



# UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

---

---

**CAMPUS IRAPUATO-SALAMANCA**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍAS**

TESIS

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO ELÁSTICO  
Y ELÉCTRICO DE PELÍCULAS DELGADAS  
(P3HT-PCBM)/ITO/PET**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN INGENIERÍA MECÁNICA**

PRESENTA:

**ING. JULET MARCELA MÉNDEZ HERNÁNDEZ**

DIRECTORES:

**DR. ADRIÁN HERNÁNDEZ PÉREZ**

**DR. ERIC NOÉ HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ**

SALAMANCA, GUANAJUATO, MÉXICO

NOVIEMBRE, 2018

# Dedicatoria

*A mi familia.*

*La nueva, la de siempre y la que ya no puede estar conmigo.*

# Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, quien al identificarme con el No. de registro de becario: 616261, financió mis estudios y brindó su apoyo confianza y acompañamiento durante estos 2 años de nuestro trabajo en equipo.

A la Universidad de Guanajuato, por admitirme al programa de maestría y permitirme recibir una educación integral y bien asistida dentro de todas sus sedes y áreas de enseñanza.

A las secciones de apoyo estudiantil y personal administrativo y técnico de la Universidad de Guanajuato, por su servicio, atención y seguimiento.

Al Dr. Jose Maria Rico Matínez, por permitirme emplear la máquina de ensayos universal Lloyd bajo su custodia y al Dr. Francisco Reveles, por haber manufacturado mi diseño del sistema de fijación para pruebas a 3 puntos; sin su aporte no habría finalizado mis pruebas de flexión.

Al Dr. Moises Oviedo por el tiempo, dedicación y apoyo entregado durante el proceso de manufactura y medición de las películas delgadas.

A mis asesores los Dres. Adrián Hernández Pérez y Eric Noé Hernández Rodríguez; su acompañamiento, consejo, confianza y constante enseñanza fueron fundamentales para la culminación de esta meta.

A mis compañeros de maestría, especialmente, a Jorge Benitez por soportar mi mal genio cuando las cosas no salían bien y mis caprichos cuando si.

A todo México, lindo y querido, por su inspiración.

A todos, gracias.

# Abstract

The solution of the polymeric semiconductors P3HT and PCBM in Cb has been widely studied in electro-mechanical aspects. The characteristics and thicknesses that allow to improve the properties, and deliver effective results have been defined from that. This thesis examines the possible interaction between mechanical and electrical properties of the thin film of previously mentioned solution (active layer), applied on a flexible substrate coated with an electrical conductor, under the action of mechanical loading.

The change on electrical resistance is monitored using “in-situ” four-point probe within the elastic and plastic regimes. Small cracks around 1 nm of thickness and separated between 5 and 19  $\mu\text{m}$  were detected in the elastic zones of tension. Three-point bending test suggests that the material can be working in curvatures up to 10 mm or less and the surface with the active layer work under bending tension loads.

Additionally compressive loads due to bending make that the active layer loses its roll utility, even though, initial conditions are maintained. The same curvature radius influences the electrical resistance and resistivity since strains can overcome the crack onset strain (COS). These results allow to define up to what point of deformation its use continues to be effective.

# Resumen

La mezcla constituida por los polímeros semiconductores, Poli (3-Hexiltiofeno-2.5 diil) y Fenil C61 ácido butírico metil ester, en el solvente Clorobenceno, ha sido estudiada de forma amplia en los aspectos electro-mecánicos, mecánicos y eléctricos, definiendo las combinaciones y espesores que permiten emplear propiedades mejoradas y entregar resultados efectivos. Esta tesis examina la interacción entre las propiedades elásticas y la resistencia eléctrica de la película delgada compuesta por los polímeros mencionados (capa activa), sobre un sustrato flexible recubierto con conductor eléctrico, tras la acción de fuerzas en tensión y flexión.

El monitoreo de la resistencia eléctrica es realizado mediante el método de medición a 4 puntas, o método de Kelvin, durante el trayecto de deformaciones que corresponde a la zona elástica del material. En la zona del espécimen de pruebas sujeta a tensión, se detectan grietas pequeñas alrededor de 1 nm de espesor y separaciones que oscilan entre 5 y 19  $\mu\text{m}$  en la superficie de la capa activa, por lo cual, no se recomienda su uso en procesos que involucren estiramiento del material. Las pruebas de flexión sugieren que el material puede trabajar en condiciones de enrollado, siempre y cuando, el radio de curvatura se encuentre alrededor de los 10 mm y la superficie que contiene a la capa activa se encuentre trabajando a tensión (debida a la flexión) pues la conductividad eléctrica es débilmente afectada.

Adicionalmente, se observó que cargas a compresión (generadas en la prueba de flexión) hacen que la capa activa pierda su utilidad de enrollado, aún cuando se mantienen iguales condiciones iniciales, pues el mismo radio de curvatura incide sobre la resistencia y resistividad eléctrica, ya que la deformación alcanzada logra sobrepasar el parámetro nombrado como "Crack Onset Strain" (COS) o deformación para inicio de grietas, el cual es el criterio de falla fundamental empleado en este trabajo.

# Contenido

Lista de símbolos . . . . .	XIII
Introducción . . . . .	XIV
Hipótesis . . . . .	XVI
Objetivos . . . . .	XVII
<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1. Celdas solares . . . . .	1
1.1.1. Energía fotovoltaica . . . . .	2
1.1.2. Clasificación . . . . .	3
1.2. Celda solar fotovoltaica orgánica . . . . .	5
1.2.1. Estructura de una celda solar fotovoltaica orgánica . . . . .	5
1.2.2. Funcionamiento capa activa P3HT-PCBM . . . . .	9
1.3. Celdas solares fotovoltaicas orgánicas de película delgada . . . . .	11
1.3.1. Implementación . . . . .	11
1.3.2. Proceso de depósito por “Spin-coating” . . . . .	12
1.3.3. Celdas solares fotovoltaicas orgánicas de películas delgadas flexibles . . . . .	13
1.4. Daño mecánico . . . . .	14
1.4.1. Criterios de falla . . . . .	15
1.4.2. Monitoreo de daño . . . . .	18
1.4.3. Grietas en películas delgadas . . . . .	18
1.5. Justificación . . . . .	20
<b>2. Metodología experimental</b>	<b>22</b>
2.1. Preparación de tricapas . . . . .	22
2.1.1. Materiales . . . . .	22

2.1.2. Dimensionamiento . . . . .	24
2.1.3. Preparación de la solución precursora para la elaboración de la capa activa . . . . .	25
2.1.4. Preparación de la bicapa conductor-sustrato transparente flexible . . . . .	25
2.2. Aplicación de la película delgada . . . . .	26
2.3. Mediciones eléctricas . . . . .	27
2.3.1. Método . . . . .	28
2.3.2. Adquisición de datos . . . . .	29
2.3.3. Transporte de carga . . . . .	30
2.4. Caracterización morfológica . . . . .	31
2.4.1. Medición “in-situ” . . . . .	31
2.4.2. Medición micrográfica . . . . .	31
2.5. Prueba de tensión . . . . .	32
2.5.1. Método . . . . .	32
2.5.2. Desarrollo de la prueba . . . . .	33
2.6. Monitoreo “in-situ” del COS . . . . .	35
2.7. Pruebas de flexión a 3 puntos . . . . .	35
2.7.1. Método . . . . .	36
2.7.2. Diseño de la fijación mecánica . . . . .	37
2.7.3. Desarrollo de la prueba . . . . .	38
2.7.4. Montaje . . . . .	39
<b>3. Resultados</b>	<b>40</b>
3.1. Preparación de las tricapas . . . . .	40
3.2. Pruebas mecánicas . . . . .	43
3.2.1. Prueba de tensión de bicapa ITO/PET . . . . .	44
3.2.2. Pruebas de tensión a la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET . . . . .	51
3.2.3. Monitoreo “in-situ” . . . . .	56
3.2.4. Pruebas de flexión a 3 puntos a la bicapa ITO/PET . . . . .	59
3.2.5. Pruebas de flexión a 3 puntos para la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET . . . . .	62
3.2.6. Estudio de la resistencia eléctrica de las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET bajo flexión a 3 puntos . . . . .	66

3.2.7. Estudio del radio de curvatura ( $\rho$ ) de las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET bajo flexión a 3 puntos con capa activa a compresión . . . . .	70
<b>4. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>73</b>
<b>Referencias</b>	<b>82</b>



# Lista de figuras

1.1. Aproximación de celda solar . . . . .	1
1.2. Difusión de portadores de carga . . . . .	2
1.3. Rango de conductividades eléctricas . . . . .	3
1.4. Generaciones de celdas solares de Silicio . . . . .	4
1.5. Evolución de la estructura de una celda fotovoltaica . . . . .	5
1.6. Interfase donador-aceptor . . . . .	9
1.7. Intercambio energético . . . . .	11
1.8. Proceso de recubrimiento “Spin-coating” . . . . .	13
1.9. Celda solar flexible . . . . .	14
1.10. Gráfica de $R/R_0$ -deformación unitaria . . . . .	19
2.1. Esquema de la muestra . . . . .	22
2.2. Componentes de la capa activa . . . . .	23
2.3. Dimensiones de la bicapa conductor-sustrato transparente flexible . . . . .	24
2.4. Preparación de la solución . . . . .	25
2.5. Técnica de recubrimiento “Spin-coating” . . . . .	26
2.6. Almacenamiento de películas . . . . .	27
2.7. Método de 4 puntas . . . . .	28
2.8. Fuente de potencial Keithley 2450 . . . . .	29
2.9. Cinta adhesiva conductiva de cobre . . . . .	30
2.10. Microscopio portátil para medición “in-situ” . . . . .	31
2.11. Durómetro SINOWON . . . . .	32
2.12. Máquina de ensayos universal INSTRON 8872 . . . . .	34
2.13. Montaje prueba a tensión . . . . .	34

2.14. Curvatura $1/\rho$ ocasionada por cargas a flexión . . . . .	37
2.15. Fijación para prueba de 3 puntos . . . . .	38
2.16. Máquina de ensayos universal Lloyd LF Plus® . . . . .	39
2.17. Montaje prueba de flexión a 3 puntos . . . . .	39
3.1. Preparación de especímenes . . . . .	41
3.2. Análisis de espesor . . . . .	42
3.3. Distribución de los espesores de la capa activa de las tricapas . . . . .	43
3.4. Montaje de las tricapas . . . . .	44
3.5. Prueba de rotura para bicapa . . . . .	45
3.6. Organización de montajes para prueba de bicapa . . . . .	46
3.7. Curvas $\sigma - \varepsilon$ para bicapa ITO/PET . . . . .	47
3.8. Mediciones micrográficas preliminares . . . . .	49
3.9. Curvas eléctricas de la medición preliminar . . . . .	50
3.10. Curvas de Esfuerzo y cambio eléctrico - deformación en la medición preliminar . . . . .	51
3.11. Curvas elásticas de medición a tricapa . . . . .	52
3.12. Obtención de propiedades eléctricas . . . . .	54
3.13. Superposición de curvas elásticas y eléctricas de la tricapa . . . . .	55
3.14. Intervalos de tiempo en la medición eléctrica . . . . .	56
3.15. Ampliación de los intervalos de tiempo para el cambio en la resistencia . . . . .	57
3.16. Curvas $\sigma - \varepsilon$ y $R/R_0 - \varepsilon$ para un espécimen de tricapa representativo . . . . .	58
3.17. Presencia del COS en las curvas $R/R_0 - \varepsilon$ para la prueba de monitoreo "in-situ" . . . . .	59
3.18. Mediciones micrográficas de flexión a 3 puntos a la bicapa ITO/PET . . . . .	60
3.19. Curva de $R/R_0 - \delta$ para las bicapas ITO/PET . . . . .	61
3.20. Curva de $\rho - \delta$ para la prueba a bicapa ITO/PET . . . . .	62
3.21. Curva de $R/R_0 - \delta$ para las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET . . . . .	63
3.22. Mediciones micrográficas de flexión a 3 puntos a la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET . . . . .	64
3.23. Comparación de los radios de curvatura teórico y experimental para la prueba a tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET . . . . .	65
3.24. Montaje las pruebas de flexión a 3 puntos para las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET . . . . .	66
3.25. Curva de $R/R_0 - \delta$ para las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm . . . . .	67

3.26. Micrografías de flexión a 3 puntos a la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm . . . . .	68
3.27. Comparación del radio de curvatura teórico con el experimental para la variación de la prueba a tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET . . . . .	69
3.28. Micrografía de flexión a 3 puntos a la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm y capa activa a compresión . . . . .	70
3.29. Radios de curvatura para la muestra representativa de tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET .	71
3.30. Curva de $R/R_0 - \delta$ para tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm y capa activa a compresión . . . . .	72

# Lista de tablas

1.1. Semejanzas entre semiconductores inorgánicos y orgánicos . . . . .	5
2.1. Valores de protección en la fuente de voltaje . . . . .	29
2.2. Valores de trabajo para pruebas a tensión . . . . .	33
2.3. Valores de trabajo para monitoreo “in-situ” . . . . .	35
2.4. Valores de trabajo para pruebas de flexión a 3 puntos . . . . .	37
3.1. Control de ancho para la bicapa ITO/PET . . . . .	41
3.2. Registro de espesores . . . . .	43
3.3. Registro de módulos de elasticidad y puntos de fluencia para bicapas ITO/PET . . . . .	48
3.4. Registro de módulos de elasticidad y puntos de fluencia de las tricapas . . . . .	52
3.5. Registro de pruebas de hipótesis . . . . .	54
3.6. Longitud desplazada por los especímenes para la prueba a 3 puntos de las tricapas . . . . .	64
3.7. Radios de curvatura producto de $\delta=15$ mm sobre películas tricapa . . . . .	65
3.8. Longitud desplazada en las tricapas para la variación a la prueba a 3 puntos a las tricapas . . . . .	68
3.9. Radios de curvatura generados con $\delta=15$ mm en la prueba de 3 puntas modificada . . . . .	69
3.10. Radios de curvatura producto del $\delta$ de 15 mm sobre las pruebas de 3 puntos a tricapa con separación de 25.4 mm y capa activa a compresión . . . . .	71

# Lista de símbolos

P3HT	Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PCBM	[6,6] fenil C61 ácido butírico metil ester
PET	Polietileno de Tereftalato
ITO	Óxido de Indio y Estaño
CB	Clorobenceno
COS	Crack Onset Strain
$L$	Longitud del espécimen
$L_0$	Longitud inicial del espécimen
$dL$	Variación de la longitud
$h$	Espesor del espécimen
$t$	Espesor de la película
$\delta$	Deflexión
$\sigma_y$	Esfuerzo de fluencia
$\varepsilon$	Deformación unitaria de fluencia
$E$	Módulo de elasticidad
$R$	Resistencia instantánea
$R_0$	Resistencia inicial
$v$	Velocidad de avance
$\rho$	Radio de curvatura
$V$	Voltaje
$I$	Corriente
$S$	distancia entre puntas

# Introducción

La estructura de la celda solar actual ha evolucionado de su forma original gracias al estudio de materiales orgánicos, su incursión en el uso de películas delgadas y su desarrollo en conjunto con la electrónica flexible. En la década de 1980, la información recolectada sobre polímeros orgánicos [1] era suficiente para llevar a prueba modelos de capas activas de celdas solares basadas en materiales orgánicos. En 1995 Yu et al. [2] observaron, dentro de una capa activa delgada, como se producía una gran cantidad de interfases donador-aceptor. En 2011 múltiples adelantos fueron recopilados por Dennler et al. [3] y Dang et al. [4], resaltando la combinación de P3HT-PCBM como óptima para la generación de portadores de carga y conversión de energía dentro de un sistema multicapa primario, que estaría compuesto por la capa activa, un par de conductores (ánodo y cátodo) y un sustrato transparente que de preferencia fuera termoplástico pues el ofrecería la resistencia entregada por sus rígidos sucesores (vidrio) y agregaría el beneficio de la flexibilidad.

De los trabajos e investigaciones disponibles en la literatura, son mínimos los dedicados al análisis de la correlación entre el par de propiedades eléctricas y elásticas del sistema. La mayoría de estos estudios se centran en discutir un par de funciones, en una de ellas se introduce una perturbación y en la otra se resaltan los cambios presentes, esto ha llevado a mejoras en aspectos ópticos [5], eléctricos [6], de composición química [7], microestructurales [8], de proporción de mezclado [9, 10], de agrietamiento [11, 12] y mecánicos [13, 14]. Debido a ello, se realizó un monitoreo y descripción de la relación entre el par de propiedades eléctricas y elásticas del sistema a analizar, el cual se ha definido como una tricapa compuesta por una capa activa P3HT-PCBM, el conductor ITO y el sustrato transparente flexible PET. El sistema mencionado representa en gran proporción una de las más relevantes propuestas en la línea evolutiva de dispositivos solares flexibles. Por lo tanto, se llevó a cabo la caracterización del conjunto y se dio seguimiento a los cambios manifestados a medida que fueron ocasionadas deformaciones mecánicas en la dirección longitudinal de las tricapas dentro

de su rango elástico y parte de su fluencia.

El reconocimiento planteado se llevó a cabo mediante ensayos de tensión uniaxial y de flexión a 3 puntos. Del primero mencionado, se obtuvieron propiedades elásticas del sistema como módulo de elasticidad y punto de fluencia, además de darse seguimiento a la deformación a la cual iniciaba la aparición de grietas en la superficie de las películas. A dicha deformación se le denomina como “Crack Onset Strain” (COS) en el cual se fundamenta el criterio de falla empleado para clasificar la respuesta de las tricapas analizadas ante estímulos deformantes. El seguimiento a la deformación se realizó mediante el método de las 4 puntas, un procedimiento eléctrico para la adquisición de la variación del voltaje a medida que es deformada una película. Los datos recolectados permitieron definir los puntos máximos requeridos para llevar a cabo el segundo ensayo propuesto pues para garantizar la funcionalidad del sistema tricapa, un criterio de aceptación del 10 % adicional al COS, fue la deformación máxima aplicada en dicho ensayo. Se obtuvo entonces la deflexión máxima soportada íntegramente por la tricapa y el radio de curvatura que la representaba.

Finalizadas las pruebas y obtenidos los datos, se verificó que el radio de curvatura aplicado posibilitaba la conducción eléctrica y si la configuración de la tricapa era o no apta para continuar el proceso de electrónica flexible.

# HIPÓTESIS

“La resistividad eléctrica de una película delgada tricapa compuesta por (P3HT-PCBM)/ITO/PET puede monitorearse y su daño estructural puede evaluarse respecto a las deformaciones longitudinales”.



# OBJETIVOS

## General

Evaluar las propiedades elásticas y eléctricas de un sistema tricapa, compuesto por las películas delgadas (P3HT-PCBM)/ITO/PET respecto al tiempo, bajo cargas de tensión y flexión, comprobando que las propiedades electro-mecánicas del sistema pueden monitorearse y relacionarse con las deformaciones unitarias longitudinales.

## Específicos

- Manufacturar el sistema tricapa con películas delgadas tipo (P3HT-PCBM)/ITO/PET.
- Diseñar y manufacturar la fijación mecánica para llevar a cabo las pruebas de flexión de 3 puntos, ciñéndose por las recomendaciones establecidas por la norma ASTM D790-17 [15].
- Realizar ensayos de tensión y flexión a 3 puntos del sistema tricapa, recolectando información visual y eléctrica del cambio en la uniformidad de las capas y su relación con el comportamiento esfuerzo – deformación.
- Determinar la factibilidad del uso del sistema tricapa en la fabricación de celdas solares fotovoltaicas orgánicas flexibles, luego de haber evaluado su comportamiento electro-mecánico respecto a las cargas soportadas.

## Capítulo 1

# Antecedentes

Los dispositivos con la capacidad de absorber luz y generar corriente eléctrica trabajan bajo el concepto de efecto fotovoltaico e involucran la combinación de materiales semiconductores, terminales eléctricos y sustratos transparentes. Su investigación ha permitido desarrollar el dispositivo que actualmente se conoce como “celda solar”, una alternativa energética atractiva y de bajo costo para obtener corriente eléctrica de recursos naturales y desarrollar manufacturas reproducibles; para ello los aspectos de diseño mecánico como módulo de elasticidad, punto de fluencia a tensión y deformaciones debidas a la flexión son definidos en este capítulo.

### 1.1 Celdas solares

Una definición sencilla de celda solar se establece mediante el concepto de diodo, un componente electrónico que permite la circulación de corriente en un solo sentido, gracias al concepto de unión p-n, que se compone por una pieza de semiconductor unida a dos terminales eléctricos (ánodo y cátodo), ver Figura 1.1. Dada la descripción aproximada, se establece entonces que una celda solar es un dispositivo de múltiples componentes (ánodo/semiconductor/cátodo/sustrato transparente) que reacciona a la incidencia de rayos solares generando una corriente de electrones o Energía fotovoltaica.

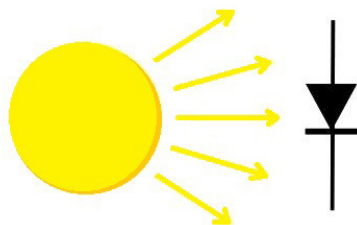


Figura 1.1 Aproximación de celda solar.

### 1.1.1 Energía fotovoltaica

Desde su descubrimiento en el siglo XVIII por el científico Charles Fritts [16], el efecto fotovoltaico ha iniciado el desarrollo de la tecnología que hoy representa al método de adquisición de energía renovable conocido como energía fotovoltaica y a su representante, la celda solar. La energía fotovoltaica es un procedimiento que convierte la radiación solar a energía eléctrica; matemáticamente este proceso se logra definir gracias a la unión p-n. Este tipo de unión es una discontinuidad abrupta debido al gradiente de concentración de portadores que ocurre cuando interactúan semiconductores tipo n y tipo p, o semiconductores capaces de donar y recibir electrones [17], ver Figura 1.2. Cuando los fotones contenidos en los rayos solares inciden en la superficie de un elemento fotosensible, estos liberan energía que estimula el movimiento y transporte de carga del elemento, produciéndose dos fenómenos principales: arrastre y difusión. El primero, es debido a que los electrones y huecos, ante la presencia de un campo eléctrico, son arrastrados en sentido contrario a este; y el segundo resulta de la difusión de portadores, debido a un gradiente de los mismos, dentro del semiconductor [18].

