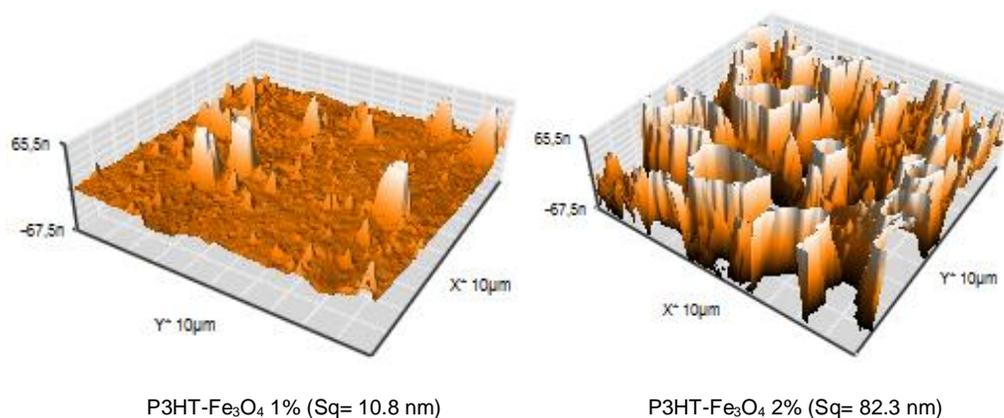


Figura 139. Rugosidad de las capas activas correspondientes a los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y P3HT, junto con el PC<sub>71</sub>BM.

Como se comentó anteriormente en el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO, la rugosidad también es un factor muy importante en la eficiencia de una celda solar orgánica, y es que una mayor rugosidad conlleva a una menor movilidad de los portadores de carga. Esto explicaría el comportamiento en la eficiencia de las celdas solares orgánicas fabricadas con los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y es que se observó una menor eficiencia al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, siendo más significativa para el caso del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2% ya que se observó una rugosidad de 82.3 nm siendo muy superior a la de los demás.

### 4.7.3. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS A BASE DE P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.7.3.1. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.

Las tablas 31, 32, 33 y 34 muestran las características eléctricas de los OPVs fabricados en el CIO, incorporando en la capa activa junto con el PC<sub>71</sub>BM los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el P3HT, en donde para cada material se fabricaron 5 celdas.

P3HT				
Celdas	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE
Celda 1	0.52	7.66	0.49	1.99

Celda 2	0.56	7.13	0.48	1.88
Celda 3	0.56	7.11	0.47	1.87
Celda 4	0.62	6.58	0.58	2.35
Celda 5	0.62	6.59	0.58	2.35
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.576</b>	<b>7.014</b>	<b>0.520</b>	<b>2.088</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.04</b>	<b>0.44</b>	<b>0.05</b>	<b>0.24</b>

Tabla 31. Características eléctricas de los OPVs con el P3HT.

<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.44	4.21	0.50	0.94
Celda 2	0.44	4.19	0.50	0.93
Celda 3	0.34	4.05	0.34	0.47
Celda 4	0.10	2.65	0.27	0.07
Celda 5	0.23	1.87	0.48	0.21
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.310</b>	<b>3.394</b>	<b>0.418</b>	<b>0.524</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.14</b>	<b>1.07</b>	<b>0.10</b>	<b>0.40</b>

Tabla 32. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1%.

<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.28	2.38	0.46	0.31
Celda 2	0.35	4.87	0.35	0.59
Celda 3	0.42	5.57	0.40	0.93
Celda 4	0.48	4.67	0.52	1.17

Celda 5	0.48	3.56	0.45	0.78
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.402</b>	<b>4.210</b>	<b>0.436</b>	<b>0.756</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.08</b>	<b>1.25</b>	<b>0.06</b>	<b>0.32</b>

Tabla 33. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2%.

<b>P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.62	5.15	0.56	1.79
Celda 2	0.62	4.69	0.56	1.62
Celda 3	0.59	3.77	0.52	1.15
Celda 4	0.58	5.17	0.54	1.60
Celda 5	0.62	4.69	0.56	1.61
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.606</b>	<b>4.694</b>	<b>0.548</b>	<b>1.554</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.01</b>	<b>0.56</b>	<b>0.01</b>	<b>0.23</b>

Tabla 34. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%.

En la figura 140 se puede observar un análisis estadístico de las eficiencias para todas las celdas fabricadas con los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3% y el P3HT.

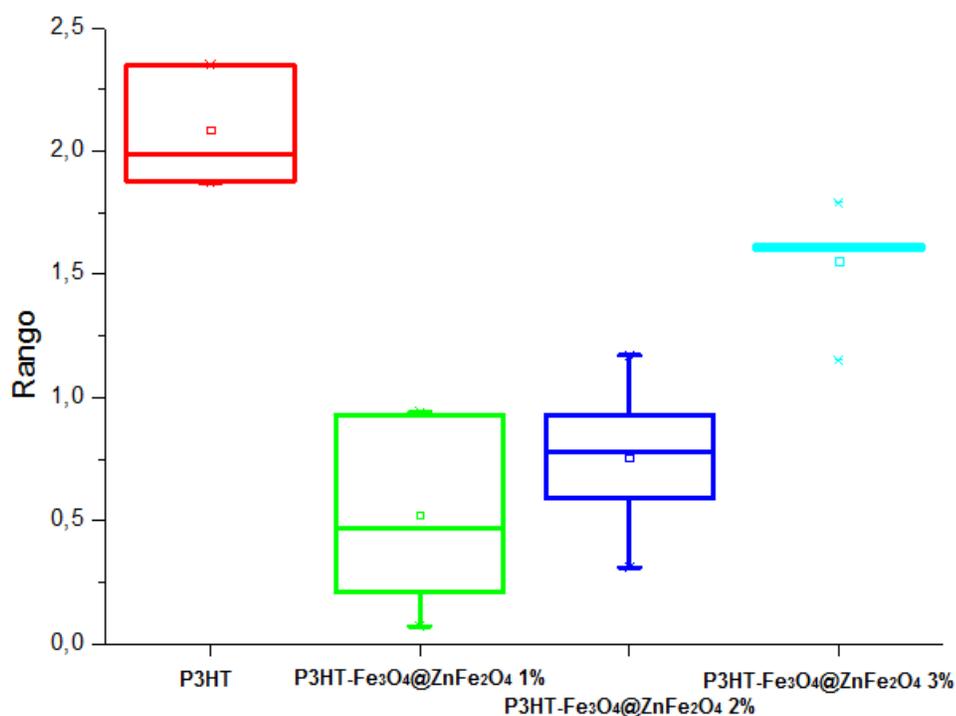


Figura 140. Gráfico de caja para las eficiencias en celdas de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el P3HT.

Al igual que en el caso ocurrido con los nanocompuestos P3HT-ZnO, la eficiencia incrementó al ir aumentando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT. Así mismo la discrepancia de los datos decreció. Sin embargo, dichas eficiencias fueron relativamente menores a la obtenida empleando solo P3HT. Probablemente a una mayor concentración de las nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se pueda superar la eficiencia del P3HT. Por otro lado, se observó un incremento en el  $V_{oc}$ , así como en el factor de llenado (FF) al incorporar el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a una concentración del 3%, figura 141.

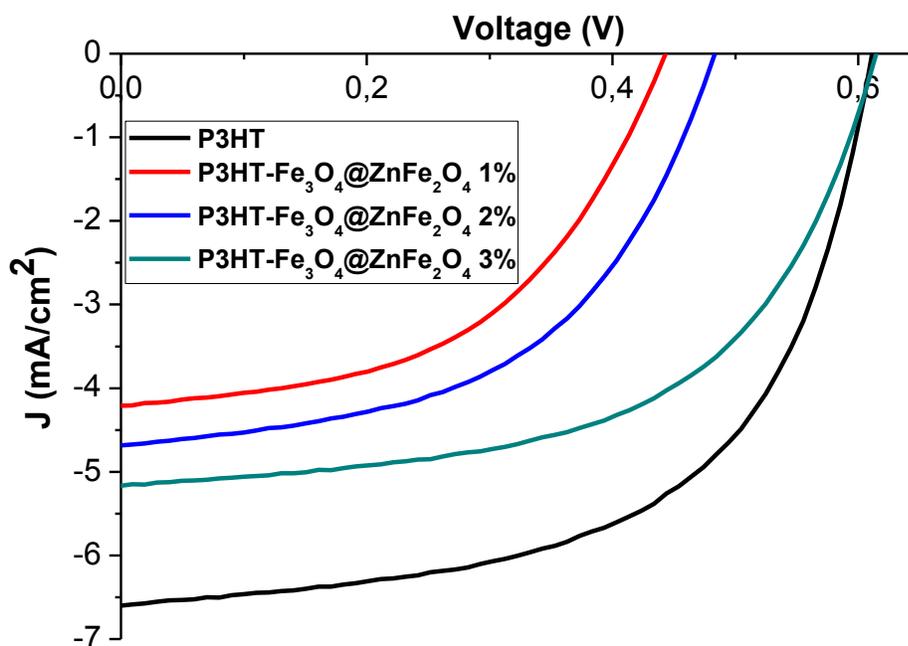


Figura 141. Curvas J-V de los OPVs fabricados con nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y P3HT.