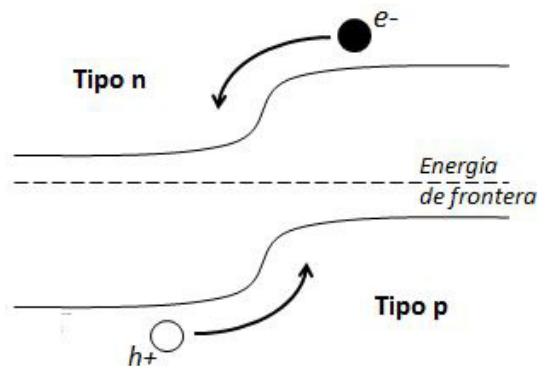


Figura 1.2 Difusión de portadores de carga

Adicionalmente, la energía fotovoltaica también se ha desarrollado gracias a la recolección de información a cerca de los materiales que pueden ser empleados como materia prima. Identificar estos materiales significó reconocer todo el rango de conductividades destacando a los semiconductores, ver Figura 1.3; pues al ser sensibles a la temperatura, la iluminación, el campo magnético y cantidades mínimas de átomos de impurezas, se hacen parte fundamental de la tecnología. Implementar tales materiales permitió que la fabricación de los dispositivos que obtendrían la energía pudiera optimizarse, que el uso de contaminantes pudiera reducirse y que su costo lograra rebajarse. Así, se plantea que con ellos se incrementen las ventajas potenciales de la energía, que incluyen el peso ligero, la flexibilidad y la posibilidad de crear dispositivos de gran superficie extensible. en la siguiente

sección se encontrará la clasificación de las celda según ha avanzado su desarrollo.

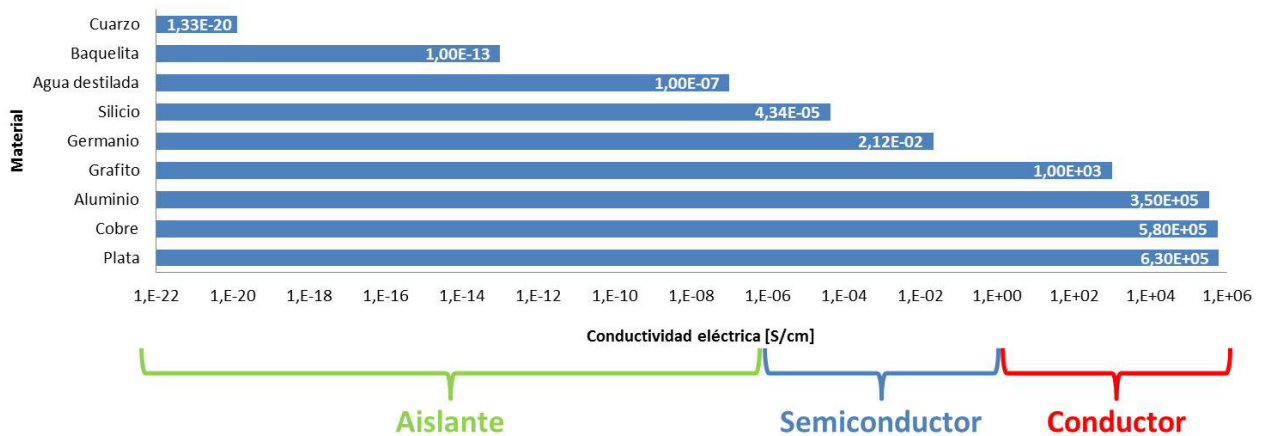


Figura 1.3 Rango de conductividades eléctricas

### 1.1.2 Clasificación

La energía fotovoltaica surge en una época en la que el Silicio era el principal elemento empleado en electrónica, ya que en forma de sílice y silicatos comprende el 25% de la corteza terrestre, ocupando el segundo lugar después del oxígeno en abundancia. Este semiconductor perteneciente al grupo IV de la tabla periódica y al grupo de materiales inorgánicos, posee la facilidad de ser dopado o adicionado con otros elementos (impurezas) para modificar sus propiedades eléctricas, posicionándose como la tecnología fotovoltaica más estudiada. Las celdas solares de Silicio pueden clasificarse en 3 grupos o generaciones, cada uno de ellos enfocado en el aprovechamiento de una distribución y estructura diferenciada por monocristalinos, policristalinos y amorfos; un resumen de lo mencionado se presenta en la Figura 1.4 [19]. Aunque innovaciones en Silicio siguen siendo empleadas para producir celdas solares, e.g. trabajos como el de Garnett y Yang (2010) [20] y Martínez (2011) [21], características como su toxicidad, dificultad para la disposición de desechos, rigidez y vida útil, retardan su uso como material idóneo para la fabricación de estos dispositivos. Con el avance de la tecnología, investigadores en materiales se han preguntado si los semiconductores inorgánicos seguirán encabezando la lista de componentes ideales para la celda generadora de energía. Esta pregunta fue incentivo para autores como Crovetto et al. [22], quienes experimentaron con diferentes materiales semiconductores en su estado puro o combinado, permitiendo definir la influencia de sus características químicas en su desempeño.

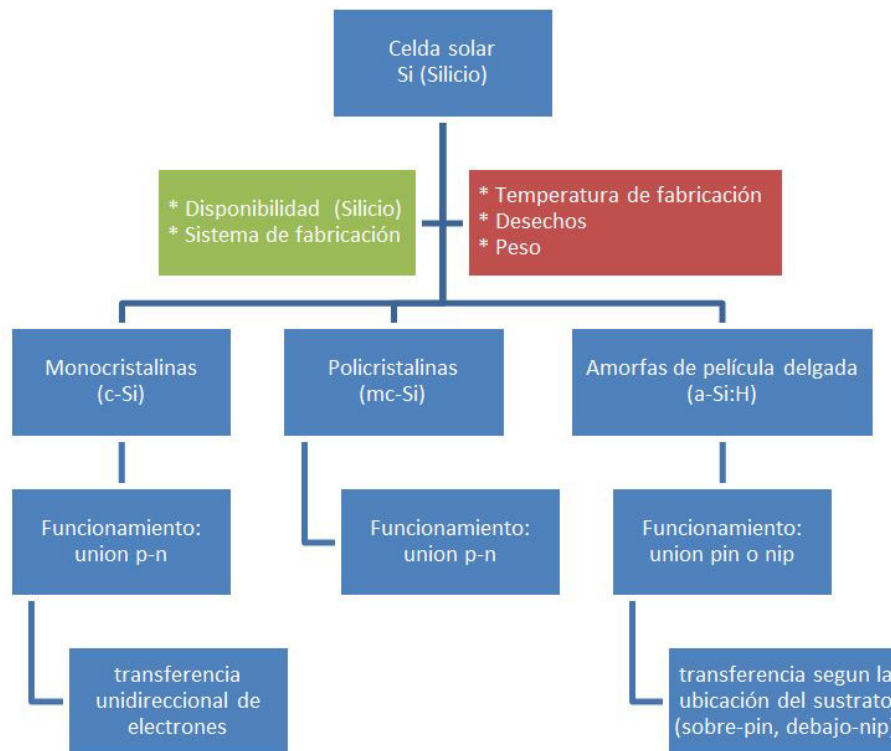


Figura 1.4 Generaciones de celdas solares de Silicio

Dichos estudios han impulsado el desarrollo de celdas solares no compuestas por Silicio, prestando atención a los semiconductores orgánicos, elementos con base molecular de carbono. Estudios como el de Savagatrup et al. [7] han definido tras variar la combinación de semiconductores orgánicos, uno donador de electrones y otro aceptor, una interacción de tipo unión p-n; dicha mezcla iguala características y genera lo que actualmente se conoce como la cuarta generación de celdas solares. Este emplea películas delgadas y elimina la mayor cantidad de desventajas que presentaban las primeras generaciones, ello se observa en estudios como los de Xu et al. [23], donde semiconductores orgánicos adicionados con metales han demostrado eficiencias cercanas al 9%.

Los semiconductores orgánicos conocidos se catalogan como polímeros (largas cadenas de monómeros) u oligómeros (formados por una o pocas moléculas) y adicionan ventajas significativas a la cuarta generación de celdas solares. Algunas características que respaldan el uso de polímeros en celdas solares son ligereza (portabilidad), solubilidad [24], facilidad de manipulación (temperatura ambiente) y flexibilidad (poco frágiles). Su combinación con celdas solares permite entonces el diseño y la fabricación de dispositivos para aplicaciones flexibles, una ventaja que los materiales semiconductores inorgánicos convencionales no pueden ofrecer [25]. Aunque física y estructuralmente

las diferencias entre semiconductores orgánicos e inorgánicos resultan contrastantes, a nivel eléctrico estos no presentan mayores discrepancias, ver Tabla 1.1. Presentada la información anterior se incursiona en una nueva generación de celdas solares fotovoltaicas orgánicas en la siguiente sección.

Tabla 1.1 Semejanzas entre semiconductores inorgánicos y orgánicos.

Inorgánicos	Orgánicos
Banda de valencia	Homo
Banda de conducción	Lumo
Semiconductor tipo n	Semiconductor donador de electrones
Semiconductor tipo p	Semiconductor aceptor de electrones
Unión p-n	Unión p-n

## 1.2 Celda solar fotovoltaica orgánica

Los primeros intentos de crear una celda solar fotovoltaica completamente orgánica se remontan a la década de 1980 cuando, tras 20 años de investigación, se contó con suficiente documentación sobre características y propiedades de materiales semiconductores orgánicos [1]. Desde allí, las investigaciones han permitido evolucionar los procesos de manufactura y la comprensión de la física del dispositivo, creando arquitecturas que compensan las bajas eficiencias [3, 4]. Dichas estructuras se describen a continuación.

### 1.2.1 Estructura de una celda solar fotovoltaica orgánica

Una celda solar se compone por 3 secciones fundamentales. Sustrato transparente, terminales eléctricos y el o los semiconductores, conocidos como capa activa. Estos han evolucionado desde sus principios con la monocapa orgánica presentada en 1984, hasta la configuración volumétrica del 2002. La línea cronológica de su evolución se presenta en la Figura 1.5.

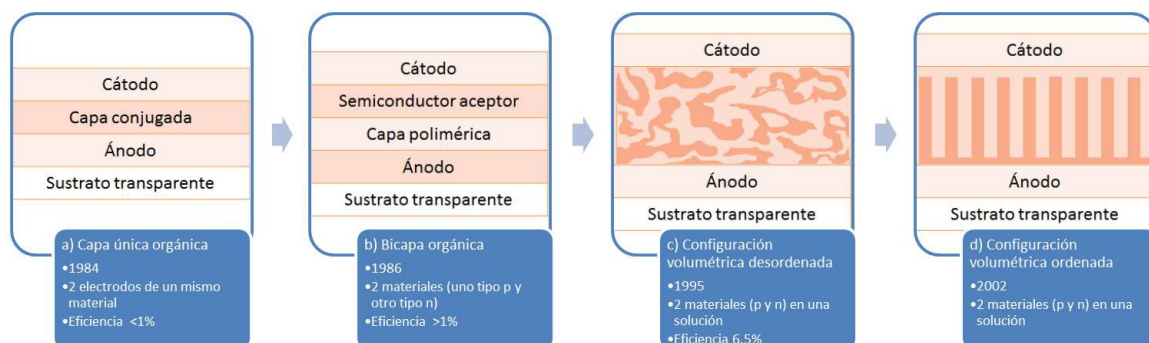


Figura 1.5 Evolución de la estructura de una celda fotovoltaica

Una breve explicación de la capa activa en cada sección de la Figura 1.5 se presenta a continuación:

- a) **Capa orgánica:** La capa activa corresponde a la unión de 2 electrodos dentro de una misma capa de material. La eficiencia inferior al 1 % fue reportada por Chamberlain [1].
- b) **Bicapa orgánica:** La capa activa es compuesta por 2 capas de semiconductores orgánicos una tipo aceptora y otra donadora. La eficiencia máxima de 3.54 % fue reportada por Xie Lin et al. [26].
- c) **Configuración volumétrica desordenada:** En esta configuración los semiconductores donador y aceptor se encuentran mezclados homogéneamente dentro de una única capa correspondiente a la capa activa. Una eficiencia de 6.5 % fue reportada por Lee et al. [27].
- d) **Configuración volumétrica ordenada:** Se establece una distribución específica de ambos semiconductores aumentando las zonas de contacto entre ambas fases donador-aceptor.

Los semiconductores orgánicos, como los polímeros listados a continuación, han sido resaltados por poseer las mayores características benéficas y la mayor cantidad de investigaciones relacionadas a la tecnología que se desea desarrollar:

- **P3HT** → Poli (3 - hexiltiofeno - 2,5diil), una cadena polimérica semicristalina donadora de electrones, regioregular del monómero Hexiltiofeno 3HT.
- **DPP2** → Cadena polimérica ambipolar donadora de electrones de propiedades optoeléctricas y regio-isómera del polímero DPP1 (Diquetopirol [3,4-c] pirrol) [28].
- **PTB7** → Poly [[4,8- bis [(2- ethylhexyl) oxy] benzo [1,2-b : 4,5-b'] dithiophene -2,6- diy] [3- fluoro -2-[(2- ethylhexyl) carbonyl] thieno [3,4-b] thiophenediy]], un polímero donador de electrones y absorsor de ondas infrarrojas.
- **PCBM** → [6.6] - fenil C61 ácido butírico metil ester, una molécula semiconductor derivada de la Buckybola de Fullereno (tercera forma estable del carbono luego del grafito y el diamante) y aceptora de electrones.
- **TCNQ** → Tetraciano-p-quinodimetano, una molécula de material conductor orgánico de estructura cristalina fuertemente aceptora de electrones [29].

- **PDMS** → Polidimetilsiloxano o dimeticona, un polímero lineal del dimetilsiloxano, perteneciente a las siliconas, conocido por sus propiedades reológicas inusuales, su transparencia, inocuidad, no inflamabilidad y aislación.

Sin embargo se le presta mayor importancia a las series de Aquiltiofenos P3AT y en especial al P3HT, el cual desde 1990 ha resaltado por su capacidad de producir y trasportar electrones y por poseer propiedades ópticas no lineales [30]. Con los estudios se demostró también que sus propiedades físicas y térmicas individuales no son las mejores por tanto se propone su combinación con otros polímeros que las permitan mejorar. Algunas combinaciones actualmente estudiadas se relacionan en los siguientes párrafos.

Savagatrup et al. [7] en 2014 utilizaron un modelo matemático basado en la Tg (temperatura de transición vítrea) y composición química para estudiar las combinaciones de la serie de Aquiltiofenos (P3AT) con PCBM, exhibiendo cuál de sus mezclas presenta mejores propiedades mecánicas y como puede ser modificado su diseño para proporcionar beneficio equitativo para las propiedades elásticas y electrónicas. Para 2015, Duarte [31] desarrolló un análisis eléctrico de la combinación P3HT-Óxido de grafeno con el fin de monitorear las alteraciones ocasionadas tras modificar las estructuras moleculares de los componentes de la muestra para su posterior unión y sometimiento a cargas. Los resultados mostraron que dicha unión genera resistencia a la transferencia de carga y disminuye la movilidad de portadores mayoritarios.

Naik y Bhajantri (2016) [10] estudiaron la mezcla P3HT-TCNQ y el efecto de la composición química respecto a diferentes proporciones de cada componente y sus afectaciones en las propiedades ópticas. Como resultado observaron una amplia gama de absorción espectral y eligieron la proporción 3:1 (3(P3HT):1(TCNQ)) como la de mayor absorción de luz, contrario a esto el ancho de banda prohibida (“badgap”) presentado por las combinaciones es bajo, y proponen la mejora con la adición de nanopartículas o colorantes. En este mismo año, Taibi et al. [6] modelaron la corriente- voltaje y la eficiencia cuántica externa de la capa activa compuesta por P3HT-PCBM, logrando monitorear los cambios en la concentración al realizar cambios en la temperatura. Observaron como dichas variaciones alteran los procesos de movilidad de portadores de carga y recombinación, también reportaron un incremento de la eficiencia al aumentar la corriente de corto circuito.

En 2017, Roghabai et al. [5], empleando la teoría de la matriz de transferencia en conjunto con



espectroscopía de impedancia, obtuvieron la eficiencia cuántica de la mezcla. Al final de su estudio concluyen que se encuentran interferencias entre las capas de la película delgada que generan oscilaciones y pérdidas ópticas al incrementarse el grosor de capa activa. Entre sus muestras seleccionan al dispositivo con espesor de 120 nm como el más eficiente. También en este año, Ma et al. [9] implementaron el método DCM (“Displacement Current Measurement”) para cuantificar el transporte de carga que ofrecen diferentes concentraciones de la mezcla P3HT-PCBM. Los resultados recopilados tras las pruebas demostraron que las mejores transferencias se encontraban para la concentración que involucraba 50 % de cada componente, pues optimizaba la estructura molecular al proveer igual cantidad de portadores p y n.

Otros estudios han intentado obtener las propiedades mecánicas de la solución P3HT-PCBM utilizando métodos de pandeo. Khang et al. [13], en 2008, realizaron pruebas mecánicas basadas en el principio de pandeo pero a nivel molecular de nanomateriales cristalinos conformando la capa activa. La mezcla P3HT-PCBM fue empleada con el fin de observar los efectos de las vibraciones mecánicas de nanoescala inducidas por el pandeo entre las capas de la película delgada; adicionalmente a esto, determinaron los módulos elásticos. De una manera similar Tahk et al. [14] en 2009, utilizaron la mezcla de P3HT-PCBM como capa activa de un dispositivo flexible y la mezcla P3HT-PDMS adicionada con PEDOT:PSS (Poli (3,4- etilendioxitiofeno) - poli (estireno sulfonato), sal macromolecular, transparente, conductiva y altamente dúctil) para encontrar similitudes o corroborar la diferencia en las resistencias mecánicas entregadas, en el estudio de delaminaciones ocasionadas por el ondulado inducido por el efecto de pandeo proporcionado al dispositivo flexible.

Investigaciones como las de Dang et al. [4], Root et al. [32], Vanlaekea et al. [8], Kadem y Hassan [33], entre otros, referencian como combinación óptima para capa activa, dado su amplio estudio, a la mezcla P3HT-PCBM, siendo el PCBM, el que logró una unión armónica con las cadenas de P3HT, incrementando la calidad de sus propiedades hasta en un factor de 5 [11]. En general, los estudios a la fecha han concretado aspectos químico-estructurales, ópticos y eléctricos y presentando propiedades como densidad, módulo de tracción, conductividad y opacidad en rangos de presencia razonablemente cortos. La realización de la mezcla para conformar la capa activa propuesta (P3HT-PCBM), finaliza al adicionar a los polímeros un disolvente que conjugue sus propiedades sin brindar alteraciones, para ello la búsqueda de artículos como el de Trung et al. [34] facilitó la selección, al elegir entre un conjunto de disolventes orgánicos, al de mejor correspondencia, siendo elegido el ha-

logenado conocido como clorobenceno (Cb). Conociendo que el producto final de este proceso posee ahora las mejores características, se aprovecha su estado líquido para depositarse sobre el sustrato transparente recubierto con un conductor eléctrico y estudiarse su funcionamiento, como se verá en la siguiente sección.

### 1.2.2 Funcionamiento capa activa P3HT-PCBM

La capa activa o absorbidora P3HT-PCBM está conformada por un material donador y uno aceptor de electrones, por lo que al mezclarse, forman una unión del tipo p-n, como en el caso de los semiconductores inorgánicos. De este modo, cuando la luz radiada por el sol incide sobre la capa, ésta excita a los portadores de carga (hueco y electrones). Esta excitación produce un arrastre de electrones hacia el aceptor (lado p) y de huecos hacia el donador (lado n), este movimiento de electrones, ahora llamados excitones produce una fotocorriente que inmediatamente es separada por un campo eléctrico y absorbida por el par ánodo-cátodo. Sin embargo, no solo el movimiento de excitones contribuye a la fotocorriente total, también lo hacen los electrones fotogenerados en el lado p, que se difunden dentro de la región de agotamiento para ser arrastrados hacia el lado n, de forma contraria, los huecos fotogenerados en el lado n y difundidos hacia el lado p, ver Figura 1.6.

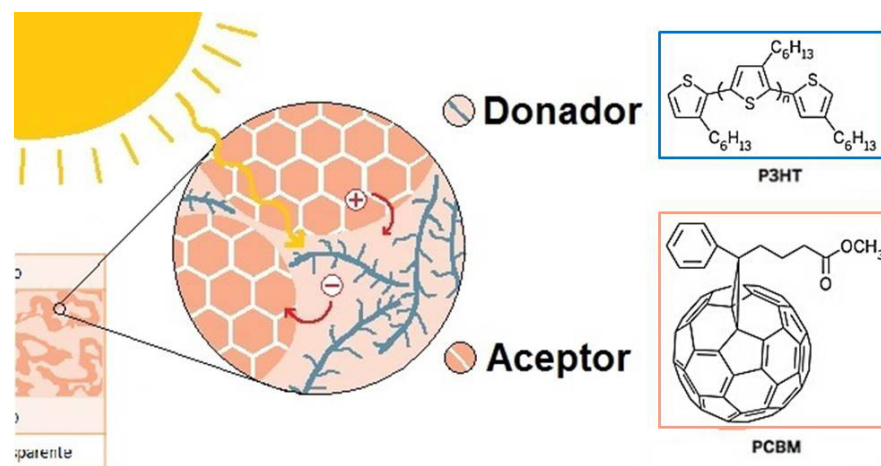


Figura 1.6 Interfase donador-aceptor en un dispositivo fotovoltaico orgánico.

Reduciendo la información recopilada a la directamente relacionada con la investigación; se presenta en la siguiente sección una breve descripción del funcionamiento de la configuración volumétrica desordenada, pues es quien entrega eficiencias considerables en relación al trabajo de manufactura.

## **Funcionamiento de las celdas solares fotovoltaicas orgánicas de tipo Configuración volumétrica desordenada**

Las etapas del funcionamiento de la celda solar fotovoltaica orgánica es representado en la Figura 1.7 [35] se describen a continuación:

1. Absorción de fotones radiados por parte de los materiales aceptor, donador y formación de excitones.
2. Difusión del excitón hasta la interfase donador-aceptor. El excitón presenta una energía de unión mucho mayor que la energía térmica, de manera que para su disociación es necesaria una fuerza electrostática que se produce en la interface donador-aceptor.
3. Disociación del excitón y generación de portadores libres. Cuando un excitón se encuentra cerca de una interfase aceptor-donador, se debilita a causa del campo eléctrico existente en la zona cercana a la interface, a este estado alterado se le conoce como complejo excitado. Posterior al debilitamiento, se da la transferencia del electrón del par electrón-hueco hacia el material aceptor de electrones, obteniéndose dos cargas opuestas en materiales diferentes, lo cual se conoce como el par polarón, el cual debe separarse totalmente para obtenerse los portadores libres en cada uno de los correspondientes materiales.
4. Arrastre de portadores. Luego de la disociación completa del excitón y el par polarón, las cargas pueden ser transportadas a los respectivos electrodos. En el material donador, se da principalmente el transporte de agujeros, mientras que el transporte de electrones sucede preferencialmente a través de los dominios del material aceptor.
5. Transferencia selectiva de portadores desde la capa activa hasta los electrodos. Las cargas libres fotogeneradas que no se recombinan, son extraídas del dispositivo a través de los contactos eléctricos para generar una fotocorriente.

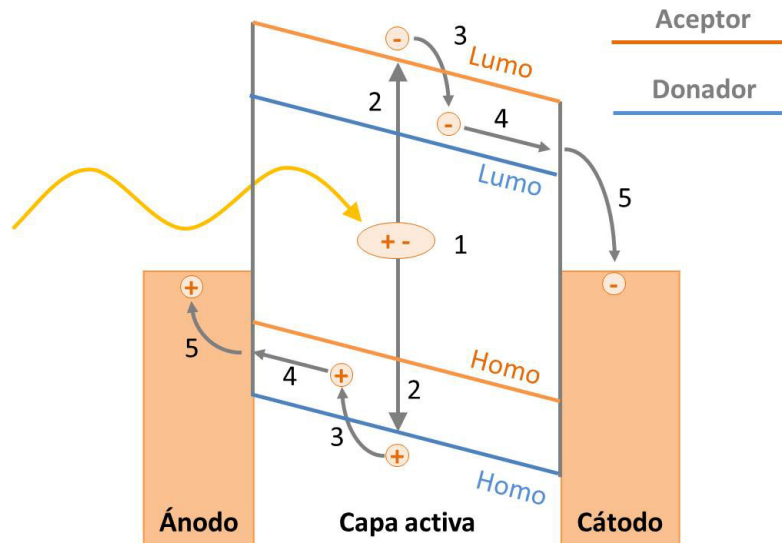


Figura 1.7 Intercambio energético de un dispositivo fotovoltaico orgánico.

Como se mencionó previamente, el proceso evolutivo de las celdas solares fotovoltaicas ha llegado hasta la cuarta generación, cuya morfología es de películas delgadas. Conociendo que esta generación mejora falencias estructurales, de almacenaje y manufactura, se presenta en la siguiente sección una descripción de ellas.

### 1.3 Celdas solares fotovoltaicas orgánicas de película delgada

Una película delgada se define, según el criterio conservador, como un material con espesores menores a  $1 \mu\text{m}$ . Sin embargo, este criterio ha sido modificado con el avance de la tecnología, ya que a la fecha se ha disminuido hasta considerarse como película delgada a espesores entre el rango de 1 a 200 nm.

#### 1.3.1 Implementación

El incremento de información perteneciente a semiconductores orgánicos y los principales materiales que los constituyen (polímeros y oligómeros), ha influido considerablemente en la conformación de celdas solares fotovoltaicas orgánicas dada su facilidad de manipulación y tratamiento; estos aspectos han llevado a la incursión de las celdas en la nano-tecnología. En paralelo a su incursión en la nano-tecnología, la incorporación de la flexibilidad a la estructura de las películas delgadas ha permitido ampliar los métodos de preparación y aplicación de polímeros constituyentes de la capa activa.

La capacidad de disolución, procesamiento y conformación de polímeros ha promovido su modificación hasta lograr estabilidad en diferentes estados y, por tanto, variaciones en los métodos tradicionales de deposición en forma de película delgada. Los métodos nombrados se dividen entonces en 4 tipos: físicos, físico-químicos, químicos en fase gaseosa y químicos en fase líquida [36]. Se destacan por su práctico y rápido desarrollo los métodos físico-químicos y los químicos de fase líquida; los cuales, tras investigaciones previas presentan características similares y homogeneidad en espesor [37]. De los dos grupos resaltados, se da relevancia al químico de fase líquida y mas enfáticamente a las técnicas mecánicas por centrifugación. A continuación, se describe el método de deposición de materiales en forma de película delgada conocido como “Spin-coating” (centrifugación mecánica).

### 1.3.2 Proceso de depósito por “Spin-coating”

Las etapas del proceso “spin-coating” se presentan en la Figura 1.8 y se describen como:

- (a) **Deposito del volumen de solución sobre el sustrato limpio e inmovilizado:** el sustrato donde se preparará la película es ubicado con la capa de conductor viendo hacia arriba, sobre una superficie rotatoria y fijado a ésta mediante la presión ejercida por un par de pestañas atornilladas a sus extremos. Posteriormente, mediante la ayuda de una micro pipeta digital se distribuirán 250  $\mu\text{L}$  de solución sobre el sustrato. Dadas las condiciones del procedimiento, el volumen de material depositado debe ser mayor que el deseado para la película, pues parte de él será expulsado al iniciar la rotación. Ver Figura 1.8 a.
- (b) **Aceleración del sustrato:** se inducirá una aceleración a la superficie de fijación hasta que ésta alcance la primera velocidad de rotación estable (400 rpm). En este momento, debido a la fuerza centrífuga del movimiento rotativo, la solución se esparce sobre la superficie del sustrato y es expulsado el exceso. Ver Figura 1.8 b.
- (c) **Giro con velocidad primaria constante:** aquí se produce un adelgazamiento gradual del fluido debido al conjunto de los efectos de expulsión y evaporación del solvente. Ver Figura 1.8 c.
- (d) **Segunda aceleración y evaporación:** la superficie de fijación es sometida a un nuevo incremento en la velocidad durante un periodo de tiempo hasta alcanzar una segunda velocidad de rotación (4500 rpm), produciéndose una corriente de aire sobre la superficie que evapora rápidamente al disolvente líquido aun presente ella, ver Figura 1.8 d. Dado el movimiento de la rotación

centrípeta, el espesor final de la película puede ser ligeramente diferente en los bordes del sustrato.

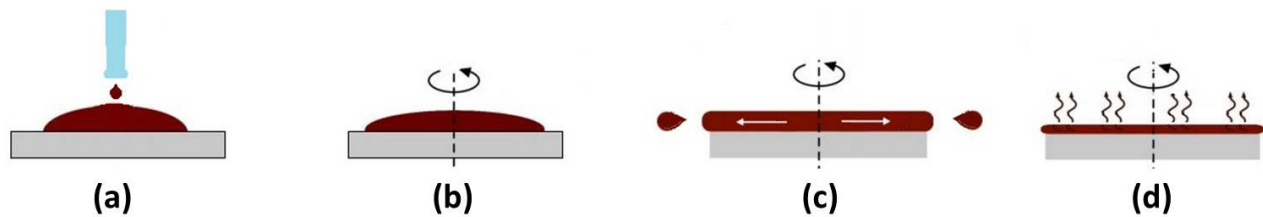


Figura 1.8 Proceso de recubrimiento "Spin-coating": (a) Depósito, (b) Aceleración, (c) Giro constante, (d) Evaporación.

Dado que la flexibilidad es una de las principales motivaciones en el avance de las celdas; identificar los materiales que pueden reemplazar al sustrato transparente rígido convencional será el enfoque de la siguiente sección.

### 1.3.3 Celdas solares fotovoltaicas orgánicas de películas delgadas flexibles

En los trabajos de Dennler et al. [3] y Dang et al. [4] se ha resaltado la cantidad reducida de sustratos flexibles que se han utilizado para desarrollar dispositivos fotovoltaicos y estos se han comparado con aquellos depositados en sustratos transparentes rígidos (e.g. vidrio), por tanto la idea de dispositivos flexibles aún es motivo de estudio; por definición el sustrato empleado debe poseer una transparencia tal que no interfiera en la incidencia solar sobre el dispositivo fotovoltaico, sin embargo, al ser éste un material frágil no permite desarrollar la tecnología flexible. Debido a esta limitación se deben encontrar materiales transparentes, elásticos y resistentes a la corrosión en los cuales pueda hacerse la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos. Aquí las propiedades elásticas y aislantes de múltiples polímeros termoplásticos [38, 39], como las familias de poliamidas, polipropilenos, polietilenos, poliésteres y algunas de sus combinaciones [40] han sobresalido. Como resultado de la comparación de características, se resaltó la transparencia, resistencia a la corrosión, facilidad de adquisición y manipulación del Tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés) para emplearse como sustrato flexible.

Considerando las características descritas, se recopilan las combinaciones entre sustratos transparentes flexibles y recubrimientos conductores para completar la tecnología del dispositivo. Al igual que los sustratos, los recubrimientos conductores deben ser transparentes, en este caso, son descartados los metales conductores puros y los compuestos como óxido de aluminio ( $\text{AlOx}$ ), óxido de

estaño dopado con flúor (FTO), óxido de zinc (ZnO) y óxido de indio y estaño (ITO), reconocidos por su alta conductividad, transparencia y resistencia al daño [41]. Su aplicación sobre polímeros ha encontrado algunos pormenores al verse afectada la rigidez del polímero por las temperaturas de calentamiento y evaporación en la deposición del conductor, pues se logra superar la temperatura de transición vítrea [42, 43]. Por ello, se han comparado los rendimientos y características con sustratos transparentes rígidos [44], encontrando que si las temperaturas monitoreadas no exceden el punto crítico, no hay diferencia significativa en usar un sustrato u otro, un ejemplo de su apariencia en general se aprecia en la Figura 1.9.



Figura 1.9 Celda solar flexible [45]

Resaltada la poca diferencia entre el uso de sustratos rígidos y flexibles a nivel térmico, es necesario reconocer los criterios mecánicos tomados en consideración para fijar el límite de flexión que puede soportar una celda solar fotovoltaica orgánica de película delgada.

## 1.4 Daño mecánico

El daño puede definirse como el estado en que un elemento ya no puede cumplir la función para la cual fue diseñado. Éste puede deberse a fractura total como también a deformación o deflexión excesiva y ocasionar fallas conocidas como grietas. Una grieta se genera al exceder la resistencia última del material constituyente. Diversos criterios de falla pueden emplearse para identificar o predecir el daño mecánico o la falla presentada por un elemento a causa de deformaciones inelásticas, fracturas o rupturas.

### 1.4.1 Criterios de falla

Para reducir la variabilidad de la detección de daños en un material, se necesita plantear o seguir criterios que permitan evaluar, comparar y relacionar un estado de esfuerzo cualquiera con los resultados experimentales de un ensayo típico de tracción, cuya puesta en práctica es relativamente sencilla y de bajo costo. Bajo carga estática o cuasi estática, los criterios de falla para materiales dúctiles, resumen la resistencia a la fluencia como el límite al cual se genera un daño en el material, en cambio, para materiales frágiles dicho límite será la resistencia a la ruptura. Sin embargo, es difícil predecir y definir con precisión la falla de un material compuesto, para lo cual es necesario reconocer claramente el nivel de deformación al cual falla el compuesto, cómo se desarrolla el proceso y dónde se produce. Los criterios de falla para materiales compuestos pueden dividirse, según autores como Boresi [46], Hamrock [47] y Sun et al. [48], en criterios de límite o de falla desacoplada, criterios de falla con interacción y criterios de modo o de fallo múltiple.

Los criterios de límite o de falla desacoplada predicen la carga de ruptura y el modo de falla comparando las tensiones de las capas  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_6$  (o en su defecto las deformaciones  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \gamma_{12}$ ) con su correspondiente resistencia por separado y la interacción entre las tensiones no es considerada. Los criterios más reconocidos en este grupo son: el criterio de esfuerzo cortante máximo (Tresca) y el de energía de la distorsión (von Mises). En el caso de Tresca, se asume que la falla inicia cuando algún esfuerzo a lo largo de las direcciones principales del material es igual o mayor que la resistencia experimental correspondiente. En el criterio de von Mises se considera que la falla ocurre cuando la distorsión en alguna componente a lo largo de las direcciones principales es igual o mayor al valor experimental correspondiente que produciría la falla. Las descripciones anteriores son las presentadas para ambos casos con las ecuaciones (1.1) y (1.2).

$$\sigma_{11} \leq \sigma_y \quad (1.1)$$

$$\sigma_{max} = \sqrt{(\sigma_x)^2 - \sigma_x \sigma_y + (\sigma_y)^2 + 3(\tau_{xy})^2} \quad (1.2)$$

Los criterios de falla con interacción predicen la carga de ruptura mediante el uso de una sola ecuación cuadrática o de orden superior en la que intervienen todas las componentes de esfuerzo (o de deformación). La falla se produce cuando se satisface dicha ecuación, y el modo de fallo se determina indirectamente mediante la comparación de las relaciones esfuerzo/resistencia. Los



criterios más reconocidos en este grupo son: Tsai-Hill, Tsai-Wu y Hoffman. El criterio de Tsai-Hill evalúa una expresión cuadrática en función del tensor de esfuerzos, en la cual aparece la interacción entre esfuerzos normales y tangenciales en materiales transversalmente isótropos y considera que las resistencias mecánicas a tracción y a compresión son iguales. Este criterio no hace diferencia entre falla de fibra o falla de matriz y es expresado mediante la ecuación (1.3). El criterio de falla de Tsai-Wu emplea una notación tensorial derivada de los criterios de Tsai-Hill y von Mises, agrupa y define parámetros y consideraciones de ambas propuestas generando una expresión cuadrática en función del tensor de esfuerzos, para establecer el esfuerzo máximo de fallo. A diferencia de Tsai-Hill, el criterio de Tsai-Wu considera la convención de signos de tensión y compresión, para un material en 2 dimensiones su notación inicial se simplifica hasta tomar la forma de la ecuación (1.4).

$$\left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_x}\right) + \left(\frac{\sigma_{22}}{\sigma_y}\right) - \left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_x}\right) \left(\frac{\sigma_{22}}{\sigma_y}\right) + \left(\frac{\tau_{12}}{\tau_{xy}}\right)^2 = 1 \quad (1.3)$$

$$F_1\sigma_{11} + F_2\sigma_{22} + F_{11} \cdot (\sigma_{11})^2 + F_{22} \cdot (\sigma_{22})^2 + 2F_{12}\sigma_{11}\sigma_{22} + F_{66} \cdot (\tau_{12})^2 = 1 \quad (1.4)$$

donde:

$$F_1 = \frac{1}{\sigma_x} + \frac{1}{\sigma_{x'}} \quad F_2 = \frac{1}{\sigma_y} + \frac{1}{\sigma_{y'}}$$

$$F_{11} = \frac{-1}{\sigma_{xx'}} \quad F_{22} = \frac{-1}{\sigma_{yy'}}$$

$$F_{66} = \frac{1}{(\tau_{xy})^2} \quad F_{12} = \text{Experimental}$$

Finalmente, los criterios de modo o de fallo múltiple separan el criterio de rotura de matriz y el de rotura de fibras. Las ecuaciones pueden depender de uno o más componentes del esfuerzo, por tanto, la interacción de resistencias varía de un criterio a otro en este grupo. Si la ecuación de fallo contiene sólo un componente de esfuerzo, el modo de fallo corresponde a la dirección de las fibras; de lo contrario, el modo de fallo se puede determinar como con los criterios interactivos mediante la comparación de relaciones de esfuerzo/resistencia de la ecuación satisfecha. Los criterios más comunes son los de Hashin, Puck y Han. Hashin predice el fallo para un estado biaxial de tracción y compresión de manera cuadrática para un elemento en 2 dimensiones, tanto para fibras como para matriz; en el caso de la fibra un esfuerzo de tracción produce ruptura (ecuación (1.5)) y a compresión micropandeo (ecuación (1.6)); la tracción y compresión de la matriz se expresa mediante las ecuaciones (1.7) y (1.8). Puck basa su criterio en el principio de límite de fractura de Möhr y el fundamento mecánico de Hashin, estableciendo la existencia de 5 diferentes mecanismos de fallo,

siendo los fundamentales el de fibras y el de matriz; la fibra falla según se expresa en la ecuación (1.9), mientras que la matriz puede hacerlo por tracción (ecuación (1.10)) o compresión (ecuaciones (1.11) y (1.12)).

$$\frac{1}{X_T X_C} \sigma_1^2 + \frac{1}{S^2} \sigma_6^2 = 1 \quad (1.5)$$

$$-\frac{\sigma_1}{X_C} = 1 \quad (1.6)$$

$$\left[ \frac{\sigma_2}{Y_T} \right]^2 + \left[ \frac{\sigma_6}{S} \right]^2 = 1 \quad (1.7)$$

$$\left[ \left( \frac{Y_C}{2\tau_T} \right)^2 - 1 \right] \left[ \frac{\sigma_2}{Y_C} \right] + \left[ \frac{\sigma_2}{4\tau_T} \right]^2 + \left[ \frac{\sigma_6}{S} \right]^2 = 1 \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_1}{X_T} - \nu_{12} \frac{\sigma_2}{X_T} + m_{\sigma_f} \nu_{f12} \frac{E_1}{E_{f1}} \frac{\sigma_2}{X_T} &= 1 \quad \Leftrightarrow \quad \sigma_1 \geq 0 \\ \frac{\sigma_1}{X_C} - \nu_{12} \frac{\sigma_2}{X_C} + m_{\sigma_f} \nu_{f12} \frac{E_1}{E_{f1}} \frac{\sigma_2}{X_C} &= -1 \quad \Leftrightarrow \quad \sigma_1 < 0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\sigma_2 > 0 \quad \Rightarrow \quad \sqrt{\left[ \frac{\sigma_6}{S} \right]^2 + \left[ 1 - p_{\perp}^{(+)} \frac{Y_T}{S} \right]^2} \left[ \frac{\sigma_2}{Y_T} \right]^2 + p_{\perp}^{(+)} \left[ \frac{\sigma_2}{S} \right] = 1 \quad (1.10)$$

$$\begin{aligned} \sigma_2 \leq 0 \quad \Rightarrow \quad 0 \leq \left| \frac{\sigma_2}{\sigma_6} \right| \leq \frac{\tau_T^A}{|\sigma_{6c}|} \\ \frac{1}{S} \left[ \sqrt{\sigma_6^2 + \left( p_{\perp}^{(-)} \sigma_2 \right)^2} + p_{\perp}^{(-)} \sigma_2 \right] = 1 \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} \sigma_2 \leq 0 \quad \Rightarrow \quad 0 \leq \left| \frac{\sigma_6}{\sigma_2} \right| \leq \frac{|\sigma_{6c}|}{\tau_T^A} \\ \left[ \left( \frac{\sigma_6}{2 \left( 1 + p_{\perp}^{(-)} \right) S} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_2}{Y_C} \right)^2 \right] \frac{Y_C}{-\sigma_2} = 1 \end{aligned} \quad (1.12)$$

donde  $p_{\perp}$  representa un plano perpendicular y  $p_{\parallel}$  uno paralelo.

Observando los criterios de falla presentes e identificando que el tipo de material compuesto

difiere de la composición matriz y fibra, se propone un proceso para monitorear el daño, el cual es presentado en la sección a continuación.

### 1.4.2 Monitoreo de daño

Diversos procedimientos pueden ser empleados según el tipo de daño que se desee cuantificar, las condiciones físicas del material y las condiciones ambientales relacionadas con su localización. Los procedimientos que pueden llevarse a cabo se clasifican en pruebas destructivas y no destructivas. Las primeras se caracterizan por interferir en la estructura inicial del material hasta llevarlo a su daño total. En el segundo caso se caracterizan por introducir señales que no ocasionan alteraciones en el mismo. Entre las pruebas no destructivas se encuentran los métodos acústicos o ultrasónicos, líquidos penetrantes, partículas magnetizables, radiografía industrial, corrientes eléctricas inducidas o de Foucault, termografías infrarrojas, microscopías láser, entre otras.

En las pruebas de laboratorio es común usar corrientes eléctricas inducidas, inspecciones morfológicas. En la parte eléctrica, resalta el método de 4 puntas y las mediciones de resistividad por impedancia. En la evaluación de la morfología, las microscopías más empleadas corresponden al uso de microscopios de haz de luz y de barrido electrónico, microscopía de fuerza atómica y microscopía de barrido láser confocal; las cuales permiten observar, “in-situ”, los fenómenos de agrietamiento y los mecanismos de deformación.

Planteado el proceso de monitoreo, se elige un método para definir si el material de la capa activa es frágil o dúctil, este es presentado en la sección siguiente.

### 1.4.3 Grietas en películas delgadas

Estudios como el de Cordill et al. [12] han permitido establecer procedimientos y parámetros referentes a los criterios de determinación de fallas, a través del concepto de deformación para inicio de grieta (COS por sus siglas en inglés) que es inicialmente encontrado mediante inspección visual. Este concepto, en conjunto con la carga, permite catalogar la resistencia de las películas delgadas ante alteraciones estructurales y materiales, como las nano deformaciones sufridas en los procesos de manufactura que dan lugar a la formación del COS. Por otro lado el agrietamiento en las películas delgadas ocurre al esfuerzo cortante interfacial ( $\tau_{eci}$ ), el cual puede determinarse mediante un análisis estadístico que dependerá completamente del material y su geometría [12, 49]. El factor  $\tau_{eci}$  está

dado por:

$$\tau_{eci} = K \frac{\sigma_f \cdot t}{\lambda} \quad (1.13)$$

donde  $t$  es el espesor de la película,  $K$  es una constante que depende de  $\lambda$  (el espaciado entre grietas) y  $\sigma_f$  es el esfuerzo de fractura que en el límite elástico es dado por  $\sigma_f = E \cdot \varepsilon_f$ .

En conjunto con el análisis mecánico planteado inicialmente, el criterio de falla seleccionado, requiere también del seguimiento eléctrico del sistema de prueba, permitiendo definir entonces, la relación entre las deformaciones experimentadas por una muestra de material respecto a la variación de su resistencia eléctrica a medida que este es deformado. Para visualizar lo dicho se presenta la Figura 1.10, en ella, la relación entre el cambio de la resistencia eléctrica respecto a las deformaciones unitarias en la película delgada, es representado por el punto señalado por la flecha (COS); el cual delimita el instante justo en el que la variación de la resistencia ( $R/R_0$ ) pierde su uniformidad, así el punto COS define el valor límite de proporcionalidad entre la resistencia eléctrica y la deformación unitaria.