En la siguiente figura 142 se muestra el diagrama de los niveles de energía para las celdas solares orgánicas con configuración ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC<sub>71</sub>BM/PFN/FM y para cada nanocompuesto de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Parece ser que al igual que en el caso ocurrido con los nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la distancia entre el valor del LUMO del donador con respecto al valor del LUMO del aceptor fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Trayendo consigo que la capacidad para poder permitir una cascada de transferencia de electrones desde el LUMO del nanocompuesto P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> al LUMO del material de más baja energía, sea disminuida. Sin embargo, esto no explicaría el crecimiento en la eficiencia de las celdas solares orgánicas al incorporar mayor contenido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Por otro lado, dentro de los compuestos tampoco se observó un incremento entre el nivel del HOMO del donador y el nivel del LUMO del aceptor, que explicara el incremento del V<sub>oc</sub> al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como se explicó para el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO. En este caso lo necesario sería enfocarnos al nivel de rugosidad presentado por este nanocompuesto, ya que

se observó una disminución de la rugosidad al ir incrementando la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  en el P3HT, figura 144.

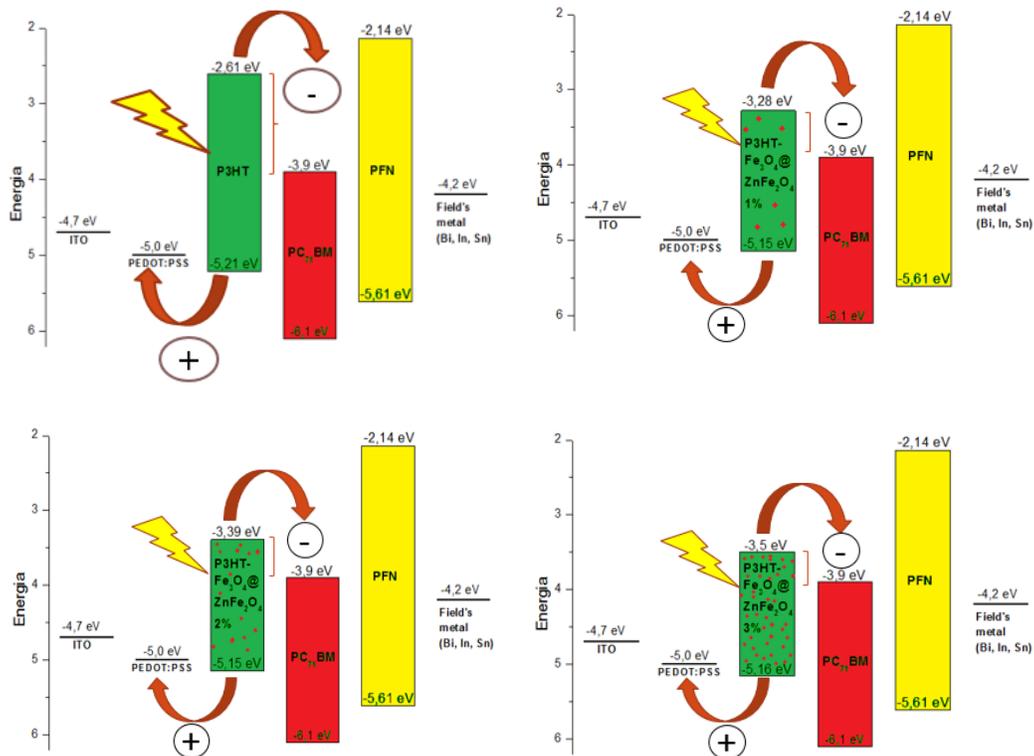


Figura 142. Diagramas de niveles de energía de los OPVs.

#### 4.7.3.2. CARACTERIZACIÓN POR AFM.

Mediante AFM se determinó el espesor de las capas activas depositadas por spin coating (figura 143), correspondientes a los nanocompuestos P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  y P3HT, junto con el PC<sub>71</sub>BM. Dicho valor debe ser restado posteriormente al valor del espesor de la capa de PEDOT:PSS la cual se muestra en la sección 4.7.4.1.

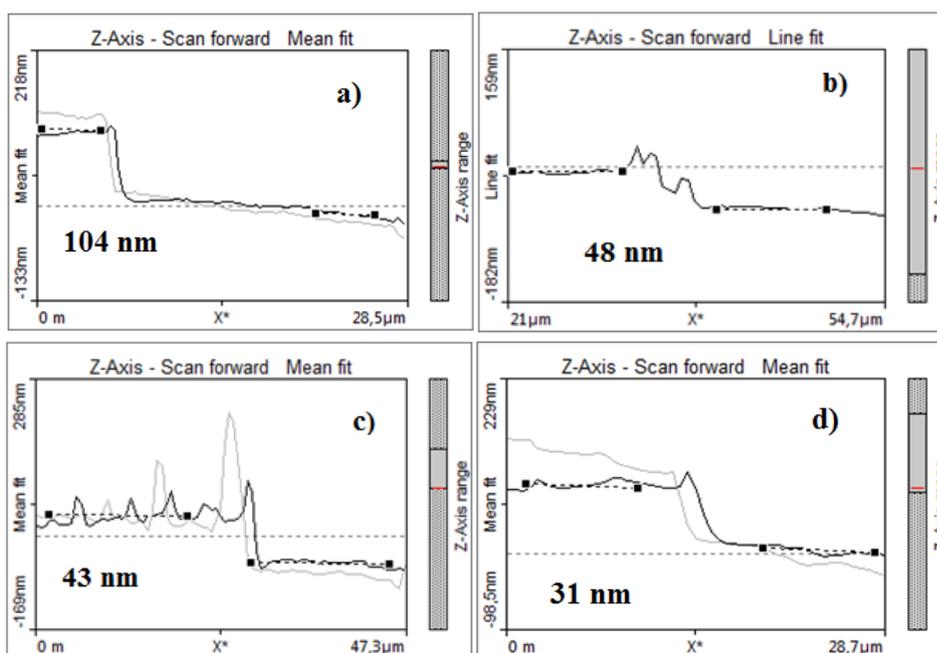


Figura 143. Espesores de las muestras de a) P3HT, b) P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1%, c) P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2% y d) P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3%, junto con el PC<sub>71</sub>BM.

La figura anterior muestra una disminución en el espesor de la capa activa al incorporar el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, dicho espesor fue disminuyendo al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sin embargo, a diferencia de lo ocurrido con los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en donde el espesor de la capa activa también disminuyó y con ello la eficiencia de las celdas solares orgánicas fabricadas, en este caso la eficiencia de los OPVs incrementó al disminuir el espesor de la capa activa.

Por otro lado, además del espesor también se determinó la rugosidad de las capas activas depositadas por spin coating dichos resultados son mostrados en la figura 144.

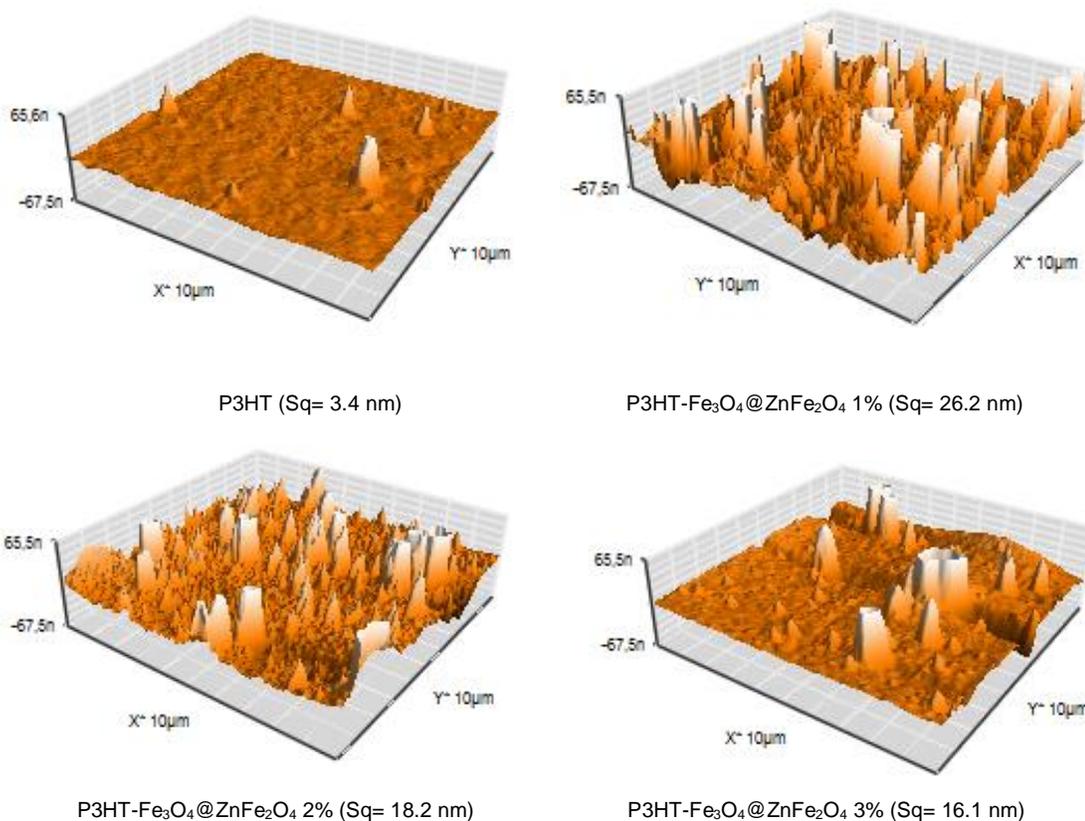


Figura 144. Rugosidad de las capas activas correspondientes a los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y P3HT, junto con el PC<sub>71</sub>BM.

En las figuras anteriores se puede observar claramente una disminución de la rugosidad al ir incrementando la concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, contrario a lo ocurrido para el caso de los nanocompuestos P3HT-ZnO y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en donde la rugosidad incrementaba al aumentar la concentración de ZnO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esto entra en concordancia en el comportamiento de la eficiencia de las celdas solares orgánicas fabricadas con los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y es que se observó un incremento en la eficiencia al disminuir la rugosidad, obteniendo una mayor eficiencia a una mayor concentración de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sin embargo, el P3HT presentó una menor rugosidad que los nanocompuestos, obteniendo por lo tanto una mayor eficiencia en la celda solar orgánica.

#### 4.7.4. CAPAS TRANSPORTADORAS DE ELECTRONES Y HUECOS.

##### 4.7.4.1. CARACTERIZACIÓN POR AFM.

Mediante AFM se determinó el espesor de las capas de PEDOT:PSS y PFN, depositadas por spin coating (figura 145). Cabe aclarar que para la obtención del valor del espesor del PFN, este debe ser restado posteriormente al valor del espesor de la capa de PEDOT:PSS y de la capa activa, dicho valor es mostrado en la figura.

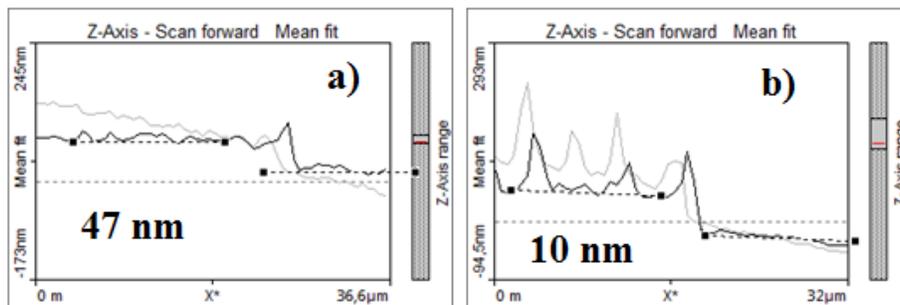
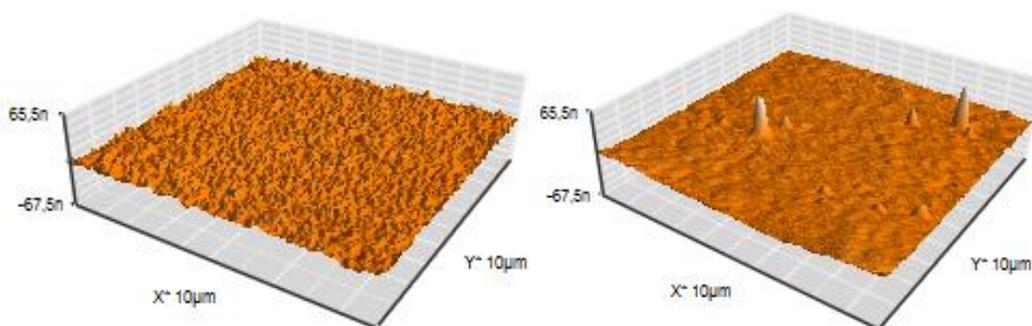


Figura 145. Espesores de las muestras de a) PEDOT:PSS y b) PFN.

Comúnmente el PEDOT:PSS es empleado como capa transportadora de huecos para mejorar la colección de huecos en el ánodo, mientras que el PFN como capa transportadora de electrones mejorando la extracción de éstos. Como puede observarse los espesores obtenidos para dichas capas entran muy bien en el rango que es solicitado por el CIO, en donde la capa de PEDOT:PSS debe tener en promedio un espesor de 30 nm a 40 nm mientras que la capa de PFN un espesor promedio de 7 nm a 10 nm.

Además del espesor también se determinó la rugosidad de las capas PEDOT:PSS y PFN depositadas por spin coating dichos resultados son mostrados en la figura 146.



PEDOT:PSS (Sq= 3.0 nm)

PFN (Sq= 2.8 nm)

Figura 146. Rugosidad de las capas de PEDOT:PSS y PFN.

De acuerdo a lo solicitado por el CIO, la rugosidad de la capa de PEDOT:PSS debe de ser entre 2 nm a 3 nm, mientras que la capa de PFN debe ser menor a 15 nm, dichos valores entran muy bien con las mediciones de rugosidad obtenidas en la figura 146.

#### 4.8. PRUEBA EN OPV DEL P3HT Y DE NANOPARTÍCULAS NÚCLEO-CORAZA $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ , MEDIANTE EL MÉTODO DE MEZCLA FÍSICA.

Una vez probados en OPVs los nanocompuestos P3HT-ZnO, P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ , y el haber obtenido las características eléctricas, así como morfológicas de los OPVs fabricados. Se decidió realizar una última prueba al nanocompuesto P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$ , pero por el método de mezcla física, empleando el P3HT y el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  por separado, y mezclándolos junto con el PC<sub>71</sub>BM de forma física para la elaboración de OPVs. En las tablas 35 y 36, se muestran las características eléctricas de los OPVs fabricados en el CIO, incorporando en la capa activa junto con el PC<sub>71</sub>BM y el P3HT, las nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Zn\text{Fe}_2\text{O}_4$  a una concentración del 2%, en donde para cada material se fabricaron 6 celdas.

<b>P3HT</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.59	6.88	0.49	1.98
Celda 2	0.59	8.65	0.51	2.58
Celda 3	0.58	7.17	0.48	2.01
Celda 4	0.57	6.52	0.47	1.72
Celda 5	0.56	7.23	0.47	1.89
Celda 6	0.53	5.50	0.46	1.34
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.570</b>	<b>6.991</b>	<b>0.480</b>	<b>1.920</b>

<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.02</b>	<b>1.02</b>	<b>0.01</b>	<b>0.40</b>
----------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Tabla 35. Características eléctricas de los OPVs con el P3HT.

<b>(P3HT) / (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2%)</b>				
<b>Celdas</b>	<b>Voc (V)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b>PCE</b>
Celda 1	0.54	7.25	0.47	1.86
Celda 2	0.56	8.06	0.49	2.18
Celda 3	0.57	7.82	0.50	2.20
Celda 4	0.59	8.28	0.52	2.55
Celda 5	0.59	6.38	0.53	1.99
Celda 6	0.58	6.13	0.50	1.76
<b>PROMEDIO</b>	<b>0.571</b>	<b>7.320</b>	<b>0.501</b>	<b>2.090</b>
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	<b>0.01</b>	<b>0.89</b>	<b>0.02</b>	<b>0.28</b>

Tabla 36. Características eléctricas de los OPVs con el nanocompuesto (P3HT) / (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2%).

En la figura 147 se muestra un análisis estadístico de las eficiencias para todas las celdas fabricadas con el nanocompuesto (P3HT)/(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2%) y el P3HT.

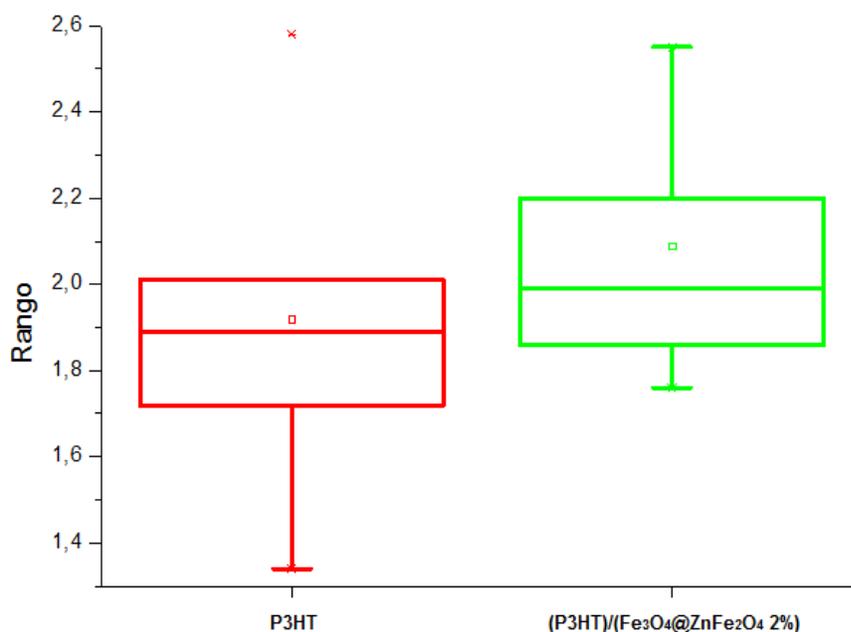


Figura 147. Gráfico de caja para las eficiencias en celdas del nanocompuesto en mezcla física (P3HT)/(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2%) y el P3HT.