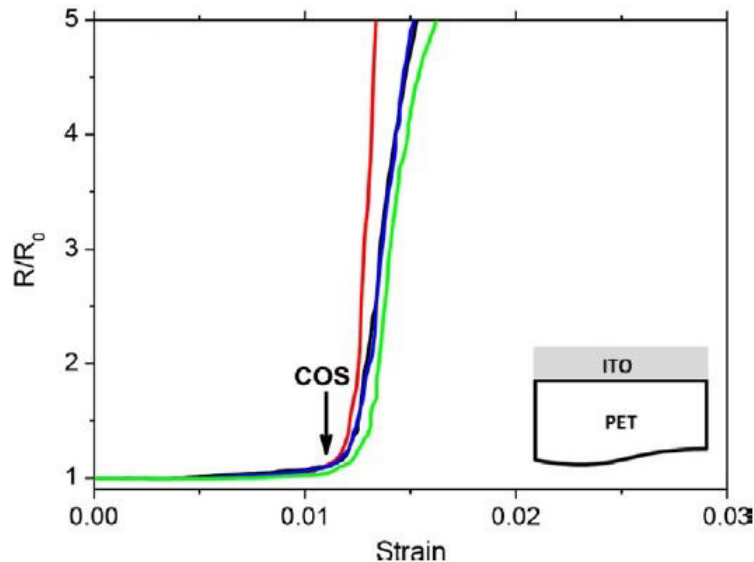


Figura 1.10 Gráfica de  $R/R_0$ -deformación unitaria, extraída de [12].

Finalizado el tramo introductorio pertinente para el estudio, se presenta la justificación pertinente de la investigación, incluyendo los estudios, avances actuales y motivaciones encontradas para continuar con el proceso evolutivo de la electrónica flexible.

## 1.5 Justificación

El deterioro ambiental debido a la extracción indiscriminada de combustibles fósiles, de minerales y recursos naturales [50, 51, 52], ha incentivado el desarrollo de tecnologías alternativas renovables. Entre ellas se encuentran los sistemas TSG, “Tidal Stream Generator”, que aprovechan la energía cinética de mares y océanos, turbo-hidráulicos con los caudales en los ríos, aerogeneradores con el flujo del viento, hornos/calderas para los gases generados por la descomposición de biomasa y fotovoltaicos con la radiación solar. Estos últimos han motivado la creación de celdas solares fotovoltaicas, dispositivos basados en morfologías multicapas y el efecto eléctrico fotovoltaico, que prometen suplir el consumo energético de forma limpia y renovable, pues transforman la radiación solar en energía eléctrica.

Dichas estructuras fotovoltaicas han evolucionado hasta llegar a una generación compuesta por materiales orgánicos en forma de películas delgadas. La configuración de esta cuarta generación ha sido estudiada sugiriendo una tendencia a generar grietas en las películas delgadas conductoras (espesores con medida de nanómetros) cuando estas son sometidas a cargas; esta condición afecta especialmente a aquellas celdas fabricadas sobre sustratos flexibles [12, 53]. Sin embargo, aunque existen investigaciones dedicadas al estudio de las propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, composición química, microestructura, proporción de mezclado, agrietamientos e incidencias del espesor en combinaciones de pares de películas delgadas [5, 11, 20, 32], son nulos los trabajos relacionados al monitoreo simultáneo de propiedades eléctricas y elásticas de la combinación definida para este estudio (sistema tricapa ((P3HT-PCBM)/ITO/PET)).

Actualmente dicho sistema representa uno de los más prometedores para el desarrollo de dispositivos flexibles, por lo tanto, es indispensable llevar a cabo la caracterización simultánea de deformaciones elásticas y resistencia eléctrica, producto de esfuerzos en la dirección longitudinal de las películas. Para tal caracterización es común utilizar ensayos de tensión uniaxial, también conocidos como ensayos de fragmentación, pues permiten monitorear “in-situ” señales ópticas y eléctricas de las alteraciones ocasionadas en la capa optoelectrónica (P3HT-PCBM) y conductora (ITO); así como, el agrietamiento y la posibilidad de delaminación entre las capas inicialmente uniformes. Específicamente los ensayos que serán realizados corresponden a un ensayo de tensión uniaxial, y uno de flexión a 3 puntos para láminas delgadas, ellos se realizan en conjunto con los seguimientos óptico y

eléctrico descritos por el criterio de falla seleccionado.

La información recolectada tras la culminación de las pruebas, permitirá determinar la falla presentada por el material y si esta falla imposibilita la conducción de corriente por la película delgada al disminuirse el rendimiento mecánico (al inducirse deformaciones). Así, se espera obtener información para el avance del dispositivo flexible y extensible que se desea probar, sugiriendo si la configuración puede o no ser apta para continuar con el proceso de mejora en la tecnología de celdas solares fotovoltaicas flexibles. Para ello una metodología del proceso a desarrollar se presenta en el siguiente capítulo.

## Capítulo 2

# Metodología experimental

La manufactura y caracterización de la tricapa fue dividida en 5 etapas: preparación de los sustratos ITO/PET, aplicación de la solución precursora para la creación de la capa P3HT-PCBM, mediciones eléctricas, mediciones ópticas y pruebas mecánicas. Las etapas definidas se fundamentan en la repetibilidad de resultados y se establecieron fijando parámetros de medición, manufactura, posicionamiento y uso de herramientas en un orden específico que permita identificar el radio de curvatura al cual puede llevarse la tricapa sin alterar sus propiedades eléctricas debido a deformación.

## 2.1 Preparación de tricapas

En esta sección se pretende presentar el procedimiento realizado para la preparar la multicapa correspondiente a las celdas fotovoltaicas a estudiar, desde la selección y medición de materiales, hasta la manufactura de las tricapas y el planteamiento de las pruebas.

### 2.1.1 Materiales

Como se observa en la Figura 2.1, la tricapa usada consta de una capa superior denominada capa activa, una capa intermedia conductora ITO y una lámina delgada de PET como sustrato transparente flexible de soporte. La capa activa corresponde a la mezcla en solución química de los solutos P3HT y PCBM, y el disolvente Clorobenceno (Cb).

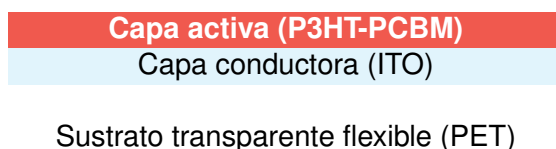


Figura 2.1 Esquema de la muestra de celda solar fotovoltaica orgánica preliminar.

## Capa activa

Como se ha definido en el Capítulo 1, los componentes de la capa activa constan de dos polímeros semiconductores, uno de característica eléctrica donadora de electrones y otro aceptor de ellos. Para mezclarlos se utilizó el disolvente Cb. Estos reactivos nombrados son esquematizados en la Figura 2.2 a continuación:

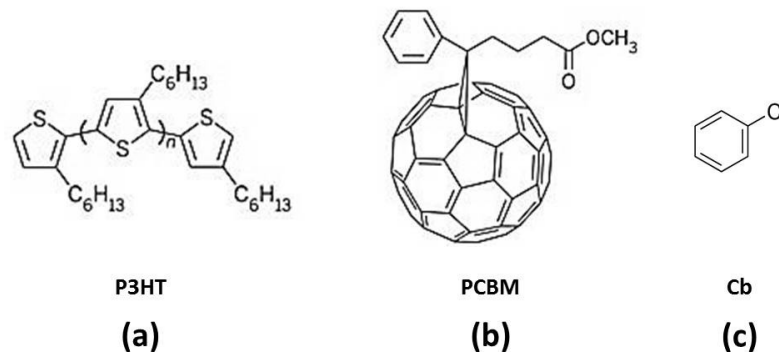


Figura 2.2 Componentes de la capa activa: (a) P3HT, (b) PCBM, (c) Cb.

El donador seleccionado, P3HT (poli-3-hexiltiofeno-2.5diil), es comercializado por la compañía Sigma-Aldrich<sup>®</sup> [54] y se presenta en estado sólido en un contenedor de 1 g. Su cadena polimérica es regioregular, con pureza de 98 %, su temperatura de fusión es de 238°C y su energía orbital Homo 5 eV y Lumo 3 eV. El aceptor seleccionado, PCBM ([6.6]-fenil-C61-ácido butírico metil ester), es comercializado por la compañía Sigma-Aldrich<sup>®</sup> [54] y se presenta en polvo almacenado en un contenedor de 1 g, su pureza es de >99 %, es soluble en Cb y su energía orbital Homo 6.1 eV y Lumo 3.7 eV. El disolvente Cb, es comercializado por la compañía Sigma-Aldrich<sup>®</sup> [54], su presentación es líquida e incolora en un contenedor de 3 L, posee alto grado de pureza de 99.85 %.

## Bicapa conductor-sustrato transparente flexible

La bicapa conductor-sustrato transparente flexible corresponde al ITO/PET, es decir, a una lámina de tereftalato de polietileno recubierta con óxido de Indio y Estaño, su resistividad superficial registrada es de 60  $\Omega/\text{sq}$ , su espesor global es de  $1.27 \times 10^{-4}$  m dentro del cual el recubrimiento corresponde a 1300 Å ( $1.3 \times 10^{-7}$  m), comercializada por la compañía Sigma-Aldrich<sup>®</sup> [54]. Como dato adicional el proveedor entrega la bicapa con una película de protección azul fácilmente extraíble que garantiza la integridad de la capa conductora. Con la descripción del material bicapa empleado, se procede a dimensionar el tamaño que deberá tomar cada espécimen para cumplir con los requisitos de diseño



establecidos por las normas, lo mencionado es presentado en la sección siguiente.

### 2.1.2 Dimensionamiento

Con base en las normas ASTM D882 [55] y ASTM D790 [15], se definieron las dimensiones de las láminas de ITO/PET que serían necesarias para recubrir con la solución P3HT-PCBM. Partiendo de esto, se definió que la geometría final sería una lámina rectangular de  $101.6 \times 25.4 \text{ mm}^2$  para la prueba de tensión y  $101.6 \times 12.7 \text{ mm}^2$  para la prueba de flexión a 3 puntos, ver Figura 2.3. Su espesor se corroboró con el proporcionado por el fabricante validando su dimensión. El procedimiento de corte se realiza sin retirar la película de protección azul. Dado el reducido espesor con el cual cuentan las bicapas, la norma soporta la ausencia de entallamiento o cuello inductor de fallas, pues la relación ancho/espesor asegura la ausencia de puntos concentradores de esfuerzo no debidos a manufactura.

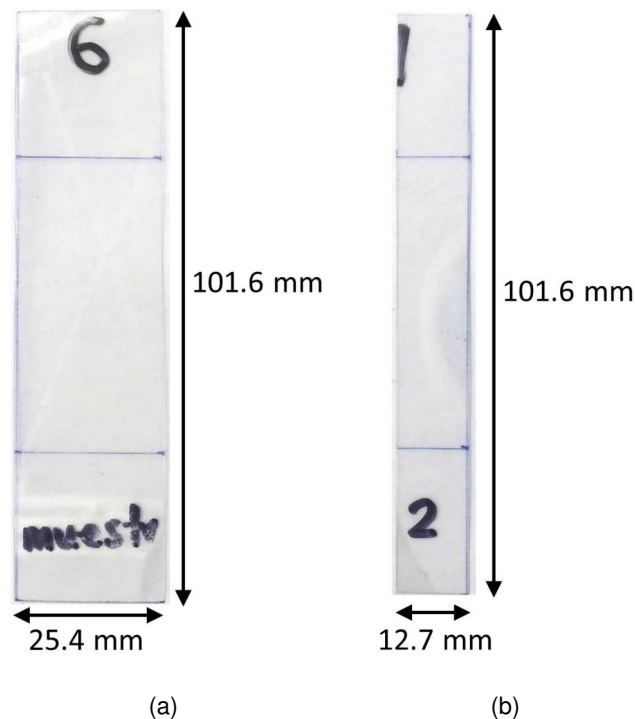


Figura 2.3 Dimensiones de la bicapa conductor-sustrato transparente flexible: (a) Tensión, (b) Flexión a 3 puntos

Culminado el dimensionamiento y corte de los especímenes bicapa, los preparativos para la elaboración de los especímenes tricapa continúan con la preparación de la solución que compondrá la capa activa. Los materiales, proporciones y criterios de elaboración son presentados en la siguiente sección.

### 2.1.3 Preparación de la solución precursora para la elaboración de la capa activa

La preparación de la solución de P3HT-PCBM se compuso de las fases: medición, unión-agitación y reposo; que deben realizarse en ese orden y se presentan en la Figura 2.4. En la etapa de medición se definió una proporción de reactivos 1:1, garantizando propiedades elásticas mejoradas de 20 mg por componente [7, 11, 13, 14]; para el solvente Cb se estableció una proporción que evitaría problemas de solubilidad, aplicándose así una cantidad de 1 ml de solvente por cada 10 mg de polímero, ver Figura 2.4 a. La etapa de unión y agitación precisó que los 3 componentes fueran introducidos dentro de un matraz de 5 ml junto con un agitador magnético, el cual giró a aproximadamente 470 rpm durante un intervalo de 2 horas sobre una parrilla de agitación IKA-C-MAG HS 7 (nivel de agitación de 2) dentro de una campana de extracción de vapores, ver Figura 2.4 b. Finalmente, tras la agitación de la solución se procede a mantenerla en reposo, en este periodo el matraz es sellado con una lámina de parafina que evita la filtración de vapores y es dejado en reposo por un tiempo no menor a 12 horas, ver Figura 2.4 c.

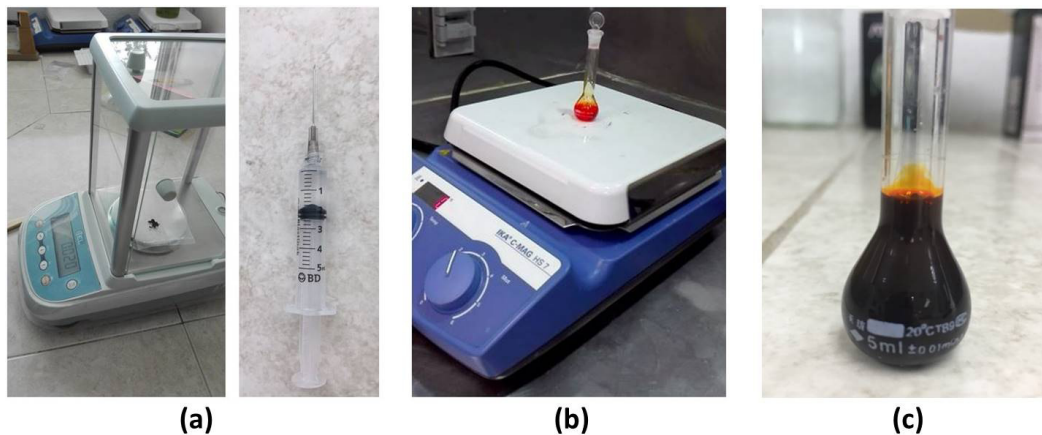


Figura 2.4 Preparación de la solución: (a) Medición de reactivos, (b) Agitación y (c) Reposo.

Con la solución dispuesta para su deposición, es necesario preparar la superficie sobre la cual ésta debe ser depositada, los criterios de limpieza y ubicación son descritos a continuación.

### 2.1.4 Preparación de la bicapa conductor-sustrato transparente flexible

La preparación de la superficie consistió en la ubicación de los sustratos ITO/PET dimensionados sobre una superficie libre de contaminación y polvo, allí éstas fueron limpiadas empleando toallas finas de papel humedecidas con acetona de 99.8% de pureza sin eliminar la película de protección azul. La limpieza se realiza mediante un movimiento suave y en una única dirección; la combinación

de agente de limpieza y uso de guantes garantiza la eliminación total de grasas, partículas y marcas de tinta provenientes de la etapa de corte; esto contribuye al esparcimiento uniforme de la solución a aplicarse y por tanto a la homogenización de su espesor. Las muestras previamente preparadas son llevadas a la superficie de sujeción de la herramienta para recubrimientos conocida como “spin-coater”, cuya operación y principios son expuestos en la sección siguiente.

## 2.2 Aplicación de la película delgada

La deposición mecánica de la película de P3HT-PCBM, se realizó empleando la técnica “Spin-coating” la cual permite cubrir sustratos planos de forma relativamente controlada para películas delgadas de dimensiones medias a pequeñas, obteniendo recubrimientos bastante uniformes, planos y de alta calidad. El proceso de deposición considera el uso del instrumento llamado “Spin-coater”, elaborado en la División de Ingenierías del campus Irapuato-Salamanca de la Universidad de Guanajuato (DICIS/UG), ver Figura 2.5 b. Para la elaboración de la película delgada, se usó la solución química que preparada de acuerdo a lo descrito en la sección 2.1.3. Este instrumento (“Spin-coater” de la Figura 2.5 a) es una máquina compuesta por una superficie de fijación (1) de teflón sujeta a un eje rotativo (2) mediante una unión de tornillo autobloqueante que es girado por un motor resguardado dentro de un caja-armazón protectora (3), Figura 2.5 a. El control de velocidad de giro es realizado mediante un software de interfaz gráfica programado en LabVIEW® [56], ver Figura 2.5 c. Trabajos como el de Pérez [37] reportan la técnica de recubrimiento “Spin-coating”, en conjunto con otros métodos, para la elaboración de diversas combinaciones de películas delgadas, demostrando que dicha técnica proporciona un adecuado desempeño respecto a cobertura y repetibilidad en películas de tamaños pequeños a medianos.

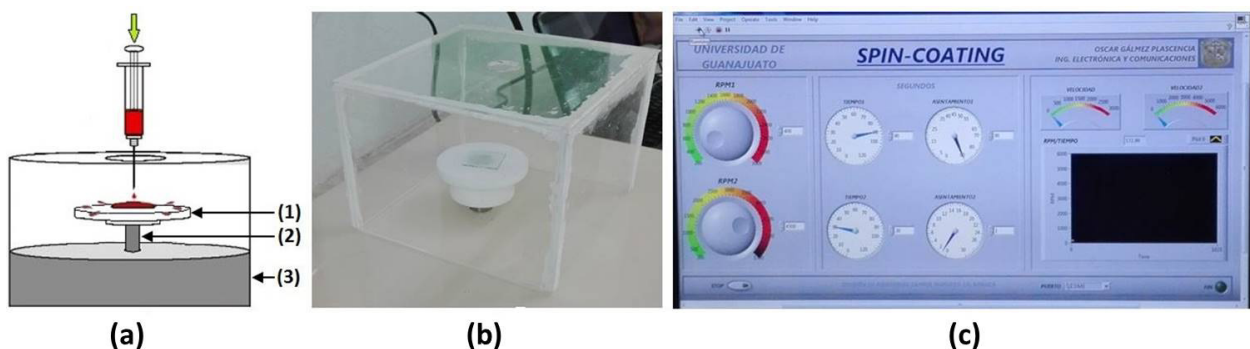


Figura 2.5 “Spin-coating”. (a) Esquema general, (b) “Spin-coater”, (c) Interfaz gráfica.

Finalizado el depósito de la película de P3HT-PCBM, se procede a eliminar los residuos de solvente en la muestra, este proceso se realiza calentando el sustrato con la película durante un intervalo de 15 minutos y puede llevarse a cabo dentro de un horno o sobre una parrilla de calentamiento. Para eliminar los restos de disolvente presentes en la película se empleó la parrilla IKA C-MAG HS 10, a una temperatura de 50°C y una duración de 15 min (la temperatura fue verificada utilizando un termopar ubicado sobre la superficie de la parrilla), pasado este tiempo la parrilla es apagada y las tricapas se dejan hasta tomar temperatura ambiente.

Para facilitar el traslado y manipulación de las tricapas, éstas son insertadas en bolsas libres de humedad y polvo empleando pinzas plásticas, dichas bolsas, son selladas y marcadas con una etiqueta que contiene la información principal de cada tricapa (componentes y fechas); luego, son apiladas dentro de un sobre rígido que las mantiene aisladas de factores externos, ver Figura 2.6.

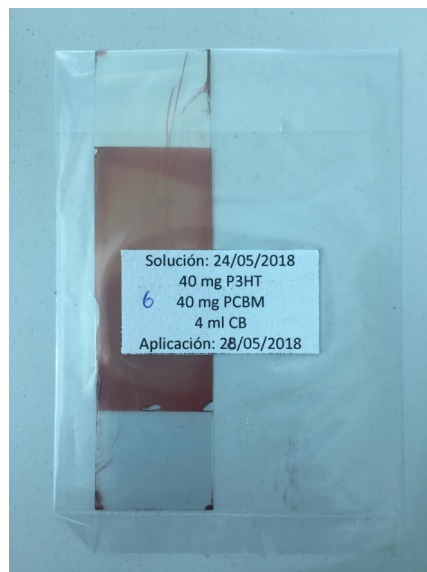


Figura 2.6 Almacenamiento de películas.

Finalizada la manufactura de los especímenes tricapa, se procede a definir los criterios pertinentes para la medición eléctrica, lo cual es explicado a detalle a continuación.

### 2.3 Mediciones eléctricas

el procedimiento llevado a cabo para monitorear el cambio eléctrico es presentado en la descripción del actual capítulo, al definir el método a emplear y el proceso de toma, registro y control de datos adquiridos.

### 2.3.1 Método

Las pruebas eléctricas fueron realizadas sobre las tricapas mediante el método de resistividad de 4 puntas, pues se ha definido que este procedimiento resulta útil para medir resistencias de bajo valor (inferiores a  $100 \Omega$ ) [57], debido a que elimina la contribución de la resistencia del cableado. Para efectuarse, este método requiere de un voltímetro, un amperímetro y una fuente de corriente continua conectados en 2 circuitos vinculados: uno externo, que contiene a la fuente y el amperímetro; y uno interno, que se conecta en paralelo con el elemento que se desea medir, ver Figura 2.7. La resistencia eléctrica específica o resistividad obtenida de la medición de 4 puntas es una propiedad intrínseca de cada material, esto describe su comportamiento ante el paso de corriente eléctrica, es decir, a medida que su valor aumenta, menos conductor resulta. La expresión de esta característica puede presentarse en forma lineal como  $\Omega \cdot m$  ó por unidad de área en  $\Omega/m^2$  [58].

Antes de llevar a cabo la medición, se corroboró que la capa conductiva fuera plana y de espesor uniforme, ya que de investigaciones previas se ha demostrado que rugosidades inferiores a 3 nm no influyen al contacto entre el medidor y la muestra [59]. Con el fin de verificar la uniformidad de la película depositada y conocer el espesor de las tricapas manufacturadas, se empleó un perfilómetro facilitado por el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados de Instituto Politécnico Nacional CINVESTAV/Queretaro, quien trabaja empleando el desfase entre la llegada de un haz de luz incidente en una sección del material. Los datos obtenidos fueron analizados con un método estadístico, obteniendo de él el espesor promedio de las tricapas y su respectiva desviación estándar. Conocida la regularidad de la superficie de las capas conductoras, estas son sometidas a la acción de una corriente que ingresa por el par de contactos o puntas externas del circuito principal, permitiéndole a las puntas del circuito interno registrar el voltaje presente entre ellas, este proceso es apreciable en la Figura 2.7; donde  $O$  y  $P$  son las puntas externas que aplican corriente,  $A$  y  $B$  son las puntas internas adquisidoras de voltaje,  $S$  es la distancia entre puntas y  $t$  el espesor de la capa conductora.

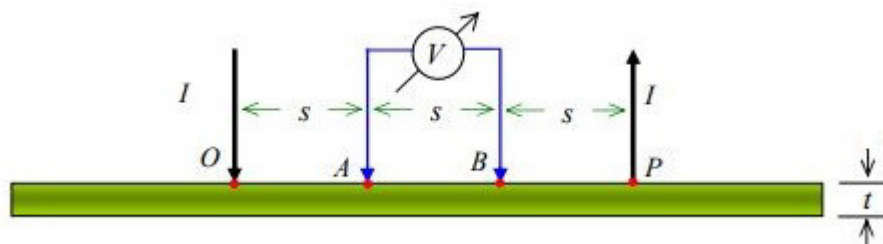


Figura 2.7 Método de resistividad por 4 puntas en películas delgadas [57].

Seleccionado el método de medición óptimo para los especímenes propuestos, se requiere establecer los parámetros e operación del instrumento que adquirirá los datos necesarios para el análisis de datos, esto es explicado en la sección siguiente.

### 2.3.2 Adquisición de datos

Para llevar a cabo la adquisición de datos se empleó la fuente de potencial Keithley 2450, ver Figura 2.8, que posee una precisión de 0.012 %, 5 dígitos de resolución y capacidad de almacenar hasta 3000 datos por segundo en su memoria temporal interna. Entre las funciones básicas preestablecidas, el sistema posee la capacidad de inducir corrientes o voltajes a voluntad, protegidos mediante el establecimiento de valores máximos de trabajo, esto mantiene la integridad de la máquina y la muestra. En la Tabla 2.1 se listan estos valores máximos de protecciones para voltaje y corriente.



Figura 2.8 Fuente de potencial Keithley 2450.

Tabla 2.1 Valores de protección en la fuente de voltaje.

Voltaje	Corriente
20, 200 mV	10, 100 nA
2, 20, 200 V	1, 10, 100 $\mu$ A
—	1, 10, 100 mA
—	1 A
Default	Default
20 mV	100 $\mu$ A

Para establecer la protección ideal, se tomó como referencia la resistividad superficial nominal de la película conductora entregada por el fabricante ( $60 \Omega/m^2$ ), se introdujo en la ley de Ohm ( $V = I \cdot R$ ), variando valores de corriente se obtuvieron voltajes que mantuvieran la proporción en unidades. Finalmente, se emplearon los criterios definidos por defecto y se encontró que la combinación de este par es la más cercana a lo conseguido (protección de 20 mV y 100  $\mu$ A). De esta manera, la fuente se programó para entregar una corriente de 100  $\mu$ A en cada medición y para obtener voltaje mediante medición de 4 puntas.



### 2.3.3 Transporte de carga

Con el fin de obtener la variación longitudinal de la resistividad de manera confiable, fue necesario tener un área amplia de contacto eléctrico entre las 4 puntas requeridas por el método de medición y la superficie del sistema a medir. Para dicho contacto eléctrico fue necesario seleccionar un transportador de la corriente aplicada que mantuviera el contacto constante sin alterar la conductividad superficial de la muestra y que, adicionalmente permitiera hacer mediciones de voltaje y corriente sin agregar resistencias eléctricas. Para cumplir estos requisitos se seleccionó a la cinta adhesiva conductiva de cobre 1118 de la marca 3M® [60], ver Figura 2.9 a, con resistencia superficial de 3-5  $m\Omega/m^2$ , espesor de 0.065 mm y ancho de 50 mm. Para efectos de comprobación, se monitoreó el cambio de resistencia eléctrica de la cinta al ser manipulada, esto al medirse la diferencia entre las puntas de una sección de esta, concluyéndose que no incrementa la resistencia de la muestra. La geometría final se definió rectangular de  $2 \times 50 \text{ mm}^2$ , ver Figura 2.9 b. La cinta se ubicó con un espaciado igual al ancho (2 mm) y ubicación simétrica con el centro longitudinal de la muestra, ver Figura 2.9 c. Para completar el circuito, la fuente fue conectada a la cinta mediante cableado con terminales de tipo plug y tipo caimán.

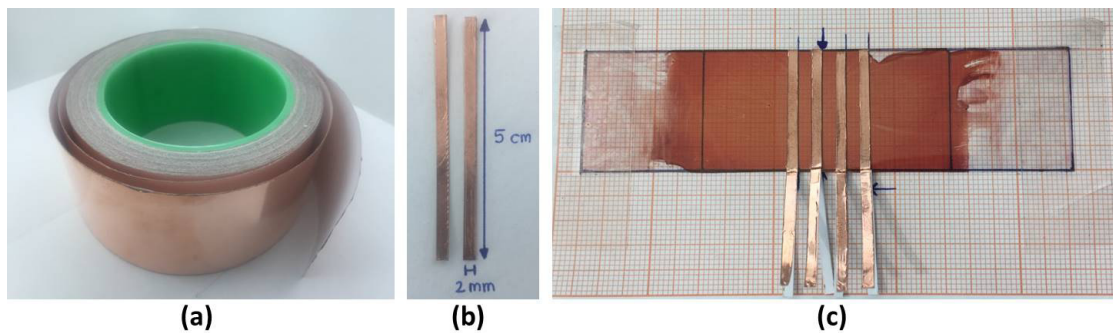


Figura 2.9 Cinta adhesiva conductiva de cobre: (a) Presentación general, (b) Dimensiones, (c) Espaciamiento.

Para evitar el aislamiento que puede presentarse al manipular la cinta conductiva con las manos descubiertas, el desprendimiento de su capa protectora y su acoplamiento a los caimanes se hizo usando pinzas plásticas. Definidos los parámetros actuales, se procede en la siguiente sección a especificarse el proceso para monitorear visualmente el comportamiento de las películas.

## 2.4 Caracterización morfológica

Como se mencionó, hay diversos métodos para realizar la caracterización morfológica. Con éstos se logró el seguimiento visual de la generación de la deformación para inicio de grietas (COS), algunos de estos poseen baja dificultad de implementación mientras que otros requieren de ambientes con mayores requisitos de control. Por ello, se seleccionaron los 2 métodos puestos en práctica: uno de ellos emplea un microscopio digital portátil que permite realizar mediciones durante la prueba (“in-situ”), este procedimiento es especificado en la sección 2.4.1; mientras que el otro, un microscopio de haz de luz que forma parte de un durómetro requiere de llevar las tricapas a un espacio de control, especificado en la sección 2.4.2.

### 2.4.1 Medición “in-situ”

Para efectuar este tipo de medición se requirió del sistema mostrado en la Figura 2.10 el cual consta de una cámara portátil (1) con amplio rango de acercamiento, un sistema de sujeción (2) que es adaptable al tipo de prueba mecánica llevada a cabo; también se contó con un sistema de registro, almacenamiento y manipulación de datos. El enfoque de la cámara se realizó previo al inicio de las pruebas y se ubicó en la sujeción procurando captar en todo momento el cuadrante inicial. Con una capacidad de 10 cuadros por segundo se garantizó que la inspección óptica contara con un rango aceptable de adquisición de datos en comparación con los demás métodos.

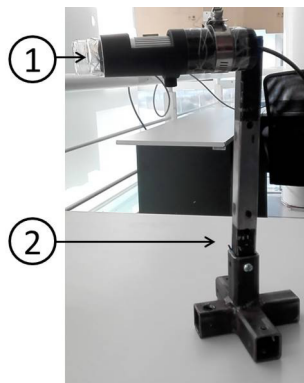


Figura 2.10 Microscopio portátil para medición “in-situ”.

### 2.4.2 Medición micrográfica

Las mediciones de este método emplearon el sistema óptico (1) y de posicionamiento (2) de la máquina para medición de microdureza de la marca SINOWON, que cuenta con amplificación de



hasta 400X permitiendo observar las grietas generadas en la película conductora y opto-eléctrica luego de que se han retirado las cargas pautadas, ver Figura 2.11. Adicionalmente a la visualización de las grietas, éstas pueden tasarse mediante su interfaz gráfica.

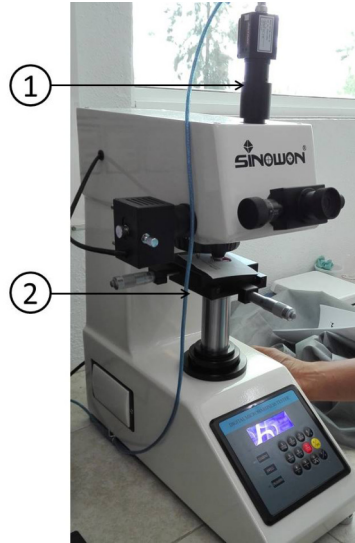


Figura 2.11 Durómetro SINOWON.

## 2.5 Prueba de tensión

El procedimiento de selección llevado a cabo para implementar las pruebas de tensión necesarias para caracterizar las tricapas es descrito a continuación.

### 2.5.1 Método

La primer prueba mecánica realizada toma como base la norma ASTM para láminas plásticas delgadas con espesores inferiores a 1 mm, ASTM D882 [55], con ella fue definida la distancia mínima entre las mordazas, la velocidad de avance del cabezal móvil y la cantidad de especímenes requeridos para el estudio. También especifica algunos procedimientos para garantizar la adecuada obtención de resultados, algunos de estos son la medición del ancho y el espesor de la muestra procurando tener una variación máxima de 1 % (0.025 mm) y 1 % (0.0025 mm), respectivamente. La velocidad de aplicación de carga, como fue propuesta por la norma, se calcula tomando como referencia las propiedades que desean hallarse, en este caso, el módulo de elasticidad a tensión. Para esta propiedad se proporciona la razón de deformación inicial a emplearse en la fórmula,  $A = B \cdot C$ , donde  $A$  es la velocidad de avance del cabezal mm/min,  $B$  es la distancia inicial entre mordazas mm y  $C$  la razón de deformación inicial mm/mm·min. Como resultado de este procedimiento, se establecieron los parámetros de ajuste listados en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Valores de trabajo para pruebas a tensión.

Propiedad	Valor	Unidad
Distancia entre mordazas	50.8	mm
Velocidad de aplicación de carga	5	mm/min
Cantidad de especímenes	5	unidades

Para sujetar las tricapas, la norma sugiere emplear mordazas con “grips” de goma de alta fricción y presión uniforme. Con esto se busca garantizar la integridad de la película delgada al no inducir cargas perpendiculares que ocasionen desgarre, manteniendo el esfuerzo axial y la reducción de área de sección transversal hacia el centro. Dada la ausencia de dichos aditamentos fue necesario compensar el ajuste suave y firme disponiendo de mordazas metálicas con superficie moleteada fina en una mordaza de apriete mecánico manual. Reconocidos los parámetros propuestos por la norma y los ajustes razonables que deben ser aplicados a ésta para operar bajo las condiciones de laboratorio poseídas, se procede a describir el proceso de desarrollo de prueba realizado.

## 2.5.2 Desarrollo de la prueba

La adquisición de datos se realizó empleando la máquina de ensayos universal INSTRON 8872 [61], la Figura 2.12 presenta la constitución de la maquina, la cual consta de un marco sólido (1) soportado sobre una plataforma de nivelación (2), que funge como guía de desplazamiento al sistema hidráulico encargado de movilizar al conjunto compuesto por la mordaza superior móvil (3) y la celda de carga de 25 kN (4); el sistema se comunica con la interfaz gráfica mediante la unidad de procesamiento de datos y control FastTrack 8800 (5), encargada de traducir las señales eléctricas de desplazamiento y las perturbaciones medidas por la celda ocasionadas por la fuerza inducida en las tricapas.

Para configurar los parámetros definidos por la norma, fue necesario crear un método fuente de operación en la interfaz gráfica Bluehill [62], software para edición de pruebas estáticas entregado por el distribuidor INSTRON junto con la máquina 8872. Dicho software está instalado en una computadora interconectada con la unidad FastTrack 8800, que junto con una consola de emulación permite manipular el sistema hidráulico y eléctrico de la máquina. La creación del método se ejecutó definiendo un nombre de archivo, tipo de prueba (tensión), parámetros de variación y medición (desplazamiento y carga respectivamente), velocidad de desplazamiento del cabezal móvil, duración de la prueba y presentación y exportación de los datos adquiridos.

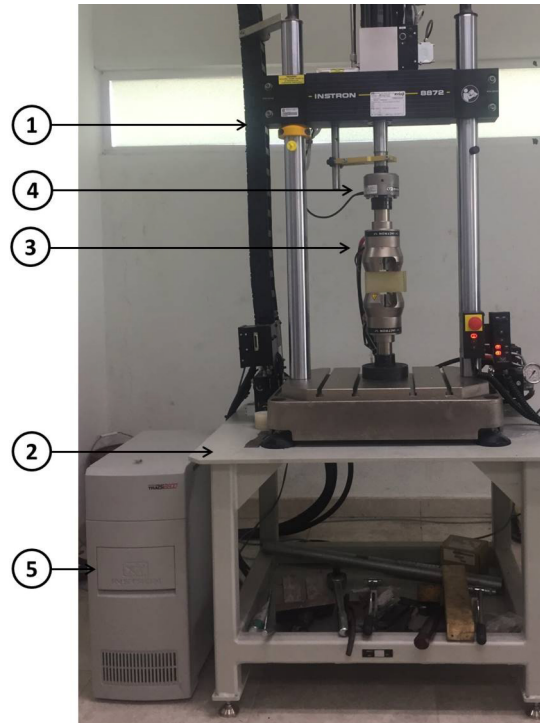


Figura 2.12 Máquina de ensayos universal INSTRON 8872.

Los especímenes tricapa se ubicaron dentro de las sujeciones trazando una marca superficial de referencia a 25.4 mm desde cada extremo de su longitud mayor y alineando cada una de ellas con la línea de inicio de moleteado fino de las mordazas. Con la ayuda de un nivel y una escuadra, se corroboró el paralelismo entre mordazas y se realizó el apriete manual de las mismas procurando mantener la separación entre sujeciones de 50.8 mm. El cableado (1) correspondiente a la conexión eléctrica se fijó a la mordaza móvil mediante un aditamento de soporte (2), visibles en la Figura 2.13.

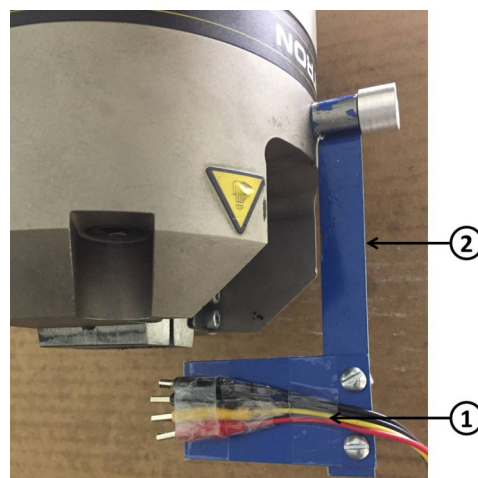


Figura 2.13 Montaje prueba a tensión.

## 2.6 Monitoreo “in-situ” del COS

El método presentado a continuación corresponde al seguimiento “in-situ” de la formación del COS. Como se especificó anteriormente en las pruebas de tensión y en los antecedentes de monitoreo de daño, este proceso consta de 4 intervalos de tiempo y requiere de nuevos parámetros de medición, los cuales se establecieron gracias a las pruebas de caracterización por tensión realizadas previamente. Conociendo el punto de fluencia, se establece el valor límite de la deformación que se aplicará a la muestra, se elige la velocidad de avance de la mordaza móvil y se delimitan los intervalos de tiempo para cada medición. Los valores finales son presentados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Valores de trabajo para monitoreo “in-situ”.

Propiedad	Valor	Unidad
Distancia inicial entre mordazas	50.8	mm
Deformación máxima	0.9499	mm
Velocidad de aplicación de carga	0.1	mm/min
Intervalo 1	10	s
Intervalo 2	570	s
Intervalo 3	60	s
Intervalo 4	10	s
Duración total de la prueba	650	s
Cantidad de especímenes	5	unidades

Con los registros de tiempo, deformación y resistencia eléctrica, se plantea encontrar las secciones en las cuales los datos adquiridos permiten definir, dentro de la zona elástica de la tricapa, el punto específico del COS. Para obtener un análisis más robusto se establece una tolerancia de aceptación de resultados del 10 % de la deformación máxima aplicada, dando un margen de registros en el cual se considera que las posibles grietas en la película aún no inician. Conociendo este valor de deformación y empleando conceptos de resistencia de materiales, se define el valor máximo de deflexión,  $\delta$ , que puede soportar la tricapa y a su vez la curvatura ocasionada por  $\delta$ . Los datos calculados en esta sección constituyen las bases de las pruebas de flexión que fueron realizadas y que son descritas a continuación.

## 2.7 Pruebas de flexión a 3 puntos

El procedimiento de selección llevado a cabo para implementar las pruebas de flexión a 3 puntos necesarias para caracterizar las tricapas consta de 4 ejes fundamentales, método, diseño de

la fijación mecánica, desarrollo de la prueba y montaje; cada eje se encarga de definir un aspecto primordial para el correcto desarrollo de las pruebas y es descrito a continuación.

### 2.7.1 Método

La segunda prueba mecánica realizada corresponde a flexión a 3 puntos, la cual se basó en la norma ASTM D790 [15]. Con ella se definió la distancia mínima entre los puntos de soporte, las dimensiones globales de la muestra, la velocidad de avance del punto aplicador de carga y la cantidad de especímenes requeridos. La norma se divide en dos procedimientos que permiten determinar propiedades específicas, llamados procedimiento A y procedimiento B. Cada uno se centra en la deformación a la cual falla la muestra, siendo el procedimiento A el adecuado para falla a pequeñas deflexiones y el B para grandes.

Para el procedimiento de flexión planteado, se conoce que las tricapas rectangulares sufrirán en una de sus superficies esfuerzos a tensión y en otra esfuerzos a compresión. Conociendo esto, se posiciona la superficie de capa activa hacia abajo, dicha ubicación garantizará que ésta experimente tensiones. También, al establecer esta orientación de las tricapas permitirá monitorear su comportamiento a medida que ellas se curven. Siguiendo el cálculo planteado por Ni et al. [63], se conocerá el valor del radio de curvatura ( $\rho$ ) que tomarán las tricapas flexionadas, mediante la relación entre  $L_0$  y  $\rho$  que muestra la ecuación (2.1).

$$\rho = \frac{L_0}{2\pi \sqrt{\frac{dL}{L_0} - \frac{\pi^2 h^2}{12L_0^2}}} \quad (2.1)$$

donde  $L_0$  representa a la longitud inicial de los especímenes,  $dL$  es la variación en la longitud tomada en cuenta y  $h$  representa al espesor total de la muestra.

La ecuación (2.1) se basa en la premisa de que la flexión no es uniforme, pues gracias a la experimentación se observa que la curvatura está realmente solo en el centro de la muestra, mientras que sus laterales se encuentran casi rectos. Lo planteado se aprecia más fácilmente en la Figura 2.14. Para acoplarse a un modelo curvo que asemeje la forma real de la sección longitudinal, se elige que éste sea sinusoidal, entonces, discretizaciones y conceptos geométricos básicos son empleados para llegar hasta la expresión descrita por la ecuación (2.1), la cual se expresa en función de las dimensiones generales de las tricapas.

### Flexión de cara externa

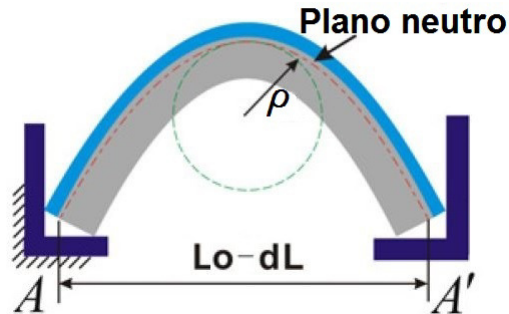


Figura 2.14 Curvatura  $1/\rho$  ocasionada por cargas a flexión [63].

Identificado el tipo de monitoreo a realizar se elige al procedimiento A de la norma ASTM D790 pues su baja razón de deformación permitirá determinar el radio de curvatura correspondiente a la deflexión máxima ( $\delta_{max}$ ) establecida por las pruebas de tensión anteriormente propuestas. Para determinar la velocidad de aplicación de carga de la punta central, la norma sugiere el uso de una fórmula, con la cual se obtiene una velocidad de 30 mm/min, sin embargo ésta es demasiado rápida para monitorear el comportamiento de las tricapas pues se conoce la susceptibilidad de las capas opto-eléctricas a presentar grietas. Expuestos los motivos, se elige una velocidad de avance de aplicación de carga inferior a la proporcionada por la norma. Como resultado de este procedimiento se establecieron los parámetros listados en la Tabla 2.4 a continuación:

Tabla 2.4 Valores de trabajo para pruebas de flexión a 3 puntos.

Propiedad	Valor	unidad
Velocidad de avance	3	mm/min
Distancia entre soportes	50.8	mm
Dimensiones de la muestra	101.6	mm×12.7 mm
Cantidad de especímenes	5	unidades

### 2.7.2 Diseño de la fijación mecánica

Para satisfacer las condiciones de aplicación de carga y soporte sugeridas por la norma, se procedió a diseñar una fijación para prueba de 3 puntos que cumpliera con las dimensiones para especímenes con espesores inferiores a 3.2 mm. Para ello las superficies de contacto de los soportes y la punta de aplicación de la carga se propone con una forma cilíndrica con redondeo de 3.2 mm y espesor de 6.4 mm. Dado que la separación entre soportes varía según el espesor de la muestra, estos se diseñaron ajustables, permitiendo su desplazamiento sobre un riel que mantiene su paralelismo.