Como se puede observar de la figura anterior, la incorporación por mezcla física del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la capa activa junto con el P3HT y el PC<sub>71</sub>BM, incrementó la eficiencia de los OPVs obtenidos, siendo mayor que el P3HT. Parece ser que la presencia del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ayudó a mejorar la eficiencia de los OPVs obtenidos, sin embargo, para el caso de los nanocompuestos P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados en forma in-situ, no se observó una mejora significativa, probablemente debido a la poca presencia del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que pudiera haber en el nanocompuesto a la hora de fabricar una celda solar orgánica.

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

### 5.1. NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{ZnO}$ Y NÚCLEO-CORAZA $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

- Se logró la síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por baño químico y de nanopartículas de  $\text{ZnO}$  por molienda mecánica de alta energía.
- Se creció con éxito una capa de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sobre la superficie de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenidas previamente por baño químico, formando las llamadas nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .
- Los métodos de síntesis para las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  se tratan de métodos sencillos.
- Las nanopartículas de  $\text{ZnO}$  presentaron la fase cristalina Zincita, las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  la fase cristalina Magnetita y las nanopartículas núcleo-coraza la fase cristalina Franklinita.
- Se determinó un tamaño promedio de partícula de 37 nm para las nanopartículas de  $\text{ZnO}$ .
- Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentaron una morfología en forma de “erizos” con un tamaño promedio de diámetro de erizo de 692 nm, y un tamaño promedio de diámetro de barra de 16 nm.
- Las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mostraron una morfología esférica en forma de “erizos” con una delgada capa en forma de nanogranos de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , depositada sobre la superficie de cada erizo.
- Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  absorben principalmente luz ultravioleta, sin embargo, las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  absorben adicionalmente luz visible e infrarroja.
- El tratamiento térmico a las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  produjo una mayor difusión de los cationes  $\text{Zn}^{2+}$  a través de la red de magnetita reemplazando los iones  $\text{Fe}^{2+}$  dando como resultado la fase cristalina Franklinita con una morfología más homogénea y una mayor cristalinidad.
- Las nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mostraron una gran área superficial y homogeneidad de la coraza, lo que las hace muy

prometedoras en aplicaciones como catálisis y dispositivos fotoelectrónicos.

- Un band gap directo de 2.90 eV fue determinado para las nanopartículas de ZnO, uno indirecto de 1.85 eV para las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y dos band gaps indirectos de 1.85 eV y 2.54 eV para las nanopartículas núcleo-coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## **5.2. P3HT Y NANOCOMPUESTOS P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, P3HT-ZnO Y P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

- Se logró la síntesis de nanocompuestos de P3HT-ZnO mediante la polimerización del 3-hexiltiofeno (3HT) por metátesis de Grignard en presencia de nanopartículas de ZnO a una concentración del 1, 2 y 3%.
- Se logró la síntesis de nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediante la polimerización del 3-hexiltiofeno (3HT) por metátesis de Grignard en presencia de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a una concentración del 0.5, 1 y 2%.
- Se logró sintetizar nanocompuestos de P3HT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mediante la polimerización del 3-hexiltiofeno (3HT) por metátesis de Grignard en presencia de nanopartículas núcleo/coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a una concentración del 1, 2 y 3%.
- Un menor rendimiento de síntesis fue obtenido en la reacción de polimerización del P3HT bajo la presencia de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- La formación de una coraza de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre la partícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> previno una mayor aglomeración, mejorando la dispersión y por tanto interacción de las nanopartículas con el P3HT.
- La coraza de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre la partícula de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> provocó cambios en su comportamiento fisicoquímico, se mejoraron sus propiedades bajo cierta concentración.
- Bajas concentraciones de ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> conlleva a una mejor interacción de estos con el P3HT.
- Se logró una mayor distribución e integración del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la matriz polimérica del P3HT, esto en comparación al Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el ZnO.
- Un incremento en la rugosidad de la película fue mostrado al incorporar el ZnO y el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el P3HT, y una disminución de esta al incorporar el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

- La incorporación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en el P3HT incrementó la intensidad de absorción de la banda  $\pi-\pi^*$ , dicho incremento de la intensidad de absorción fue directamente proporcional a la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Resultados muy distintos a los obtenidos sin emplear nanopartículas núcleo-coraza, en donde se observó una disminución drástica en la intensidad de absorción de la banda  $\pi-\pi^*$  tan solo a una concentración del 2% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en P3HT.
- La incorporación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en el P3HT, trae consigo un efecto benéfico en la conductividad y en la foto-respuesta del polímero, tanto en estado dopado como no dopado.
- La presencia del  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en el P3HT, incrementó la temperatura máxima de descomposición de los nanocompuestos obtenidos.
- Una disminución en la regioregularidad del P3HT fue mostrada al incorporar el ZnO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , siendo más significativa al emplear  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- Un valor de LUMO más alto a lo comúnmente reportado en la literatura fue presentado por el P3HT, trayendo consigo una mayor capacidad de nuestro P3HT para poder donar e-.
- La incorporación de nanopartículas de ZnO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en el P3HT provocó una disminución del LUMO y del band gap de los nanocompuestos obtenidos, dicha disminución fue directamente proporcional a la concentración de nanopartículas. Siendo más significativa la disminución del band gap al emplear nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

### 5.1.3. CELDAS SOLARES ORGÁNICAS.

- Se llevó a cabo la fabricación y caracterización de OPVs con los nanocompuestos P3HT-ZnO, P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , P3HT- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y P3HT.
- Se llevó a cabo la fabricación y caracterización de OPVs a partir de la mezcla física entre el P3HT y el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .
- De manera general, se observó un aumento en la eficiencia al ir incrementando la concentración de Nps de ZnO y  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en

el P3HT y una disminución en la eficiencia al ir incrementando la concentración de Nps de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, las eficiencias obtenidas con estos nanocompuestos fueron relativamente menores a la obtenida empleando solo P3HT.

- De acuerdo con las eficiencias obtenidas de los OPVs fabricados con los nanocompuestos  $\text{P3HT-Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , se observó un incremento en la eficiencia al incrementar la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  llegando hasta una eficiencia del 1.79% a una concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  del 3%, sin embargo, el emplear el  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  mediante mezcla física con el P3HT se llegó a una eficiencia del 2.55% a una concentración del 2%.
- Se logró superar la eficiencia de OPVs a base de P3HT, mediante la incorporación de nanopartículas núcleo-coraza  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , usando el método de mezcla física.
- La incorporación de nanopartículas núcleo-coraza de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  provoca una mejor distribución en el P3HT, probablemente un incremento en la concentración de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sea directamente proporcional a un incremento en la eficiencia del OPVs.

## PRODUCTOS OBTENIDOS (ARTICULOS CIENTÍFICOS)

### Artículos científicos publicados durante el Doctorado (1<sup>er</sup> autor).

M. Fuentes-Pérez, M. Sotelo-Lerma, J.L. Fuentes-Rios, Eric G. Morales-Espinoza, Manuel Serrano, M.E. Nicho. Synthesis and study of physicochemical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core/shell nanoparticles. J Mater Sci: Mater Electron. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06236-3>

M. Fuentes-Pérez, M.E. Nicho, M. Sotelo-Lerma, J.L. Fuentes-Rios, J. Castellon-uribe, U. Leon-Silva, F. Hernandez-Guzman, S. Garcia-Carvajal. Influence of the FeO(OH) nanoparticles concentration in the in-situ synthesis of P3HT. European Polymer Journal 99 (2018) 172-179.

M. Fuentes-Pérez, M.E. Nicho, H. Hu, C. Martínez-Alonso, G. Cadenas-Pliego. Effect of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> micro-rod incorporation on the polymerization of 3-hexylthiophene. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29 (2018) 15715-15725.

### Artículos científicos publicados en colaboración (coautor).

N.L, Luna Mejia, G. Alvarado-Tenorio, P.A. Marquez Aguilar, M.E. Nicho, J.C. Calva-Yañez, M. Fuentes-Peréz, R. Nava, S. Escobar. Laser-assisted oxidative polymerization of 3-octylthiophene (3OT) and its characterization. Materials today communications 18 (2019) 46-53.

S. Garcia-Carvajal, M.E. Nicho, I. Linzaga-Elizalde, D. Romero-Borja, J.L. Maldonado, F. Hernandez-Guzman, M. Fuentes-Pérez, D. Hernandez-Martinez. Effect of Processing Parameters on Polymerization of P3HT in Presence of CdS. Journal of Electronic Materials, 48 (2019), 8212-8223.

Eric G. Morales-Espinoza, J. Castellon-Urube, M. Fuentes-Pérez, M.E. Nicho. Synthesis and Characterization of thermochromic thiophene copolymers containing pyrene groups. Materials today communications 24 (2020) 101166.