Para evitar el desplazamiento de cada soporte sobre el riel, se combinaron los efectos de presión y fricción con un par de sistemas tornillo-tuerca-arandela sujetos a la mesa de trabajo, ver Figura 2.15. El material elegido para la fabricación de la fijación fue aluminio 6063 y su manufactura se llevo a cabo en las fresadoras CNC del Taller de Manufactura de la DICIS/UG. Para el aislamiento de las superficies de contacto, se empleó cinta adhesiva evitando así interferencias en la medición eléctrica. El diseño de este sistema de fijación permite su uso para múltiples dimensiones de especímenes.

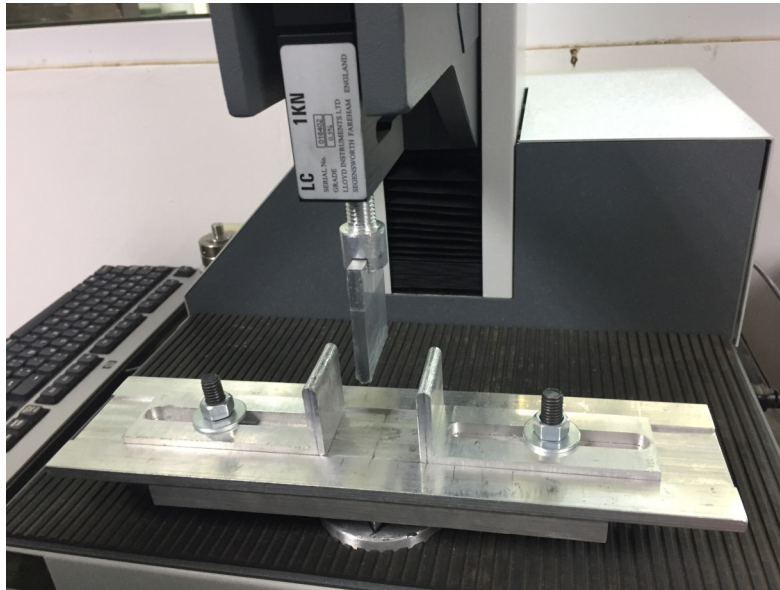


Figura 2.15 Fijación para prueba de 3 puntos.

### 2.7.3 Desarrollo de la prueba

La prueba se realizó empleando la máquina de ensayos universal Lloyd LF Plus<sup>®</sup> [64], ver Figura 2.16, constituida por una columna (1), que funge como guía de desplazamiento del sistema eléctrico encargado de movilizar al conjunto compuesto por el tornillo de fijación (2) y la celda de carga de 1 kN (3). El sistema se comunica con la interfaz gráfica mediante el cable de datos RS232 que transmite la señal de variación eléctrica percibida por la celda de carga al deformarse las tricapas. Los parámetros de trabajo seleccionados de la norma, fueron introducidos a la interfaz para edición de pruebas empleando el software NEXYGEN MT [65]. La creación de un lote de pruebas de categoría general se ejecutó definiendo el tipo de prueba (flexión a 3 puntos), el nombre del lote, las dimensiones de las tricapas a ensayar, la distancia entre soportes, la precarga aplicada, la velocidad de desplazamiento de la punta de aplicación de carga y la deflexión máxima de la prueba.



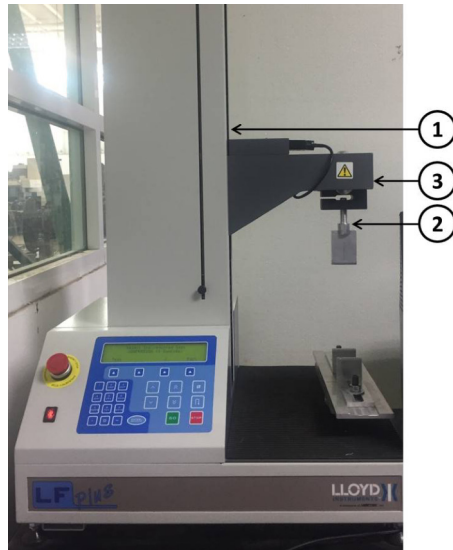


Figura 2.16 Máquina de ensayos universal Lloyd LF Plus®.

Como se describió inicialmente, el cuarto eje de desarrollo corresponde al procedimiento de montaje de los especímenes sobre la superficie de la sujeción diseñada, esto es descrito a continuación.

#### 2.7.4 Montaje

Los especímenes tricapa se ubicaron sobre el soporte manteniendo la distancia de fijación y se alinearon con una marca de referencia trazada al centro de la superficie de contacto. Con la ayuda de una escuadra, se establecieron las distancias entre soportes sobre el riel y, cuidadosamente, se realizó el ajuste del sistema de sujeción. El cableado correspondiente a la conexión eléctrica (1) se ubicó perpendicular al riel mediante un aditamento de apoyo (2), ver Figura 2.17.

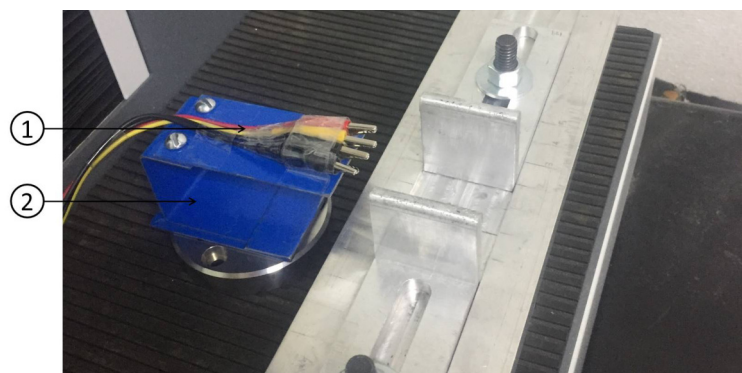


Figura 2.17 Montaje prueba de flexión a 3 puntos.



## Capítulo 3

# Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de cada una de las metodologías planteadas en el Capítulo 2, permitiendo con ellos identificar las variaciones y principales factores de alteración en los procesos de obtención, realización de pruebas y mediciones de las tricapas. En los resultados de las pruebas de tensión se establece un criterio de aceptación de 10 % adicional al COS y tomándolo como base se determina la deformación máxima que puede soportar una tricapa. Adicionalmente a la deformación límite, se obtiene la deflexión máxima soportada íntegramente por la tricapa y el radio de curvatura que la representaba, verificándose también que este posibilite la conducción eléctrica y ratificando si la configuración de la tricapa es o no apta para continuar el proceso de electrónica flexible.

### 3.1 Preparación de las tricapas

Previo a su recubrimiento con la capa activa P3HT-PCBM, el ancho de las láminas de sustrato flexible ITO/PET fue medido dimensionalmente en cuatro puntos equidistantes al centro de la lámina, dicha medición permitió llevar a cabo la selección correspondiente al máximo de 2 % de variación. La Tabla 3.1 lista las mediciones de ancho para 5 láminas de ITO/PET y presenta la variación correspondiente a láminas sobredimensionadas (+) o subdimensionadas (-) respecto al estándar (25.4 mm), adicionalmente, se presenta una señalización por colores para clasificación. Una muestra sin coloración indica que las dimensiones se encuentran dentro del rango aceptable para ser recubierta; una muestra con coloración verde posee porcentajes de variación superiores al rango, por tanto su ancho puede ser corregido; y finalmente, una muestra con coloración roja, exhibe porcentajes de variación inferiores al aceptable y es rechazada.

Tabla 3.1 Registro de anchos para la bicapa ITO/PET.

Muestra	Toma de ancho (mm)				Variación (%)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	25.70	25.52	25.74	25.41	-0.512	0.472	1.339	0.039
2	24.98	24.77	25.12	25.44	-1.654	-2.480	-1.102	0.157
3	25.28	25.25	25.16	25.18	-0.472	-0.591	-0.945	-0.866
4	25.25	25.31	25.33	25.29	-0.591	-0.354	-0.276	-0.433
5	25.82	25.80	25.83	25.91	1.654	1.575	1.693	2.008

Conocidas las bicapas ITO/PET sin recubrir con dimensiones adecuadas, se procedió a realizar su limpieza, el pesaje de los reactivos y la posterior aplicación de la capas P3HT-PCBM mediante “spin-coating”. La herramienta “spin-coater” se ubica dentro de una campana de extracción y su eje se fija a la sujeción de teflón, posterior a esto, se nivela la superficie de la sujeción para garantizar una distribución homogénea de la solución depositada sobre la muestra. Posterior a la deposición, el solvente es evaporado y la muestra final es almacenada en sobres transparentes. La Figura 3.1 muestra las etapas de la preparación de las tricapas ((P3HT-PCBM)/ITO/PET) mencionada.

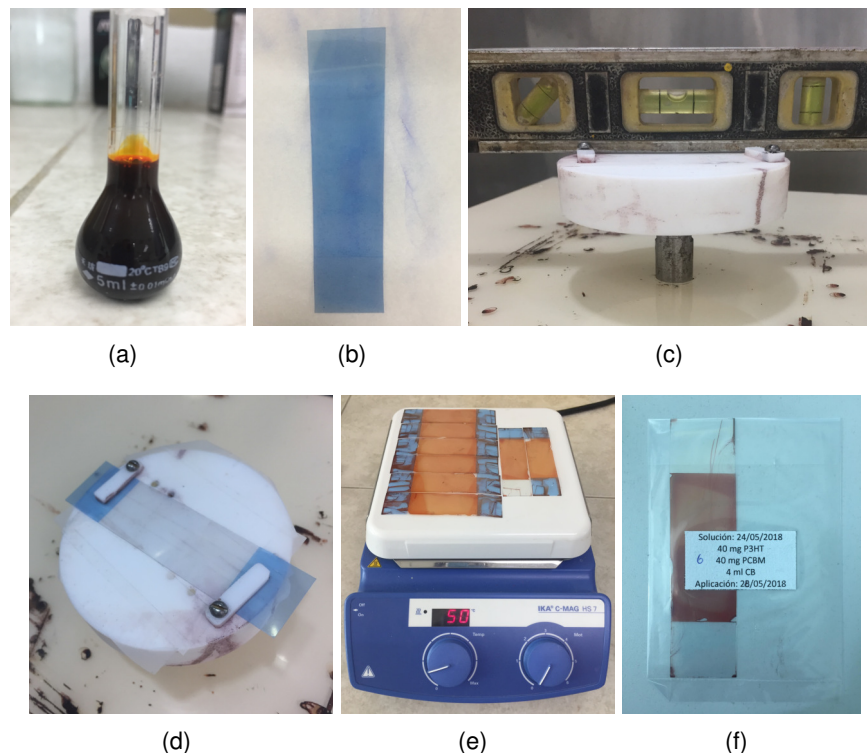


Figura 3.1 Preparación de especímenes: (a) Solución, (b) Limpieza de superficies, (c) Nivelación de la superficie, (d) Sujeción de la muestra, (e) Evaporación térmica del solvente y (f) Almacenamiento.

Finalizada la manufactura de las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET, se tasó el espesor final de la película polimérica P3HT-PCBM. Para ello, fue necesario seleccionar en cada recubrimiento medido,

al menos una zona en la cual la película tuviera una discontinuidad, es decir, una zona con un escalón evidente entre el sustrato y el recubrimiento. La medición se realizó empleando el microscopio tridimensional Contour GT-K de la marca BRUKER [66] (perfilómetro), el cual, por diferencia de fases de un haz de luz, adquiere de forma óptica la variación de alturas entre un escalón de la muestra, mediante el software Vision64 [67]. El resultado obtenido tras la medición constó de una matriz de puntos, la cual fue cambiada de formato mediante el software libre para análisis de gráficos Gwyddion [68]. Culminado el procesamiento de la imagen se obtienen varias mediciones de espesor para cada muestra.

Para obtener la variación de espesores se estableció como primer paso la región correspondiente a la superficie del sustrato pues ésta daría el nivel de referencia; seguido a ello se trazaron 3 rectas perpendiculares al escalón asegurándose de que ellas mantuvieran espaciamientos y longitudes iguales. Lo mencionado se presenta en la Figura 3.2:

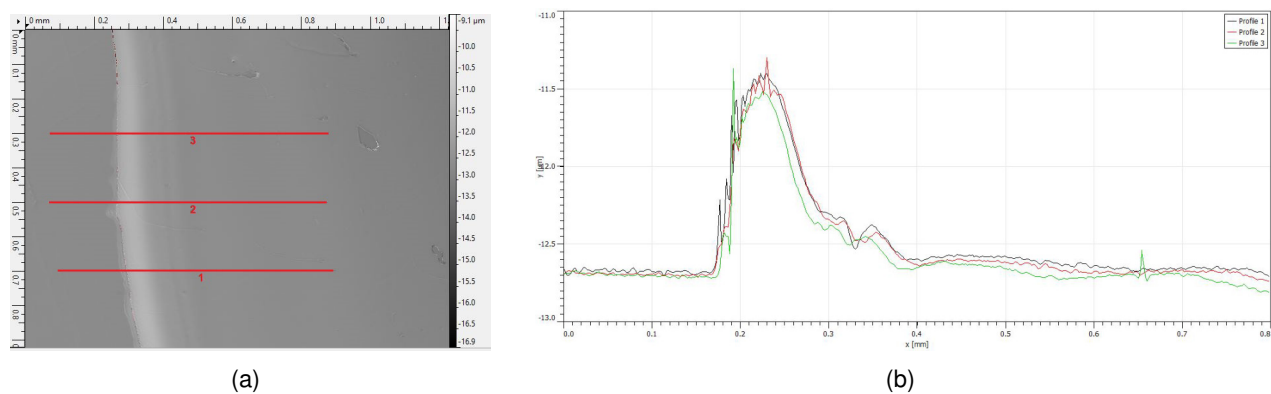


Figura 3.2 Análisis de espesor: (a) Trazo de la longitud del perfil y (b) Perfil de espesores.

donde la parte (a) muestra las 3 rectas trazadas entre las regiones de sustrato y recubrimiento realizadas para el análisis de cada tricapa, y la parte (b) el perfil de espesores de dichas rectas, es decir, cada una de las curvas generadas por el software para medir las alturas correspondientes de cada recta. En el eje Y ( $\mu\text{m}$ ) se muestran las alturas o espesores, y en el eje X (mm), la longitud de la recta trazada. La totalidad de las curvas puede dividirse en tres secciones bien definidas, la sección horizontal izquierda, que representa a la superficie del sustrato; la sección intermedia o salto de espesor; y la sección horizontal derecha, quien representa a la superficie del recubrimiento. Definiendo como nivel de referencia a la sección izquierda, se realiza una diferencia de alturas superficiales y con ella se obtiene el espesor del recubrimiento (capa activa). Los espesores calculados son listados en la Tabla 3.2, esta incluye valores promedio y desviaciones estándar calculadas para algunos de

los especímenes estudiados.

Tabla 3.2 Registro de espesores.

Muestra	Toma de espesor ( $\mu\text{m}$ )			Promedio
	1	2	3	
1	0.299	0.273	0.261	$0.278 \pm 0.016$
2	0.280	0.260	0.236	$0.259 \pm 0.018$
3	0.418	0.399	0.394	$0.404 \pm 0.010$
4	0.186	0.222	0.237	$0.215 \pm 0.021$
5	0.277	0.216	0.240	$0.214 \pm 0.023$
6	0.257	0.221	0.176	$0.218 \pm 0.033$

La Figura 3.3 muestra la distribución de espesores de la capa activa de cada muestra. En esta figura se observa que la línea central corresponde al promedio de las 15 mediciones realizadas (3 mediciones  $\times$  5 especímenes); las líneas superior e inferior, a los límites máximo y mínimo, producto de la suma o resta de la desviación estándar al promedio global y la línea con puntos a cada una de las 15 mediciones. Como resultado del proceso se establece un espesor global para las películas de  $0.2366 \pm 0.021 \mu\text{m}$ . Con este valor se alimentaron los procesos de cálculo para resistividad superficial del material.

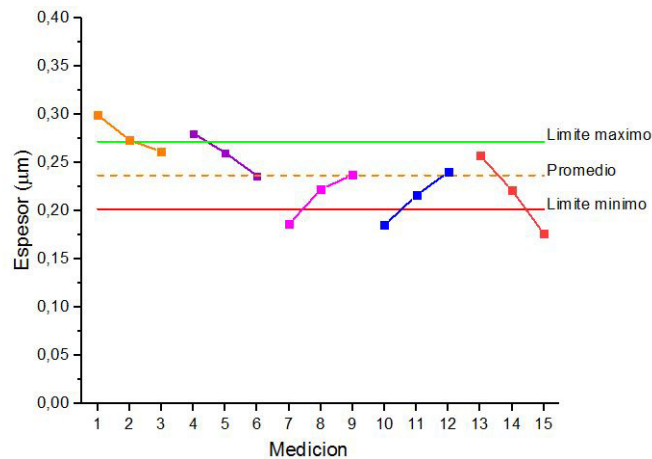


Figura 3.3 Distribución de los espesores de la capa activa de las tricapas.

## 3.2 Pruebas mecánicas

Como se presentó en el Capítulo 2, las pruebas mecánicas se realizaron siguiendo el ordenamiento de las tablas 2.2 y 2.3 en el caso de pruebas a tensión. Con ellas se obtuvieron propiedades como el módulo de elasticidad y el punto de fluencia, la variación de la resistencia eléctrica y la variación de la resistividad debidas a las deformaciones inducidas, además de la identificación del

COS. Finalizados estos procedimientos, se definieron algunos parámetros iniciales de las pruebas de flexión, que no podían ser establecidos de forma teórica; la unión de ellos y la Tabla 2.4 permitió obtener la variación de la resistencia eléctrica y la variación de la resistividad, debida a la deflexión y la curvatura que se alcanzaría sin presentarse daños ocasionados por grietas en las capas conductora y activa (registros de monitoreo visual también son incluidos). Adicionalmente, se presenta una medición previa a las pruebas de tensión y flexión, enfocada en la bicapa conductor-sustrato transparente flexible. El montaje para las pruebas a la bicapa y las pruebas a la tricapa se observan en la Figura 3.4.

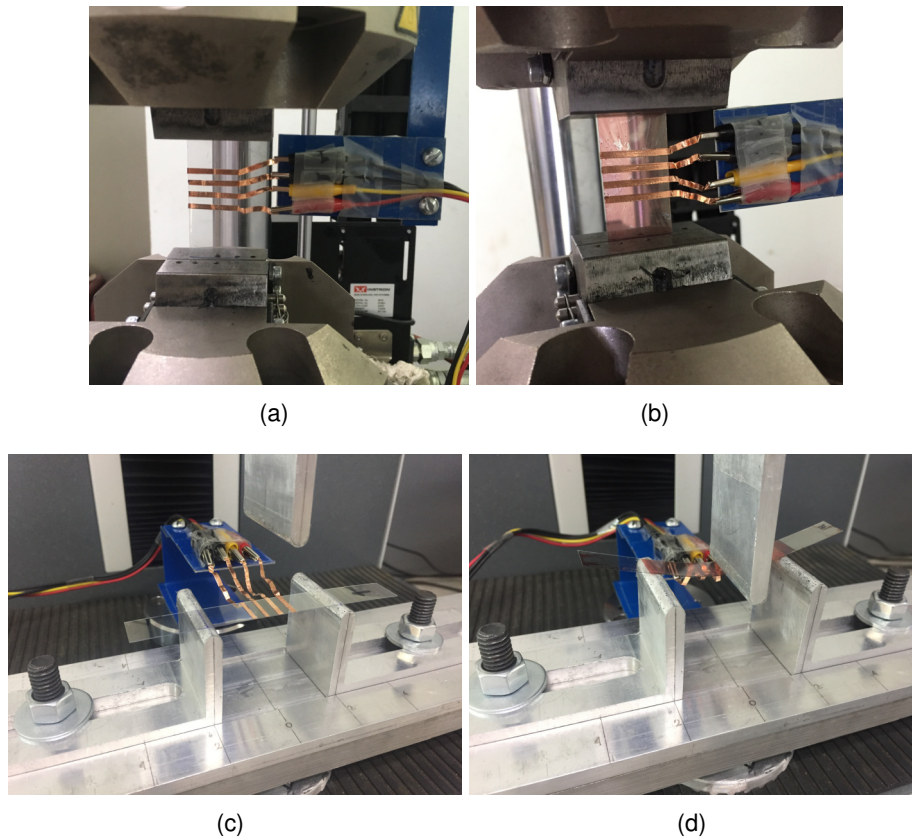


Figura 3.4 Montaje de las tricapas: (a) Tensión ITO/PET, (b) Tensión (P3HT-PCBM)/ITO/PET, (c) Flexión ITO/PET, (d) Flexión (P3HT-PCBM)/ITO/PET.

Con los montajes de las 4 pruebas (tensión bicapa y tricapa y flexión bicapa y tricapa), se presentan en el mismo orden los procedimientos y consideraciones tomadas en cuenta para su desarrollo.

### 3.2.1 Prueba de tensión de bicapa ITO/PET

Para crear una base de datos de la investigación, se realizaron pruebas de tensión a las bicapas rectangulares ITO/PET, las cuales se ajustaron según el montaje de la Figura 3.4 a. Dicho proceso

se llevó a cabo en dos etapas, la primera permitió observar hasta que deformación sería posible la obtención de datos; y la segunda arroja valores de propiedades mecánicas y una primera visión del comportamiento eléctrico.

### Primera etapa

Para el primer procedimiento es empleada una velocidad de carga de 10 mm/min, la cual difiere de la establecida por la norma [55] en un factor de 2; este incremento se realiza con el fin de minimizar el tiempo de la prueba. Realizado el procedimiento establecido y analizando los resultados, se observaron dos comportamientos ocasionados por la aproximación hecha en las mordazas de sujeción. El primero de los comportamientos hace referencia a un deslizamiento de la muestra y se presenta cuando la deformación alcanzada es de aproximadamente 39 % (punto **a** de la Figura 3.5a); seguido al deslizamiento se observa un desgarramiento de la muestra debido a la reducción del área de sujeción (punto **b** de la Figura 3.5a), dicho deslizamiento y desgarramiento continua hasta que se presenta la rotura total de la muestra a una deformación de 43 % (punto **c** de la Figura 3.5a); los comportamientos nombrados se aprecian físicamente en la muestra probada de la Figura 3.5b.