## REFERENCIAS

- [1] Peter Reiss, Elsa Couderc, Julia De Girolamo, Adam Pron. Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials-preparation, electrical transport properties and applications. *Nanoscale*, 2011, 3, 446-489.
- [2] Edgar Nazareo Cabrera Alvarez. Tesis: Estudio de nanocompuestos a base de polietileno con hidróxido de magnesio e hidrotalcita como retardante de flama. Efecto de agentes de acoplamiento y de compatibilización. Centro de investigación en química aplicada. 2014.
- [3] Luis Sebastián Ignacio Cruz Herrera. Tesis: Caracterización de nanocompuestos de polietileno-co-octadeceno con TiO<sub>2</sub>, preparados mediante polimerización in-situ. Universidad de Chile. 2012.
- [4] Kakarla Raghava Reddy, Kwang-Pill Lee, Ju Young Kim, Youngil Lee. Self-Assembly and Graft Polymerization Route to Monodispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Polyaniline Core-Shell Composite Nanoparticles: Physical Properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 2008, 5632-5639.
- [5] M. Chirita, I. Grozescu. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Nanoparticles, Physical Properties and their Photochemical and Photoelectrochemical Applications. *Chem Bull Politeh*, 54, 2009, 1-8.
- [6] Kakarla Raghava Reddy, Kwang-Pill Lee, Ju Young Kim, Youngil Lee. Self-Assembly and Graft Polymerization Route to Monodispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Polyaniline Core-Shell Composite Nanoparticles: Physical Properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 2008, 5632-5639.
- [7] R. G. Chaudhuri and S. Paria, "Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 2373–2433, 2012, doi: 10.1021/cr100449n.
- [8] M. Fuentes-Pérez, M. E. Nicho, H. Hu, C. Martínez-Alonso, and G. Cadenas-Pliego, "Effect of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> micro-rod incorporation on the polymerization of 3-hexylthiophene," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 18, pp. 15715–15725, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9194-x.
- [9] W. A. Chamorro Coral and S. Urrego Riveros. "Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro", *Elementos*, vol. 2, no. 2, 2013, doi: 10.15765/e.v2i2.181.
- [10] Fuentes Pérez, Marcos. "Síntesis in-situ y caracterización de compositos de P3HT-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y P3HT-FeO(OH)", 2017.
- [11] J. Jaramillo, B. W. Boudouris, C.A. Barrero and F. Jaramillo. Design of super-paramagnetic core-shell nanoparticles for enhanced performance of inverted polymer solar cell. *ACS appl. Mater. Interfaces.* 7, 25061-25068,

(2015).

[12] <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn114.html>

[13] Moncayo Theurer, M., Rodriguez, J., Alcivar, Lopez, Soriano, Villacis. Las fibras de carbono como una alternativa para reforzamiento de estructuras. 20, 2016, 57-62.

[14] [https://www.ehowenespanol.com/materiales-compuestos-utilizados-sector-aeroespacial-lista\\_147593/](https://www.ehowenespanol.com/materiales-compuestos-utilizados-sector-aeroespacial-lista_147593/)

[15] Tadeusz Majewski, Andrzej Bledzki. Plásticos reforzados con fibras naturales en el sector automotriz. Universidad de las Américas Puebla, IDEAS EN CIENCIA.

[16] <https://sectormaritimo.es/tanques-Ing-fabricados-con-materiales-compuestos-para-buques>

[17] <https://www.plastico.com/temas/Aplicaciones-innovadoras-de-plasticos-en-los-deportes+3037365>

[18] David Elizondo Lozano. Tesis: Aspectos físicos y factores que determinan la calidad superficial en el maquinado de compositos de matriz polimérica reforzados con fibras. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2014.

[19] William D. Callister. Materials Science and Engineering an Introduction. John Wiley & Sons. Inc. 2007.

[20] Jie Liu, Gang Liu, Chunyan Yuan, Lin Chen, Xingyou Tian, Ming Fang. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micro/nanostructures and their heterogeneous efficient Fenton-like visible-light photocatalysis process. New J. Chem., 42, 3736-3747, 2018.

[21] U. Khan, N. Adeela, C.H. Wan, M. Irfan, S. Naseem, S. Riaz, M. Iqbal, X.F. Han. Response of Iron Oxide on hetero-nanostructures of soft and hard Ferrites. Superlattices and Microstructures, 92, 374-379, 2016.

[22] Na Lu, Xiaodan Lu, Xin Jin, Changli Lu. Preparation and characterization of UV-curable ZnO/polymer nanocomposite films. Polym Int 56: 138-143 (2007).

[23] Yo Han Kwon, Matthew M. Huie, Dalsu Choi, Mincheol Chang, Amy C. Marschilok, Kenneth J. Takeuchi, Esther S. Takeuchi, Elsa Reichmanis. Toward Uniformly Dispersed Battery Electrode Composite Materials: Characteristics and performance. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 5, 3452-3463.

[24] S. D. Oosterhout *et al.*, "The effect of three-dimensional morphology on

the efficiency of hybrid polymer solar cells,” *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 10, pp. 818–824, 2009, doi: 10.1038/nmat2533.

[25] W. Zhang, Y. Xu, H. Wang, C. Xu, and S. Yang, “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles induced magnetic field effect on efficiency enhancement of P3HT:PCBM bulk heterojunction polymer solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 10, pp. 2880–2885, 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2011.06.005.

[26] J. Jaramillo, B. W. Boudouris, A. Barrero, and F. Jaramillo, “Design of Super-Paramagnetic Core – Shell Nanoparticles for Enhanced Performance of Inverted Polymer Solar Cells,” 2015, doi: 10.1021/acsami.5b09686.

[27] Waldo J.E. Beek, Martijn M. Wienk, René A.J. Janssen. Hybrid Solar Cells from Regioregular Polythiophene and ZnO Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* 16, 2006, 1112-1116.

[28] Y. Lin, L. Wang, and W. Chiu, “Novel poly (3-methylthiophene)-TiO<sub>2</sub> hybrid materials for photovoltaic cells,” vol. 512, pp. 199–202, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.112.

[29] B. L. Hung, C. Tsung, W. Huang, and P. Yang, “Room-Temperature Formation of Hollow Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles,” pp. 1910–1914, 2010, doi: 10.1002/adma.200903947.

[30] Luis Landa del Rio, Victoria Pinto Arratia. Texto del estudiante. Historia, geografía y ciencias sociales 7. Ministerio de educación, gobierno de Chile. 2017.

[31] María Estela Raffino. *Revolución Científica*. Argentina, 2020. <https://concepto.de/revolucion-cientifica/>

[32] [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/03/htm/sec\\_8.html](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/03/htm/sec_8.html)

[33] Felipe Díaz del Castillo Rodríguez. *Introducción a los nanomateriales*. Facultad de estudios superiores Cuautitlán (UNAM). 2012.

[34] <https://nuevatecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/>

[35] Amir Kajbafvala, Saeid Zanganeh, Ehsan Kajbafvala, H.R. Zargar, M.R. Bayati, S.K. Sadrnezhaad. Microwave-assisted synthesis of narciss-like zinc oxide nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds* 497 (2010) 325-329.

[36] Er Liu, Xiaochao Zhou, Ya Zhai, Jun Du, Feng Xu, Hongru Zhai. Facile synthesis of one dimensional core-shell structural Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnS nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29, 8320-8326 (2018).

- [37] M. Fuentes-Pérez, M. Sotelo-Lerma, J.L. Fuentes-Rios, Eric G. Morales-Espinoza, Manuel Serrano, M.E. Nicho. Synthesis and study of physicochemical properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  core/shell nanoparticles. *J Mater Sci: Mater Electron.* 32, 2021, 16786-16799.
- [38] Liang Wang, Yusuke Yamauchi. Metallic Nanocages: synthesis of bimetallic Pt-Pd hollow nanoparticles with dendritic Shell by selective chemical etching. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16762-16765.
- [39] Liang Wang, Yusuke Yamauchi. Autoprogrammed synthesis of triple-layered Au@Pd@Pt core-shell nanoparticles consisting of a Au@Pd bimetallic core and nanoporous Pt shell. *J. AM. CHEM. SOC.* 132, 2010, 13636-13638.
- [40] José Ángel Martín Gago, *NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGIA. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro.* Fundación española para la Ciencia y la Tecnología, 2008.
- [41] Ana Isabel Sánchez Solís. Tesis: Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de PbSe con aplicaciones en celdas fotovoltaicas con configuración FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/PbSe/ZnS. Centro de investigaciones en óptica. 2016.
- [42] A. M. Jubb and H. C. Allen, "Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 10, pp. 2804–2812, 2010, doi: 10.1021/am1004943.
- [43] M. Mohapatra and S. Anand, "Synthesis and applications of nanostructured iron oxides/hydroxides—a review," *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 8, pp. 127–146, 2011, doi: 10.4314/ijest.v2i8.63846.
- [44] A. M. A. Mohammed M. Rahman, Sher Bahadar Khan, Aslam Jamal, Mohd Faisal, *Nanomaterials*. 2011.
- [45] R. Nisticò, "A synthetic guide toward the tailored production of magnetic iron oxide nanoparticles," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1016/j.bsecv.2020.01.011.
- [46] N. J. Tang, W. Zhong, H. Y. Jiang, X. L. Wu, W. Liu, and Y. W. Du, "Nanostructured magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) thin films prepared by sol-gel method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 282, no. 1–3, pp. 92–95, 2004, doi: 10.1016/j.jmmm.2004.04.022.
- [47] A. Montiel-garcía *et al.*, "Síntesis y evaluación electroquímica de recubrimientos de magnetita sobre Ti6Al4V-Eli," 2019.