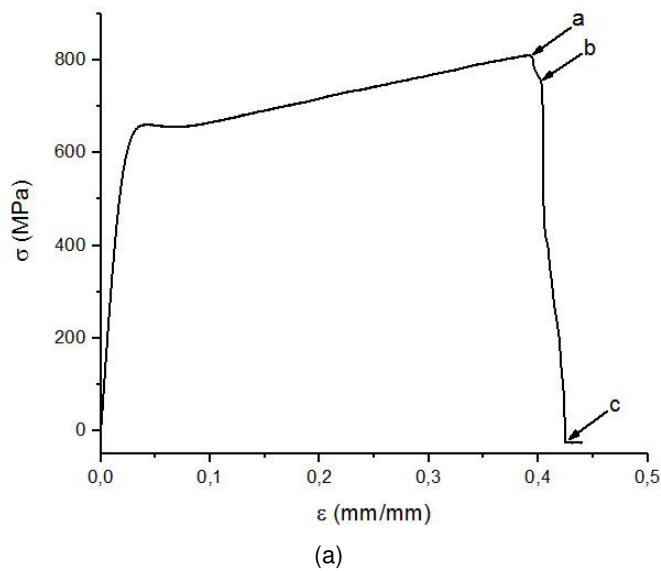


Figura 3.5 Prueba de rotura para bicapa: a) Curva  $\sigma$ - $\epsilon$ , b) Muestra fallada.

### Segunda etapa

Para la segunda etapa, se estableció una velocidad de aplicación de carga inferior a la especificada por la norma [55], en 2 mm/min. Aquí se midieron eléctricamente las bicapas empleando el



método de las 4 puntas y se realizó seguimiento visual antes y después de ser probadas. La variación propuesta en la velocidad permitió obtener resultados cercanos tanto de las propiedades de la curva esfuerzo-deformación de la bicapa, como de la variación de la señal eléctrica ocasionada por la deformación de la capa conductora ITO. Una breve descripción del montaje global se considera como: sistema de aplicación de carga (1) en conjunto con su interfaz gráfica (4), sistema de monitoreo óptico (2) en conjunto con su interfaz gráfica (3) y sistema de monitoreo eléctrico (5), ver Figura 3.6.



Figura 3.6 Organización de montajes para prueba de bicapa.

El análisis de los resultados obtenidos de la primera y segunda etapa son presentados en las secciones a continuación, estos permiten el análisis de las propiedades elásticas de los especímenes bicapa preliminares, reconociendo los límites de aplicación de carga que permiten desarrollar las pruebas posteriores con resultados favorables.

### Estudio de la curva $\sigma$ - $\epsilon$ en pruebas de tensión de bicapa

La Figura 3.7 muestra las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  del ensayo de tensión de la bicapa, donde cada una de las 5 curvas comprende a un ensayo; además una curva promedio que refleja la similitud en forma y comportamiento de las bicapas. Solo la bicapa 3 se presenta en la Figura 3.7 b para hacer una descripción detallada del comportamiento de las bicapas. Sobre ésta se representa un comportamiento bilineal, con una zona elástica, diferenciada por la línea 1, y una zona plástica, diferenciada por la línea 2. Cabe mencionar que no se puede observar un punto exacto de fluencia, sin embargo,

este se puede aproximar de la zona de aumento progresivo de la no linealidad, que inicia luego de la zona elástica y se desvía hasta alcanzar a la zona plástica. El reconocimiento de la bilinealidad permite definir al material como elasto- plástico con endurecimiento por deformación, dado que su resistencia continua incrementando, hasta alcanzar su rotura. En la Figura 3.7 c se aprecia la curva representativa de la “Muestra 3”.

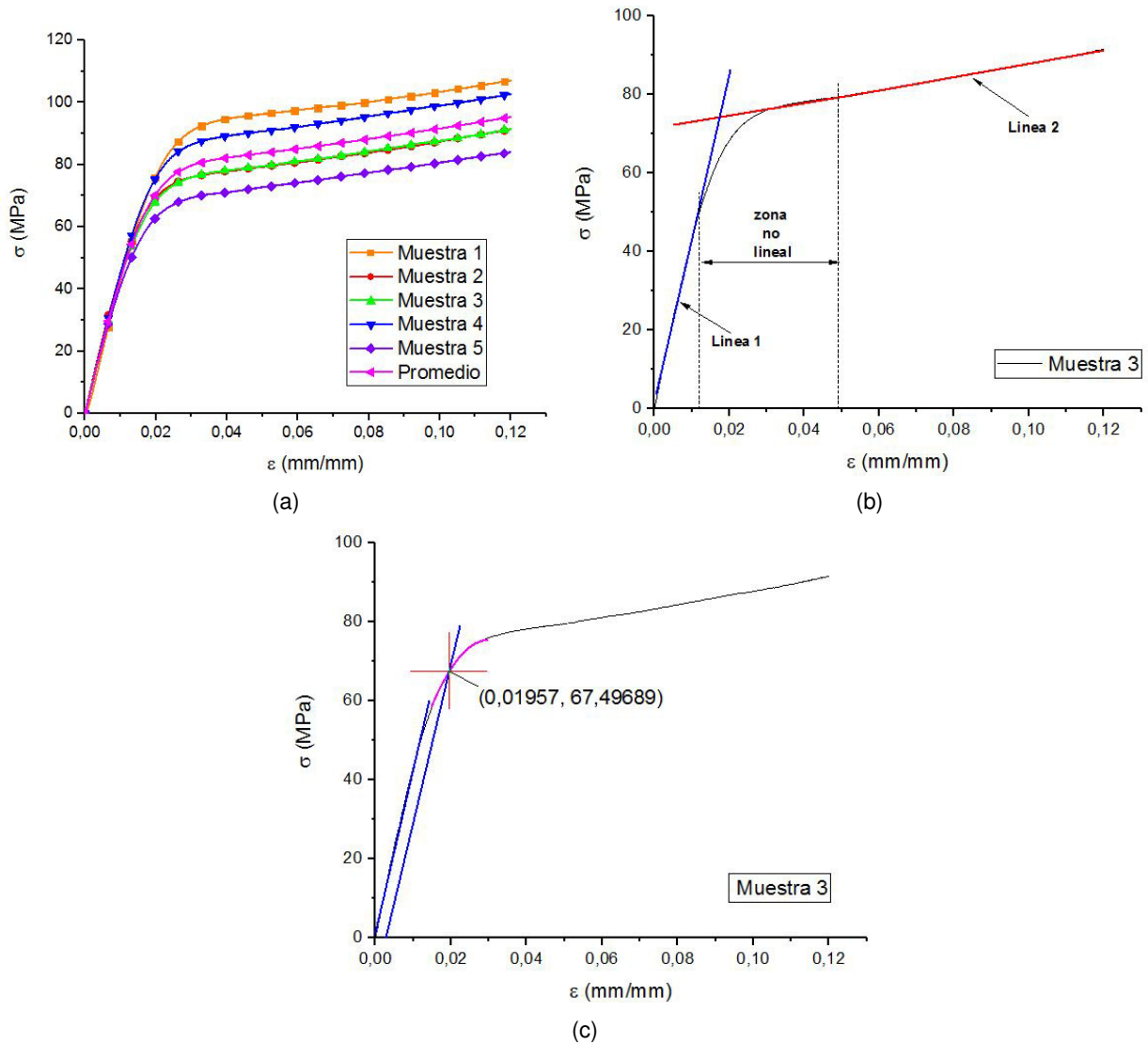


Figura 3.7 Curvas  $\sigma - \epsilon$  para bicapa ITO/PET: (a) Curvas  $\sigma - \epsilon$  para el lote de pruebas, (b) Comportamiento bilineal, (c) Fluencia para la bicapa “Muestra 3” por el método de límite convencional de fluencia.

Cada una de las pruebas de bicapa fue analizada individualmente para extraer el valor de esfuerzo y deformación correspondiente al punto de fluencia y obtener su módulo de elasticidad. Dichos análisis se realizaron empleando el criterio de límite convencional de fluencia con factor de 0.2%. Aunque el criterio de límite convencional de fluencia es comúnmente usado con metales, se justifica



su uso en la bicapa, pues se considera como el método más aceptable para catalogar materiales como dúctiles o frágiles [69]. Para ello se trazó una recta paralela a la pendiente de la zona elástica, misma que se ubica a una distancia de 0.002 mm/mm desde el origen y prolongada hasta que intersectara la curva  $\sigma - \epsilon$ . Al punto de intersección se le denomina como punto de fluencia y sus coordenadas (X,Y) corresponden a la deformación de fluencia,  $\epsilon_y$ , y al esfuerzo de fluencia,  $\sigma_y$ , respectivamente. Finalizado el análisis para cada una de las 5 bicapas, se recolectan los valores obtenidos y se tabulan para alimentar la base de datos.

Tabla 3.3 Registro de Módulos de elasticidad y Puntos de fluencia para bicapas ITO/PET.

Muestra	Módulo de elasticidad (GPa)	Deformación de fluencia (mm/mm)	Esfuerzo de fluencia (MPa)
1	4.32	0.0200	76.33
2	4.24	0.0164	63.35
3	4.13	0.0196	67.50
4	4.43	0.0179	71.16
5	3.88	0.0162	56.91

Con los valores tabulados se realiza un análisis estadístico, obteniendo así el promedio de cada magnitud y su respectiva desviación estándar para el cálculo de los límites. Los resultados para la bicapa ITO/PET presentan un módulo de Young de  $4.20 \pm 0.19$  GPa, un esfuerzo de fluencia de  $65.99 \pm 6.89$  MPa y una deformación unitaria de fluencia de  $0.0178 \pm 0.0014$  mm/mm.

### Seguimiento visual de la bicapa

La Figura 3.8 muestra las micrografías tomadas al inicio y final del ensayo de tensión. Se observa en los especímenes de bicapa 3 y 5, que ambas presentan una superficie uniforme, salvo por los puntos de imperfección propios de su composición y manufactura que son resaltados mediante los círculos de color rojo, incisos (a) y (c) de la Figura 3.8 respectivamente. También se observa que, al ser sometidas hasta una deformación total de 20 % ó 0.2 mm/mm, presentan una formación o patrón de grietas en la dirección perpendicular a la aplicación de la carga se asume que son ocasionadas por el incremento de la longitud inicial de las bicapas y del esfuerzo cortante en las capas externas, las Figuras 3.8b y d para las bicapas 3 y 5, respectivamente. Además de las grietas perpendiculares se forman grietas transversales (en la dirección de la carga) que unen a las perpendiculares, que pudieron formarse por la disminución del ancho. Dicha disminución crea ondulaciones microscópicas en la superficie que pueden aproximarse a micro- pandeos. La acumulación de efectos sobre las

bicapas crea lo que se llamará de este punto en adelante como el patrón cuadrícula.

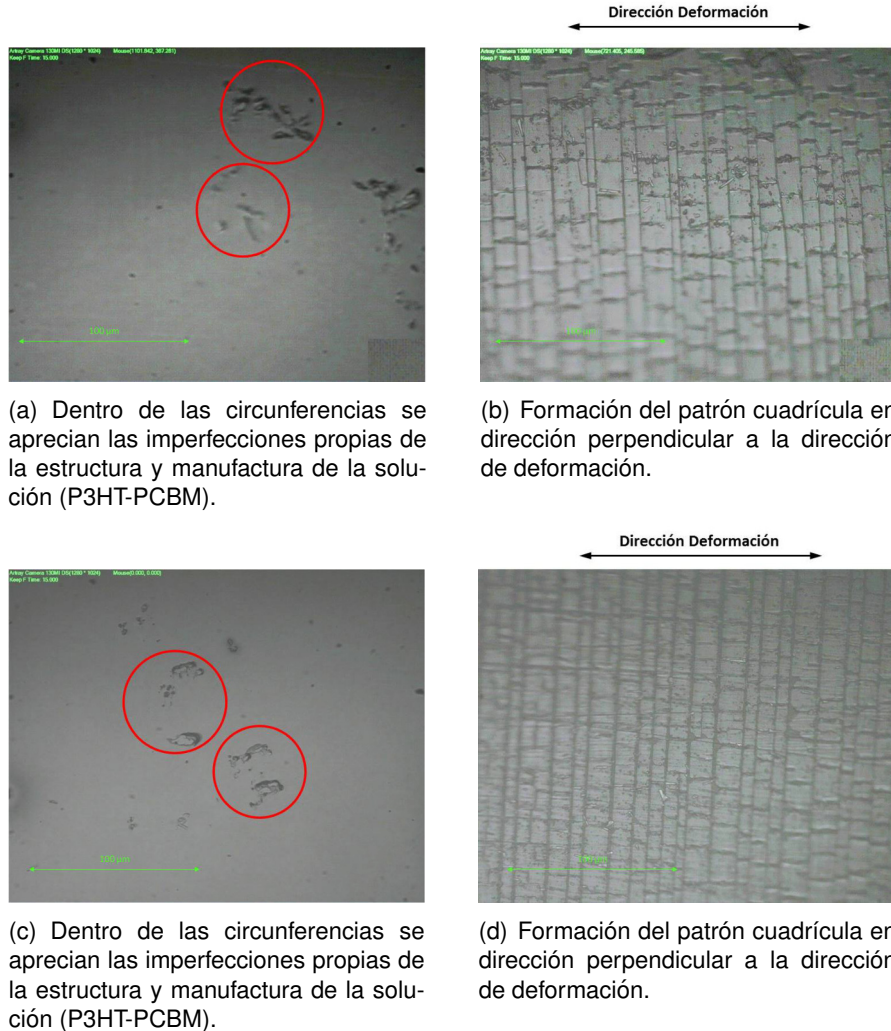


Figura 3.8 Mediciones micrográficas preliminares: (a) Muestra 3 sin ensayar, (b) Muestra 3 ensayada, (c) Muestra 5 sin ensayar, (d) Muestra 5 ensayada.

### Estudio de la medición eléctrica en pruebas de bicapa

El registro de datos suministrado por la fuente de potencial es filtrado y organizado para calcular la razón entre la resistencia instantánea y la resistencia inicial ( $R/R_0$ ), así como la resistividad superficial a medida que avanza el tiempo del ensayo (Figura 3.9). En la Figura 3.9 a la resistencia se calcula empleando la ley de Ohm ( $R = V/I$ ) y en la Figura 3.9 b, la resistividad superficial se obtiene mediante el concepto bidimensional de la prueba de 4 puntas presentado y por la ecuación (3.1):

$$R = \frac{\pi \cdot t \cdot V}{I \cdot \ln(2)} \cdot F(L/S) \quad (3.1)$$

donde los términos requeridos son:  $t$ , espesor de la película;  $I$ , corriente aplicada;  $V$ , voltaje obtenido; y la función  $F(L/S)$  se considera como el factor de corrección para el espesor de la película, con  $S$  como distancia entre puntas y  $L$  como longitud de la muestra; este se encarga de realizar la aproximación correcta en caso tal de no cumplir la relación  $S \gg t$ , generalmente para casos de películas muy delgadas, este factor se asume como uno. Sin embargo, el método presenta una curva exponencial de factor corrector fácilmente identificable empleando el cociente de  $L/S$  [57], el cual otorga el valor de uno a los cocientes mayores o iguales a 30. Para el caso particular  $F(L/S) = F(25,4) = 0.99$ .

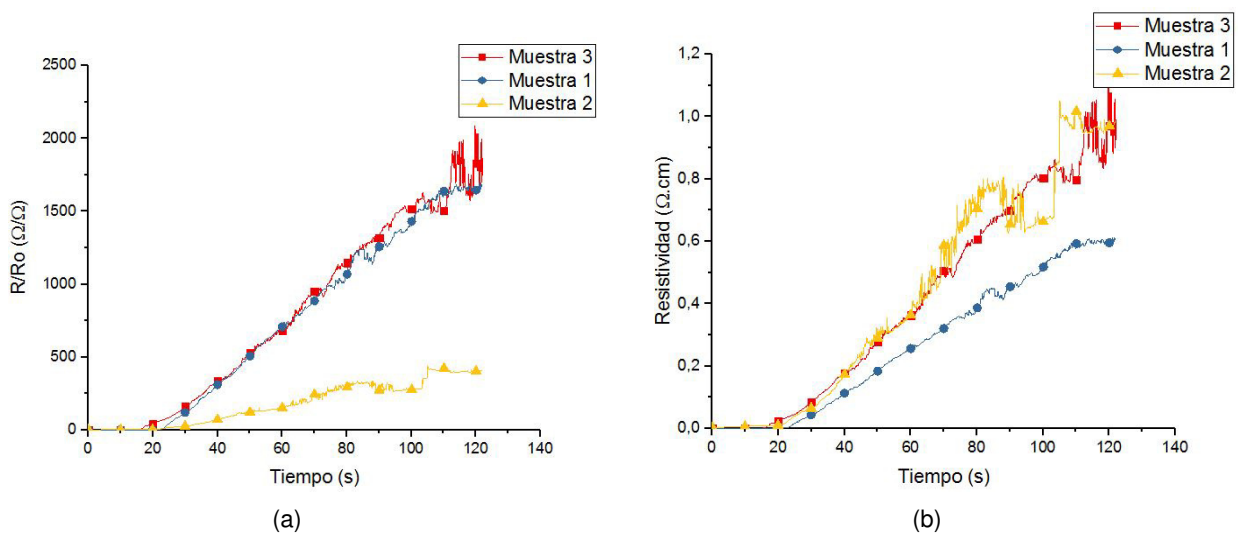


Figura 3.9 Curvas eléctricas de la medición preliminar: (a)  $R/R_o - t$ , (b) Resistividad -  $t$ .

### Unión de las curvas elástica y eléctrica

Incorporando en un único gráfico la variación eléctrica en el tiempo y la prueba de tensión de bicapa, se aprecian algunos de los puntos de interés nombrados en el Capítulo 2. La Figura 3.10, exhibe una visión del comportamiento eléctrico de la bicapa a medida que ésta se deforma.

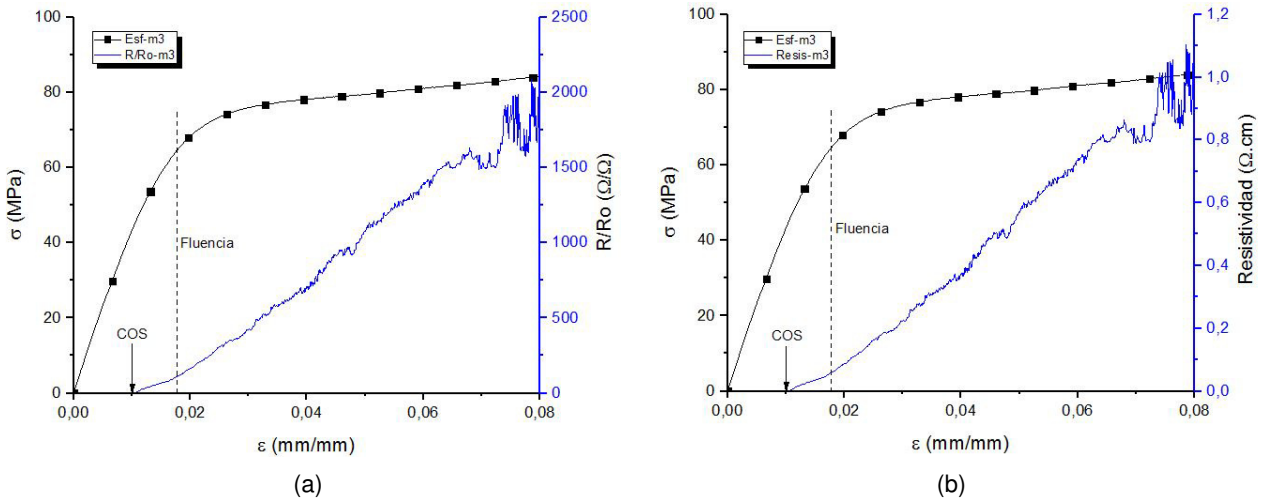


Figura 3.10 Curvas de Esfuerzo y cambio eléctrico - deformación en la medición preliminar: (a)  $\sigma$ ,  $R/R_o$  -  $\epsilon$ , (b)  $\sigma$ , Resistividad -  $\epsilon$ .

En las Figuras 3.10 a y b, la superposición del cambio eléctrico y la deformación permite definir aproximadamente el momento en el cual se presenta el inicio del COS alrededor de 0.0101 mm/mm de deformación unitaria, la cual se encuentra dentro de la zona no lineal delimitada y debajo del punto de fluencia calculado. Finalizadas las pruebas preliminares para caracterización y reconocimiento de las películas bicapa, son realizados los procedimientos para caracterización de las tricapas tal como se presenta en la sección a continuación.

### 3.2.2 Pruebas de tensión a la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET

Realizado el montaje final presentado en la Figura 3.4 b, se llevó a cabo el ensayo de las tricapas y se resguardaron los datos obtenidos tras su estiramiento (tiempo, desplazamiento, carga y voltaje). Finalizados los protocolos de operación y recopilados los datos de cada proceso, se procede a realizar el análisis de resultados.

#### Estudio de la curva $\sigma$ - $\epsilon$ en pruebas de tensión a la tricapa

La Figura 3.11 muestra las curvas  $\sigma$  -  $\epsilon$  de cada muestra de tricapa. Los datos obtenidos tras realizar la prueba de tensión fueron organizados y cuantificados para obtener el valor de módulo de elasticidad combinado para la tricapa, así como la deformación unitaria y esfuerzo ingenieril correspondiente a su punto de fluencia. Las propiedades mencionadas se calculan empleando las curvas

$\sigma - \varepsilon$  de los especímenes ensayados, donde cada curva representa el comportamiento individual de cada una de las tricapas.

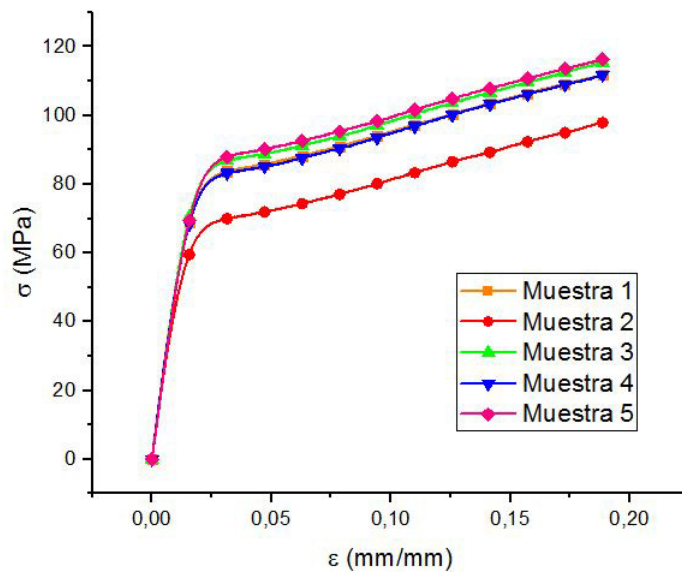


Figura 3.11 Curvas elásticas de medición a tricapa.