- [48] A. Almeida, "Nanotecnologías: una revolución tecnológica ad portas en el siglo XXI." <https://publicacionesfac.com/index.php/cienciaypoderaereo/article/view/56/54>.
- [49] V. Sivakov, C. Petersen, C. Daniel, H. Shen, F. Mücklich, and S. Mathur, "Laser induced local and periodic phase transformations in iron oxide thin films obtained by chemical vapour deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 247, no. 1–4, pp. 513–517, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.01.088.
- [50] A. Iljinis, R. Brucas, V. Stankus, and J. Dudonis, "Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films by solid state reactions," vol. 25, pp. 590–594, 2005, doi: 10.1016/j.msec.2005.06.031.
- [51] J. Wang, J. Sun, Q. Sun, and Q. Chen, "One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with improved magnetic properties," vol. 38, pp. 1113–1118, 2003, doi: 10.1016/S0025-5408(03)00129-6.
- [52] Marco Villani, "Functionalization of Zinc Oxide Nanostructures," 2012.
- [53] G. C. Yi, W. Il Park, H. J. Kim, and C. H. Lee, "ZnO nanorods for electronic nanodevice applications," *2006 IEEE Nanotechnol. Mater. Devices Conf. NMDC*, vol. 1, no. V, pp. 164–165, 2006, doi: 10.1109/NMDC.2006.4388728.
- [54] P. Yang *et al.*, "Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 323–331, 2002, doi: 10.1002/1616-3028(20020517)12:5<323::AID-ADFM323>3.0.CO;2-G.
- [55] A. L. Gonzalez-Mendoza, "Diseño de un fotoánodo para celdas fotoelectroquímicas empleando técnicas electroquímicas.," 2014.
- [56] S. Y. Chu, T. M. Yan, and S. L. Chen, "Characteristics of sol-gel synthesis of ZnO-based powders," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, no. 4, pp. 349–352, 2000, doi: 10.1023/A:1006739419719.
- [57] A. N. Tsvigunov, "A new modification of zinc oxide synthesized by the hydrothermal method," vol. 58, pp. 280–282, 2001.
- [58] S. Komarneni, M. Bruno, and E. Mariani, "Synthesis of ZnO with and without microwaves," vol. 35, pp. 1843–1847, 2000.
- [59] X. Zhao, B. Zheng, C. Li, and H. Gu, "Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis," *Powder Technol.*, vol. 100, no. 98, pp. 20–23, 1998.
- [60] J. Y. Li, X. L. Chen, H. Li, M. He, and Z. Y. Qiao, "Fabrication of zinc oxide

nanorods,” *J. Cryst. Growth*, vol. 233, pp. 5–7, 2001.

[61] B. Zu, R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, “Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation \*\*,” *Adv. Funct. Mater.*, no. 1, pp. 9–24, 2003.

[62] R. G. Chaudhuri and S. Paria, “Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 2373–2433, 2012, doi: 10.1021/cr100449n.

[63] R. Z. Antonio Aguila-Tapia, “Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones,” *Mundo nano*, pp. 72–92, 2017, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2017.19.61783.

[64] M. Chirita and I. Grozescu, “Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications,” *Chem Bull Politeh. Univ Timisoara*, vol. 54, no. 68, pp. 1–8, 2009.

[65] S. R. Nalluri, R. Nagarjuna, D. Patra, R. Ganesan, and G. Balaji, “Large Scale Solid-state Synthesis of Catalytically Active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@M(M=Au, Ag and Au-Ag alloy) Core-shell Nanostructures,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-43116-7.

[66] F. Caruso, “Nanoengineering of Particle Surfaces” *Adv. Mater.*, no. 1, pp. 11–22, 2001.

[67] O. M. Sadek, S. M. Reda, and R. K. Al-bilali, “Preparation and Characterization of Silica and Clay-Silica Core-Shell Nanoparticles Using Sol-Gel Method,” *Adv. nanoparticles*, vol. 2, pp. 165–175, 2013.

[68] R. Yang, L. Xu, S. Wu, and K. Chuang, “Ni/SiO<sub>2</sub> core-shell catalysts for catalytic hydrogen production from waste plastics-derived syngas,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 11239–11251, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.114.

[69] M. Zhao *et al.*, “Core-Shell Palladium Nanoparticle@Metal-Organic Frameworks as Multifunctional Catalysts for Cascade Reactions,” *Journall Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 1738–1741, 2014, doi: 10.1021/ja411468e.

[70] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 578, no. 16, pp. 578–580, 1977.

- [71] H. S. M. Winokur, Y.B. Moon, A.J. Heeger, J. Baker, D.C. Bott, "X-Ray Scattering from Sodium-Doped Polyacetylene: Incommensurate-Commensurate and Order-Disorder Transformations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 22, pp. 2329–2332, 1987, doi: 10.1038/182227e0.
- [72] Charles P. Jr. Poole, *Introducción a la nanotecnología*. 2003.
- [73] P. J. Manero, "Materiales nanoestructurados basados en polianilina, nanotubos de carbono y grafeno," 2011.
- [74] G. Allen and J. C. Bevington, *Comprehensive polymer science: the synthesis, characterization, reactions & applications of polymers*. 1989.
- [75] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Charge-Transfer Salts, Fullerenes and Photoconductors*. 1997.
- [76] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, *Ciencia e ingeniería de materiales*, Sexta. 2012.
- [77] "Semiconductores y union p-n." [Online]. Available: <https://www.slideserve.com/yahto/semiconductores-y-uni-n-p-n>.
- [78] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3rd ed. 1998.
- [79] Terje A. Skotheim and John R. Reynolds. Handbook of conducting polymers, Conjugated Polymers, theory, synthesis, properties and characterization. 2007.
- [80] Nicolás Alonso Vante, *Electroquímica y electrocatalisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. 2002.
- [81] Hernández Guzmán Francisco. Síntesis y caracterización fisicoquímica de poli(3-hexiltiofeno) regioregular para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. 2012.
- [82] Marisela Choy. Polímeros conductores como alternativa tecnológica en la protección de nuestro ambiente.
- [83] R. Hoogenboom and U. S. Schubert, "Microwave-assisted polymer synthesis: Recent developments in a rapidly expanding field of research," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 28, no. 4, pp. 368–386, 2007, doi: 10.1002/marc.200600749.
- [84] J. Arias Pardilla, "Síntesis y Caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatalisis," 2007.

- [85] F. Hernández-Guzmán, M. E. Nicho-Díaz, A. Medrano-Solís, and P. Altuzar-Coello, "In-situ synthesis by Grignard Metathesis of poly(3-hexylthiophene) in presence of CdS and their properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 90, pp. 407–417, 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.03.040.
- [86] H. Klauk, "Organic thin-film transistors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 7, pp. 2643–2666, 2010, doi: 10.1039/b909902f.
- [87] M. C. Stefan, M. P. Bhatt, P. Sista, and H. D. Magurudeniya, "Grignard metathesis (GRIM) polymerization for the synthesis of conjugated block copolymers containing regioregular poly(3-hexylthiophene)," *Polym. Chem.*, vol. 3, no. 7, pp. 1693–1701, 2012, doi: 10.1039/c1py00453k.
- [88] R.S. Loewe, S.M. Khersonsky, R.D. McCullough, A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using Grignard Metathesis, *Adv. Mater.* 11 (1999) 250–253.
- [89] S. Urrego *et al.*, "Efecto del recocido sobre las propiedades de películas delgadas de p3HT, PCBM y mezcla (P3HT:PCBM) usadas como capa activa en celdas solares orgánicas," *Rev. Colomb. Fis.*, vol. 45, no. 3, pp. 223–228, 2013.
- [90] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, and John R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed. 1998.
- [91] "Electrónica orgánica". [Online]. Available: <https://guardiolajavi.wordpress.com/tag/electronica-organica/>
- [92] M. Fuentes-Pérez *et al.*, "Influence of the FeO(OH) nanoparticles concentration in the in-situ synthesis of P3HT," *Eur. Polym. J.*, vol. 99, pp. 172–179, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.015.
- [93] Fernando Peris Abad. Desarrollo de materiales compuestos mediante la modificación de matrices de polipropileno por adición de nanofibras de carbono y nanotubos de carbono para su utilización en el sector textil. Universitat politécnica de valencia. 2020.
- [94] Joseph H. Koo, *Polymer nanocomposites. Processing, characterization, and applications*. 2006.
- [95] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, "Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview," *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 17, pp. 1511–1575, 2006, doi:

10.1177/0021998306067321.

[96] Ma Angeles Corres Ortega. Tesis: Mezclas y nanocompuestos de policaprolactona y resina fenoxi caracterización, morfología y propiedades de transporte. Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea. 2012.

[97] N. Nurul Reffa Azyan, M. Norkhairunnisa, C. H. Tay, and M. A. Azmah Hanim, "Techniques on dispersion of nanoparticles in polymer matrices: A review," *Pertanika J. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 4, pp. 1073–1084, 2017.

[98] D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6th ed. 2008.

[99] Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. 2006.

[100] "quenching.": [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2216/6\\_-\\_Quenching\\_de\\_fluorescencia.pdf?sequence=9](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2216/6_-_Quenching_de_fluorescencia.pdf?sequence=9).

[101] M. T. Martínez and C. L. Moctezuma, "Espectrofluorimetría," 2006.

[102] R. B. Bazaco, "Diseño, Síntesis y Estudio de Polímeros Conjugados Funcionalizados.," 2010.

[103] F. Schindler *et al.*, "Counting chromophores in conjugated polymers," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 10, pp. 1520–1525, 2005, doi: 10.1002/anie.200461784.

[104] Barbosa G.O., Maldonado J.L., Ramos O.G., Rodríguez M., Pérez G.E., Maneses N.M., Pichardo L.J., Ornelas N., López P.L. Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable. Universidad de Guanajuato. Vol. 22, pp. 36, 48, 2012.

[105] M. Campoy Quiles, "Células solares basadas en plásticos semiconductores," pp. 7-12, 2014.

[106] Rodolfo E. Lopez Vicente, "Optimización de los procesos de fabricación de células solares orgánicas mediante técnicas de impresión," 2014.

[107] M. Aljarefe, "Energía Solar Aplicaciones" p. 152, 2009.

[108] Miguel Moro Vallina, *Módulos fotovoltaicos*. 2010.

[109] J. I. A. Montes *et al.*, *Energía Solar Fotovoltaica\_2E5C69a6*. 2002.

[110] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, and G. C. Bazan,

“Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 20, pp. 2367–2371, 2011, doi: 10.1002/adma.201004554.

[111] “Análisis de resultados: Orbitales Moleculares, Densidad Electronica y Potencial Electrostatico.” [Online]. Available: <http://www.qfa.uam.es/informatica/Informatica/practica7.pdf>.

[112] P. Acevedo-Peña, A. Baray-Calderón, H. Hu, I. González, and V. M. Ugalde-Saldivar, “Measurements of HOMO-LUMO levels of poly(3-hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 8, pp. 2407–2414, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3587-2.

[113] J. González Velasco, *Fotoelectroquímica de semiconductores Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar.*, no. January 2010. 2012.

[114] K. Tremel and Sabine Ludwigs, “Morphology of P3HT in thin films in relation to optical and electrical properties,” *Adv Polym Sci*, vol. 5, no. 265, pp. 39–82, 2014, doi: 10.1007/12.

[115] Denisse Barreiro-Arguelles, Gabriel Ramos-Ortiz, José-Luis Maldonado, Enrique Perez-Gutierrez, Daniel Romero-Borja, Marco-Antonio Menese-Nava, Jairo C. Nolasco. Stability study in organic solar cells base on PTB7:PC<sub>71</sub>BM and the scaling effect of the active layer. *Solar Energy* 163, 510-518, 2018.

[116] Zhong Zhi You, Jiang Ya Dong. Surface modifications of ITO electrodes for polymer light-emitting devices. *Applied Surface Science* 253 (2006) 2102-2107.

[117] Fu-Ching Tang, Jay Chang, Wei-Yang Chou, Horng-Long Cheng, Steve lien-Chung Hsu, Jen-Sue Chen, Hwo-Shuenn Sheu. Effective oxygen plasma treatment on indium tin oxide electrode to improve organic solar cell efficiency. *Pys. Status Solidi A* 209, 2 (2012) 369-372.

[118] S. Talam, S. R. Karumuri, and N. Gunnam, “Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles,” *ISRN Nanotechnol.*, vol. 2012, pp. 1–6, 2012, doi: 10.5402/2012/372505.

[119] P. K. Khanna *et al.*, “Sono-Chemical Synthesis of ZnO Nano-Particles and Their Application in Hydrogen Sulphide Gas Sensing,” vol. 12, no. 3, pp.

2791–2796, 2012, doi: 10.1166/jnn.2012.5732.

[120] E. G. Goh, X. Xu, and P. G. McCormick, “Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles,” *Scr. Mater.*, vol. 78–79, pp. 49–52, 2014, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.01.033.

[121] T. Tsuzuki and P. G. McCormick, “Synthesis of CdS quantum dots by mechanochemical reaction,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 65, no. 6, pp. 607–609, 1997, doi: 10.1007/s003390050629.

[122] F. T. Rabouw and C. de Mello Donega, “Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals,” *Top. Curr. Chem.*, vol. 374, no. 5, pp. 1–30, 2016, doi: 10.1007/s41061-016-0060-0.

[123] M. Kakazey, M. Vlasova, Y. Vorobiev, I. Leon, M. Cabecera Gonzalez, and E. A. Chávez Urbiola, “Processes of microstructural evolution during high-energy mechanical treatment of ZnO and black NiO powder mixture,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 453, pp. 116–122, 2014, doi: 10.1016/j.physb.2014.03.090.

[124] M. Kakazey *et al.*, “Kinetics of physico-chemical processes during intensive mechanical processing of ZnO-MnO<sub>2</sub> powder mixture,” *J. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 20, pp. 2429–2435, 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.04.019.

[125] S. J. Kim, F. Ahmed, N. Arshi, M. S. Anwar, R. Danish, and B. H. Koo, “Facile synthesis of ZnO nanoparticles using mechanochemical route and their structural, morphological and thermal properties,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 378, pp. 220–224, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.378.220.

[126] G. Xiong, U. Pal, J. G. Serrano, K. B. Ucer, and R. T. Williams, “Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: The impurity and defect perspective,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 3, no. 10, pp. 3577–3581, 2006, doi: 10.1002/pssc.200672164.

[127] S. A.-H. Numan Salah, Sami S Habib, Zishan H Khan, Adnan Memic, Ameer Azam, Esam Alarfaj, Nabeel Zahed, “High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material,” *Int. J. Nanomedicine*, pp. 863–869, 2011, doi: 10.2147/IJN.S18267.

[128] E. B. Díaz-cruz, O. A. Castelo-gonzález, and C. Martínez-alonso, “Morphology control in microwave synthesized bismuth sulfide by using

different bismuth salts,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 75, no. November 2017, pp. 311–318, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.10.042.

[129] S. K. Maji, N. Mukherjee, A. Mondal, and B. Adhikary, “Synthesis , characterization and photocatalytic activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles,” *Polyhedron*, vol. 33, no. 1, pp. 145–149, 2012, doi: 10.1016/j.poly.2011.11.017.

[130] A. J. Deotale and R. V Nandedkar, “Correlation between Particle Size , Strain and Band Gap of Iron Oxide Nanoparticles,” *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 6, pp. 2069–2076, 2016, doi: 10.1016/j.matpr.2016.04.110.

[131] D. Das Chandana Roy Chaudhury, Anirban Roychowdhury, Anusree Das, “Magneto-optical of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ZnO nanocomposites prepared by the high energy ball-milling technique,” *J. Phys. Chem. Solids*, pp. 38–44, 2016, doi: 10.1016/j.jpcs.2016.01.014.

[132] S. A. Ali Riza Deniz, Zakir Caldiran, Onder Metin, Kadem Meral, “The investigation of the electrical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/n-Si heterojunctions in a wide temperature range,” vol. 473, pp. 172–181, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.04.006.

[133] H. D. Ruan, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, and L. Duong, “Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation : III . FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite,” vol. 58, pp. 967–981, 2002.

[134] D. M. S. Bashir, R.W. McCabe, C. Boxall, M.S. Leaver, “Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -FeOOH iron oxide nanoparticles in non-ionic surfactant medium,” vol. 11, pp. 701–706, 2009, doi: 10.1007/s11051-008-9467-z.

[135] S. Kwon, K. Shinoda, S. Suzuki, and Y. Waseda, “Influence of silicon on local structure and morphology of  $\gamma$ -FeOOH and  $\alpha$ -FeOOH particles,” *Corros. Sci.*, vol. 49, pp. 1513–1526, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.07.004.

[136] C. Cai, Z. Zhang, J. Liu, N. Shan, H. Zhang, and D. D. Dionysiou, “Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the degradation of Orange II in water,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 456–468, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.056.

[137] A. Ahadpour Shal and A. Jafari, “Study of structural and magnetic properties of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO core-shell nanoparticles,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 27, no. 6, pp. 1531–1538, 2014, doi:

10.1007/s10948-013-2469-9.

[138] R. Wang, X. Wang, X. Xi, R. Hu, and G. Jiang, "Preparation and Photocatalytic Activity of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composites," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2012, doi: 10.1155/2012/409379.

[139] H. Liu, P. Li, B. Lu, Y. Wei, and Y. Sun, "Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace Fe(II): The effect of preparation procedures of ferrihydrite," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 7, pp. 1767–1771, 2009, doi: 10.1016/j.jssc.2009.03.030.

[140] S. Musić, M. Gotić, and S. Popović, "X-ray diffraction and Fourier transform-infrared analysis of the rust formed by corrosion of steel in aqueous solutions," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 21, pp. 5744–5752, 1993, doi: 10.1007/BF00365176.

[141] S. W. J. Saeid Taghavi Fardood, Ali Ramazani, Zahra Golfar, "Green Synthesis of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) Nanoparticles Using Tragacanth Gel," *J. Appl. Chem. Res.*, vol. 11, no. 3, pp. 19–27, 2017.

[142] K. Sen Chou and S. J. Lee, "Facile methods to synthesize nano-sized iron oxide colloidal dispersion and its characterization," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 336, no. 1–3, pp. 23–28, 2009, doi: 10.1016/j.colsurfa.2008.11.024.

[143] Y. Hu and K. Chen, "Crystal splitting in the growth of β-FeO(OH)," *J. Cryst. Growth*, vol. 308, no. 1, pp. 185–188, 2007, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.07.035.

[144] E. A. Deliyanni, D. N. Bakoyannakis, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, and L. Nalbandian, "Akaganéite-type β-FeO(OH) nanocrystals: Preparation and characterization," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 42, no. 1, pp. 49–57, 2001, doi: 10.1016/S1387-1811(00)00259-6.

[145] S. Bharathi, D. Nataraj, D. Mangalaraj, Y. Masuda, K. Senthil and K. Yong. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 015501 (2010).

[146] J.S. Justus, S.D.D. Roy and A. M. E. Raj. *Mater. Res. Express.* 3, 105037 (2016).

[147] E.A. Campos, D.V.B.S. Pinto, J.I.S. de Oliveira, E.D.C. Mattos. R.D.C.L. Dutra. *J. Aerosp. Technol. Manag.* 7, 267-276 (2015).

[148] C. A. B. F.J. Novegil-Anleo, K.E. Garcia, "Transformacion termicas de

algunos óxidos de hierro,” *Rev. Colomb. Fis.*, vol. 35, no. 2, pp. 279–282, 2003.

[149] J. E. Post, P. J. Heaney, R. B. Von Dreele, and J. C. Hanson, “Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite,” *Am. Mineral.*, vol. 88, no. 5, pp. 782–788, 2003, doi: 10.2138/am-2003-5-607.

[150] Y. H. Chen, “Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 553, pp. 194–198, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.102.

[151] W. W. Wang and J. L. Yao, “Effect of metal ions (Sn and Zn) on the thermal property of akaganeite nanorods,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 7, pp. 1762–1767, 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.03.030.

[152] A. Fernandez-Martinez, V. Timon, G. Romaman-Ross, G. J. Cuello, J. E. Daniels, and C. Ayora, “The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate,” *Am. Mineral.*, vol. 95, no. 8–9, pp. 1312–1322, 2010, doi: 10.2138/am.2010.3446.

[153] H. Guo and A. S. Barnard, “Naturally occurring iron oxide nanoparticles: Morphology, surface chemistry and environmental stability,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 1, pp. 27–42, 2013, doi: 10.1039/c2ta00523a.

[154] Y. Chen *et al.*, “Hedgehog-Like Gold-Coated Magnetic Microspheres that Strongly Inhibit Tumor Growth through Magnetomechanical Force and Photothermal Effects,” *Small*, vol. 14, no. 45, pp. 1–13, 2018, doi: 10.1002/sml.201802799.

[155] L. A. Achola *et al.*, “Enhanced visible-light-assisted peroxymonosulfate activation on cobalt-doped mesoporous iron oxide for orange II degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 263, p. 118332, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118332.

[156] J. Liu, G. Liu, C. Yuan, L. Chen, X. Tian, and M. Fang, “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micro/nanostructures and their heterogeneous efficient Fenton-like visible-light photocatalysis process,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 5, pp. 3736–3747, 2018, doi: 10.1039/c7nj04548d.

[157] F. Iqbal, M.I.A. Mutalib, M.S. Shaharun, M. Khan, B. Abdullah. *Procedia Engineering*. 148, 787-794 (2016).

[158] S. S. Raut and B. R. Sankapal, “First report on synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

thin film using successive ionic layer adsorption and reaction: Approach towards solid-state symmetric supercapacitor device,” *Electrochim. Acta*, vol. 198, pp. 203–211, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.03.059.

[159] G. Xian *et al.*, “Synthesis of Spinel Ferrite  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Cu, Mn,$  and  $Zn$ ) for Persulfate Activation to Remove Aqueous Organics: Effects of M-Site Metal and Synthetic Method,” *Front. Chem.*, vol. 8, pp. 1–11, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00177.

[160] K. Györyová and V. Balek, “Thermal stability of new zinc acetate-based complex compounds,” *J. Therm. Anal.*, vol. 40, no. 2, pp. 519–532, 1993, doi: 10.1007/BF02546621.

[161] F. M. Martins, J. M. dos R. Neto, and C. J. da Cunha, “Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 417–425, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.041.

[162] W. Chiu *et al.*, “Heterogeneous seeded growth: Synthesis and characterization of bifunctional  $Fe_3O_4/ZnO$  core/shell nanocrystals,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 18, pp. 8212–8218, 2010, doi: 10.1021/jp100848m.

[163] A. C. S. Da Costa, I. G. De Souza, M. A. Batista, K. L. Da Silva, J. V. Bellini, and A. Paesano, “Structural, magnetic and hyperfine characterization of zinc-substituted magnetites,” *Hyperfine Interact.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 103–111, 2007, doi: 10.1007/s10751-008-9595-y.

[164] K. Shetty *et al.*, “A comparative study on  $CuFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$  and  $NiFe_2O_4$ : Morphology, Impedance and Photocatalytic studies,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 11, pp. 11806–11815, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.09.098.

[165] W. Jaimes, G. Alvarado-Tenorio, C. Martínez-Alonso, A. Quevedo-López, H. Hu, and M. E. Nicho, “Effect of CdS nanoparticle content on the in-situ polymerization of 3-hexylthiophene-2,5-diyl and the application of P3HT-CdS products in hybrid solar cells,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 37, pp. 259–265, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.03.055.

[166] T. Rakshit, S. P. Mondal, I. Manna, and S. K. Ray, “CdS-Decorated ZnO Nanorod Heterostructures for Improved Hybrid Photovoltaic Devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, pp. 6085–6095, 2012.

[167] F. Li, Y. Shi, K. Yuan, and Y. Chen, “Fine dispersion and self-assembly

of ZnO nanoparticles driven by P3HT-b-PEO diblocks for improvement of hybrid solar cells performance,” *New J. Chem.*, vol. 37, pp. 195–203, 2013, doi: 10.1039/c2nj40563f.

[168] M. T. Lloyd, R. P. Prasankumar, M. B. Sinclair, A. C. Mayer, D. C. Olson, and J. W. P. Hsu, “Impact of interfacial polymer morphology on photoexcitation dynamics and device performance in P3HT/ZnO heterojunctions,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 26, pp. 4609–4614, 2009, doi: 10.1039/b903849c.

[169] D. C. Olson *et al.*, “Effect of polymer processing on the performance of poly(3-hexylthiophene)/ZnO nanorod photovoltaic devices,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 44, pp. 16640–16645, 2007, doi: 10.1021/jp0757816.

[170] P. J. Lee, E. Saion, N. M. Al-Hada, and N. Soltani, “A simple up-scalable thermal treatment method for synthesis of ZnO nanoparticles,” *Metals (Basel)*, vol. 5, no. 4, pp. 2383–2392, 2015, doi: 10.3390/met5042383.

[171] S. García-Carvajal *et al.*, “Effect of Processing Parameters on Polymerization of P3HT in Presence of CdS,” *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 12, pp. 8212–8223, 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07668-8.

[172] S. H. Oh, S. J. Heo, J. S. Yang, and H. J. Kim, “Effects of ZnO nanoparticles on P3HT:PCBM organic solar cells with DMF-modulated PEDOT:PSS buffer layers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 11530–11534, 2013, doi: 10.1021/am4046475.

[173] P. Ravirajan *et al.*, “Hybrid polymer/zinc oxide photovoltaic devices with vertically oriented ZnO nanorods and an amphiphilic molecular interface layer,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 15, pp. 7635–7639, 2006, doi: 10.1021/jp0571372.

[174] D. C. Olson *et al.*, “Band-offset engineering for enhanced open-circuit voltage in polymer-oxide hybrid solar cells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 2, pp. 264–269, 2007, doi: 10.1002/adfm.200600215.

[175] L. Chen, Z. Ye, D. Ma, B. Zhao, C. Lin, and L. Zhu, “Influence of Ar/O<sub>2</sub> gas ratios on the crystal quality and band gap of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O thin films,” *J. Cryst. Growth*, vol. 274, no. 3–4, pp. 458–463, 2005, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.10.043.

[176] N. L. Luna Mejía *et al.*, “Laser-assisted oxidative polymerization of 3-octylthiophene (3OT) and its characterization,” *Mater. Today Commun.*, vol.

18, no. June 2018, pp. 46–53, 2019, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.11.009.

**[177]** H. J. Kim, R. Koizhaiganova, M. R. Karim, G. H. Lee, T. Vasudevan, and M. S. Lee, “Synthesis and Characterization of poly(3-octylthiophene)/single wall carbon nanotube composites for photovoltaic applications,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, no. 3, pp. 1386–1394, 2010, doi: 10.1002/app.

**[178]** H. Gaspar, F. Figueira, L. Pereira, A. Mendes, J. C. Viana, and G. Bernardo, “Recent Developments in the Optimization of the Bulk Heterojunction Morphology of Polymer : Fullerene,” *Materials (Basel)*., vol. 11, pp. 1–36, 2018, doi: 10.3390/ma11122560.

**[179]** S. Ellinger *et al.*, “Donor-Acceptor-Donor-based Conjugated Oligomers for Nonlinear Optics and Near-IR Emission,” *Chem. Mater.*, vol. 23, pp. 3805–3817, 2011.

**[180]** T. E. Somesh, M. Q. A. Al-Gunaid, B. S. Madhukar, and Siddaramaiah, “Photosensitization of optical band gap modified polyvinyl alcohol films with hybrid AgAlO<sub>2</sub> nanoparticles,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 1, pp. 37–49, 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0226-3.

**[181]** C. U. Devi, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, “Electrical and optical properties of pure and silver nitrate-doped polyvinyl alcohol films,” *Mater. Lett.*, vol. 56, no. 3, pp. 167–174, 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00434-2.

**[182]** C. J. Brabec *et al.*, “Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells,” *Adv. Funtional Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 374–380, 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200110)11:5<374::AID-ADFM374>3.0.CO;2-W.