Al compararse los esfuerzos experimentados por los especímenes bicapa (véase Figura 3.7) con los presentados en la Figura 3.11 se aprecia una normalización de los esfuerzos para el total de las tricapas ensayadas además de un pequeño incremento en su magnitud. Adicionalmente, son visibles las zonas elástica, no lineal y parte de la plástica. Tal como se explicó en la Figura 3.7, se aprecia una similitud entre cada ensayo que permite la aproximación bilineal de las curvas, por tanto, se asume que la tricapa posee un comportamiento elasto-plástico. En cada espécimen se aplicó un análisis similar al realizado en las bicapas ITO/PET, para aproximar el módulo de elasticidad y punto de fluencia. Los resultados están tabulados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Registro de módulos de elasticidad y puntos de fluencia para las tricapas P3HT-PCBM/ITO/PET.

Muestra	Módulo de elasticidad (GPa)	Deformación de fluencia (mm/mm)	Esfuerzo de fluencia (MPa)
1	4.67	0.02	74.0
2	4.60	0.01	55.7
3	4.95	0.02	71.9
4	4.98	0.02	67.7
5	4.94	0.02	71.2

Se determina para la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET, un módulo de Young de  $4.83 \pm 0.16$  GPa, un esfuerzo de fluencia de  $68.1 \pm 6.17$  MPa y una deformación unitaria de fluencia de  $0.0164 \pm$

0.0010 mm/mm. Observando los datos obtenidos se aprecia que la variación de estos respecto a las bicapas es pequeña.

### Prueba de hipótesis

Buscando validar el supuesto de que la adición de la capa activa a la bicapa representa un cambio considerable en las propiedades elásticas halladas. Se propone realizar una prueba de hipótesis para dos muestras independientes (muestra 1, bicapa; muestra 2, tricapa), que permita aceptar o rechazar la igualdad o mayoría de magnitud entre una y otra muestra en los parámetros: módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia y deformación unitaria de fluencia.

Conociendo que los tamaños de ambas muestras son pequeños, se empleará una distribución de tipo “t-student”. Dicha prueba tomará, como intervalo de confianza a 95 %; como tamaño de muestras a 5 especímenes; como media muestral a los promedios de cada lote de especímenes; y como varianza muestral a la desviación estándar del mismo lote. La primera hipótesis planteada propondrá como hipótesis nula se la igualdad de ambas muestras, y como hipótesis alternativa que las muestras sean diferentes, en caso tal de que la hipótesis nula sea rechazada, se propondrá una segunda hipótesis, aquí la hipótesis nula mantendrá la igualdad, mientras que la hipótesis alternativa propondrá que la muestra 2 posea mayores valores que la muestra 1. Para dicho planteamiento se presentan las ecuaciones a continuación; ecuación (3.2) para la hipótesis 1, y ecuación (3.3) para la hipótesis 2.

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \quad (3.2)$$

$$\text{criterio} : |t_0| > t_{\alpha/2, \nu}$$

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 : \mu_1 < \mu_2 \quad (3.3)$$

$$\text{criterio} : t_0 < -t_{\alpha, \nu}$$

Finalizados los cálculos, se presenta la Tabla 3.5, en ella se aprecian los factores de comparación que permitirán aceptar o rechazar las hipótesis nulas propuestas por las hipótesis 1 y 2.

Tabla 3.5 Registro de pruebas de hipótesis entre las muestras bicapa (ITO/PET) y tricapa (P3HT-PCBM/ITO/PET).

Propiedad	Muestra 1		Muestra 2		Hipótesis 1			Hipótesis 2		
	$\bar{y}$	S	$\bar{y}$	S	$\nu$	$t_{\alpha/2,\nu}$	$t_0$	$\nu$	$t_{\alpha,\nu}$	$t_0$
E (GPa)	4.2	0.19	4.83	0.16	8	0.706	-5.24	7.77	1.87	-13.74
$\sigma_y$ (MPa)	65.99	6.89	68.1	6.17	8	0.706	-0.48	7.90	1.86	-1.54
$\varepsilon_y$ (mm/mm)	0.0178	0.0014	0.0164	0.0010	8	0.706	1.58	7.24	1.89	3.2

Observando los valores calculados para ambos planteamientos, se puede decir que: para la hipótesis 1, la hipótesis nula es rechazada por las propiedades módulo de elasticidad y deformación unitaria de fluencia, sin embargo, para el esfuerzo de fluencia es aceptada. Para la hipótesis 2, la hipótesis nula es rechazada por el módulo de elasticidad, mientras que es aceptada por el esfuerzo y la deformación unitaria de fluencia.

### Estudio de la medición eléctrica

Los datos suministrados por la fuente de potencial fueron filtrados para emplear únicamente los valores de tiempo correspondientes a la prueba mecánica de tensión. Dichos datos fueron organizados para calcular la variación de la resistencia eléctrica ( $R/R_0$ ) respecto a la deformación unitaria y, seguido a ello, el cambio de la resistividad superficial respecto a la deformación unitaria, ver Figura 3.12. El cálculo de la resistencia se realizó empleando la ecuación (3.1).

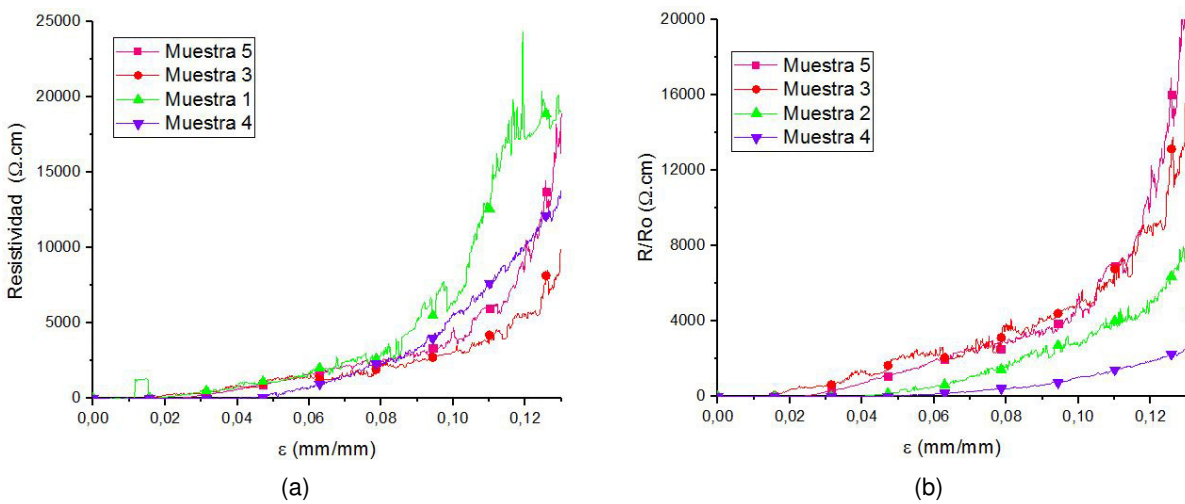


Figura 3.12 Obtención de propiedades eléctricas: a) Curvas  $R/R_0 - \varepsilon$ , b) Curvas Resistividad -  $\varepsilon$ .



### Unión de las curvas de elásticas y eléctricas

La Figura 3.13 superpone las curvas elástica y eléctrica de un espécimen epresetativo de tricapa del lote de prueba empleado. En esta figura se identificó el punto específico de deformación unitaria en el cual se presentó el cambio de la resistencia y la resistividad en el tiempo de la prueba. Se aprecia como, al superar la deformación unitaria de 0.0115 mm/mm, se presenta el COS, el cual se ubica en un punto dentro de la zona no lineal (línea 1) y por debajo de la fluencia calculada.

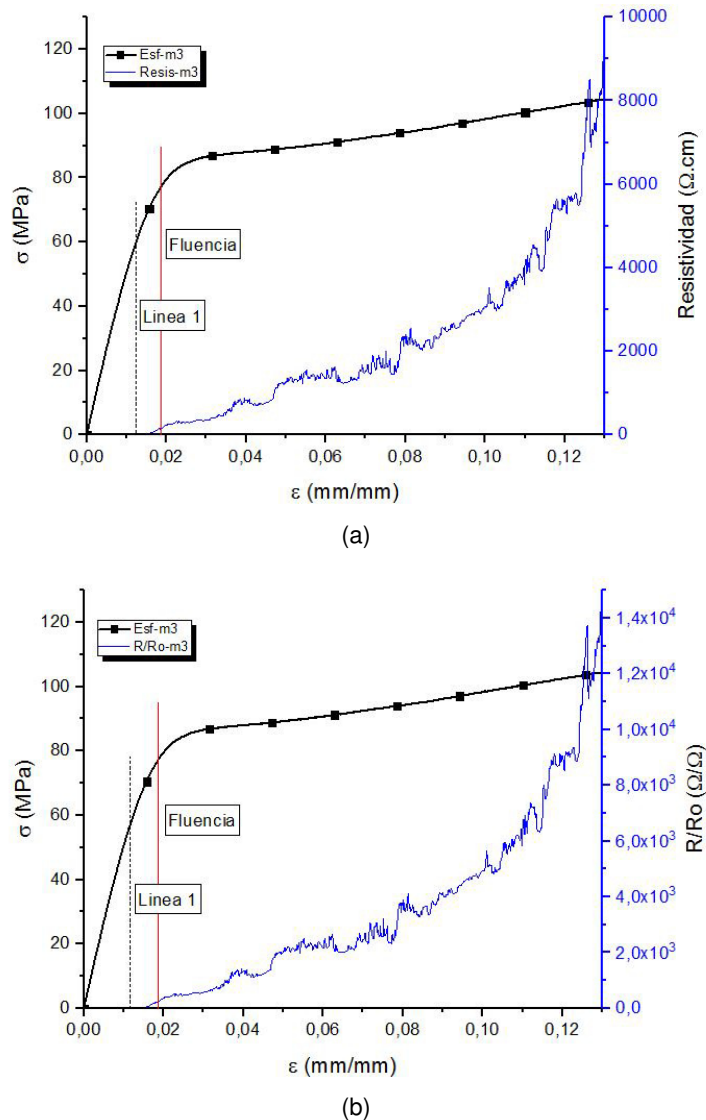


Figura 3.13 Superposición de curvas elásticas y eléctricas: (a) Esfuerzo y Resistividad - Deformación unitaria, (b) Esfuerzo y  $R/R_o$  - Deformación unitaria.

Como fue planteado inicialmente en conjunto con el análisis elástico y eléctrico de las películas estas serian monitoreadas visualmente, para ello se empleó una cámara portátil cuyos resultados son presentados en la sección a continuación.



### 3.2.3 Monitoreo “in-situ”

En paralelo a los seguimientos elásticos y eléctricos se realizó un video con una resolución de 10 FPS (cuadros por segundo), en el cual se apreciaba el movimiento de deformación de las tricapas. La realización de esta grabación permite soportar algunas de las aproximaciones tomadas a medida que comportamientos no esperados se observaban en las pruebas realizadas. Finalizados los protocolos de operación y la recopilación de datos de proceso, los videos son observados para identificar en ellos etapas decisivas en el inicio de la formación de grietas (COS).

### Unión de las curvas de $\sigma - \varepsilon$ y eléctricas

El análisis realizado en las pruebas de tensión a la tricapa presentó un punto de deformación unitaria tentativo para el COS. Sin embargo, aún no se podía definir a éste como el exacto para el fallo de las tricapas, por tanto este monitoreo se enfocó en la obtención de datos con la menor presencia de ruido o alteraciones de la medición posibles; lo mencionado se garantizó con la reducción de la razón de deformación a la cual es sometida la tricapa (de 5 mm/min a 0.1 mm/min) y con el cronometraje de los intervalos de tiempo establecidos en la Tabla 2.3 (10 s, 570 s, 60 s y 10 s). La velocidad de aplicación de carga se mantuvo constante durante el tiempo de prueba establecido, es decir, hasta que cada tricapa alcanzó su deformación unitaria de fluencia ( $0.0164 \pm 0.0010$  mm/mm ó 1.6%). Los intervalos de tiempo finales para cada procedimiento son delimitados para observar los efectos de cada uno y presentados mediante la curva de una espécimen de tricapa representativo (Figura 3.14), donde se exhibe la variación de la medición eléctrica para los 4 intervalos de tiempo tomados.

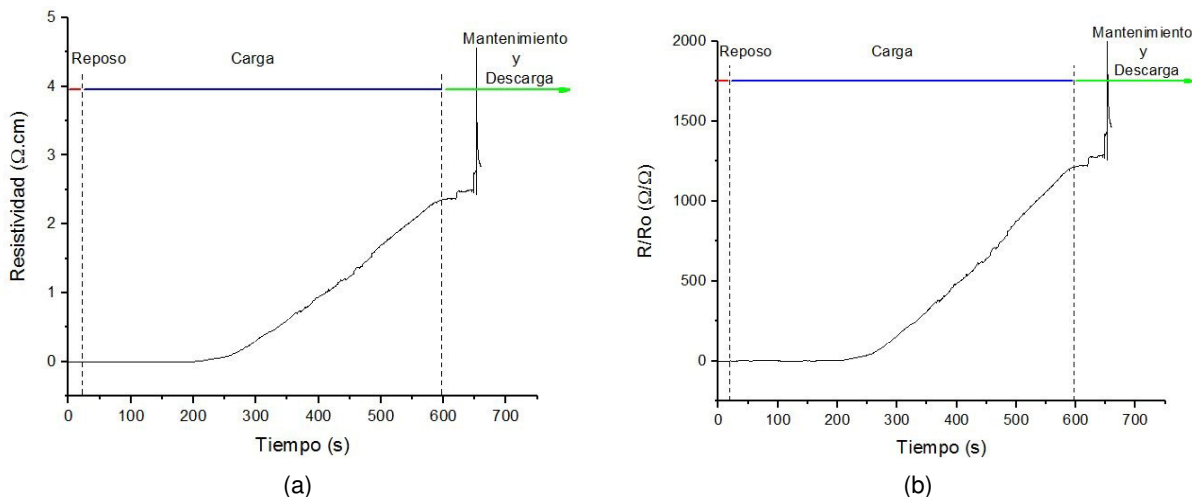


Figura 3.14 Intervalos de tiempo en la medición eléctrica: (a) Resistividad - t, (b) R/Ro - t.

Una ampliación de los intervalos de tiempo presentados en la Figura 3.14 b se presenta en la Figura 3.15. Aquí la Figura 3.15 a corresponde al primer intervalo de tiempo, es decir, a los 10 segundos de reposo, estos permiten comprobar que efectivamente la película no presenta oscilaciones eléctricas en un estado libre de cargas. La Figura 3.15 b corresponde al segundo intervalo propuesto, aquí las tricapas ensayadas son sometidas a la acción de una carga que produce deformaciones en ellas. Finalmente, la Figura 3.15 c presenta un intervalo que difiere del tercero planteado, pues este une el intervalo de mantenimiento de carga y el de descarga, dicho esto, se aprecia el momento en el cual se descarga la tricapa, pues en ese instante la variación eléctrica presenta un salto drástico.

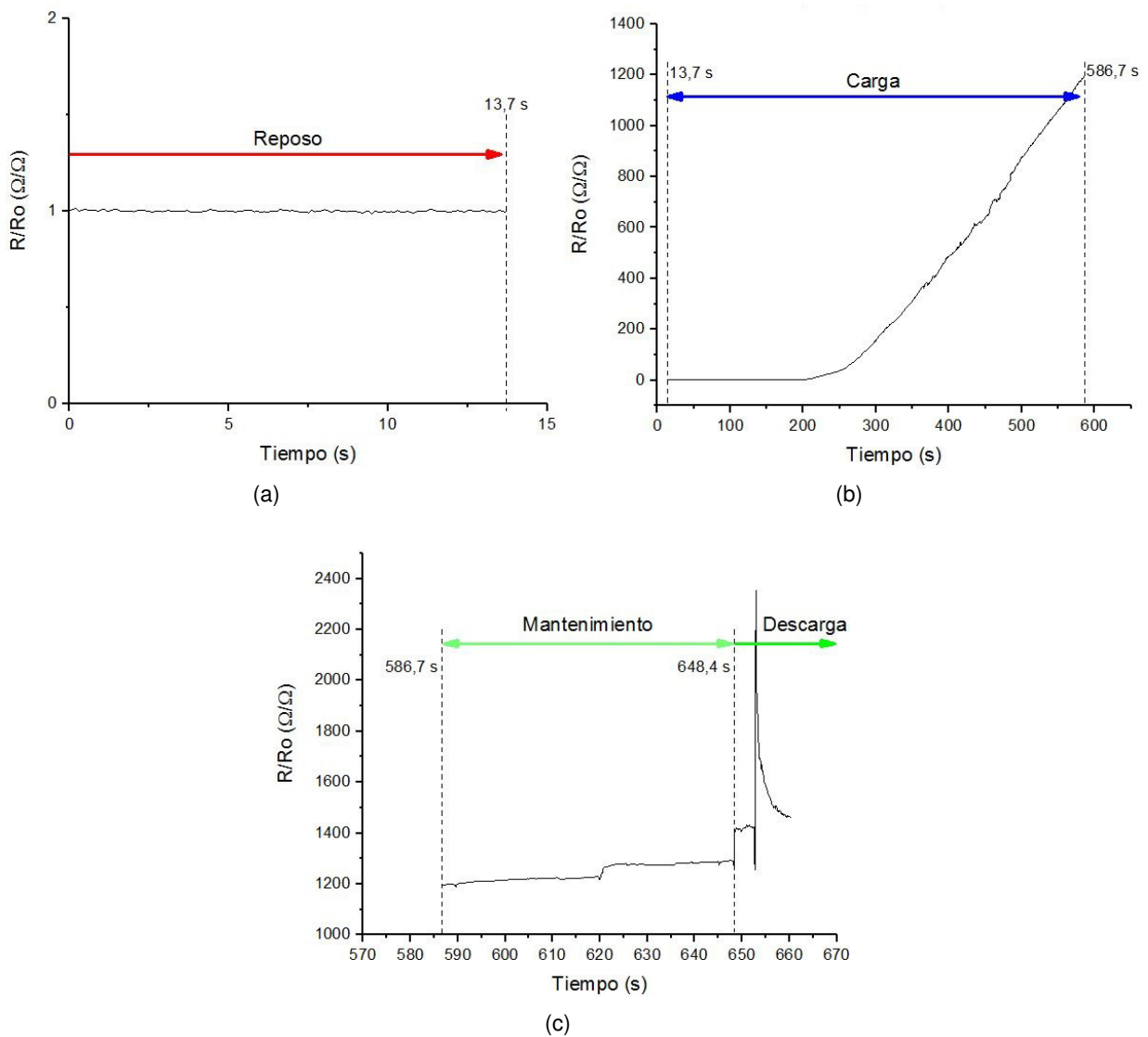


Figura 3.15 Ampliación de los intervalos de tiempo para el cambio en la resistencia: (a) Reposo, (b) Carga, (c) Mantenimiento y descarga.

Los datos de la Figura 3.15 b son comparados con los datos de tensión recopilados. Entonces

el inicio de la prueba se da en el instante correspondiente a 13.7 s y el final a 589.3 s, cuando la separación entre mordazas es de 51.75 mm. El tiempo transcurrido hasta este punto se excede del establecido en 9.3 s, de ahí la necesidad del uso de cronómetro. Regresando a la superposición de las curvas, el cambio en la resistencia respecto al tiempo es sincronizado con su intervalo equivalente en la curva de esfuerzo respecto a la deformación unitaria. La incorporación de ambos aspectos en un único gráfico se presenta en la Figura 3.16, donde se resalta la aparición del COS para el espécimen de tricapa representativo del lote de prueba. Una vista rápida de las curvas permite observar que el comportamiento de la muestra es similar a lo reportado en [12, 53, 63], puesto que el cambio eléctrico permanece estable hasta que alcanza la deformación de inicio de grieta y se presenta el incremento abrupto del registro.

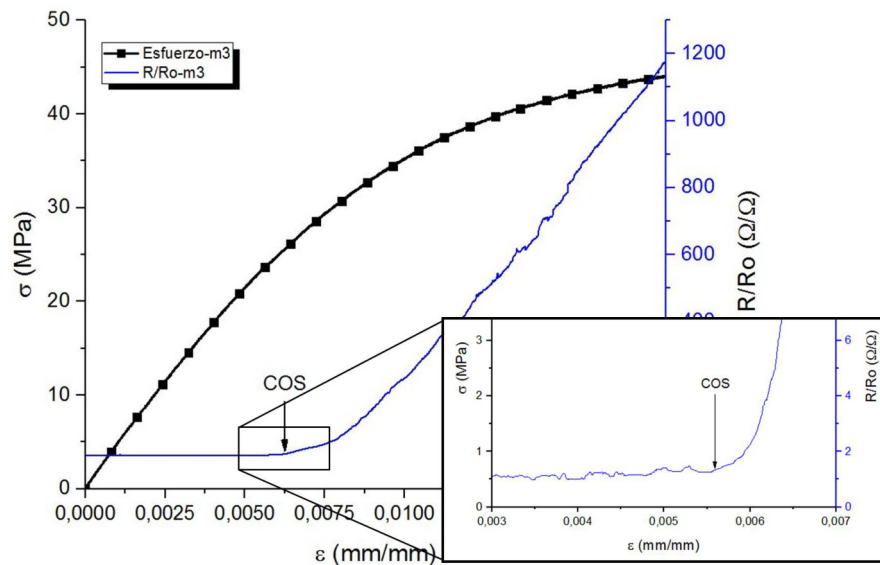


Figura 3.16 Curva  $\sigma - \varepsilon$  y  $R/R_o - \varepsilon$  para un espécimen de tricapa representativo.

En la parte derecha de la Figura 3.16 se aprecia una ampliación de la zona de interés. En ella se identifica el punto exacto de aparición del COS, resaltándose que el comportamiento en el cambio eléctrico no es completamente estable, pues se presentan oscilaciones dentro de un rango de medición, por ello, se ha ponderado el comportamiento y se ha establecido un promedio de la oscilación. Con el fin de estipular el valor sobre el cual se tomó el criterio de aceptación del 10%, se presenta la Figura 3.17, en la cual la línea continua representa el promedio de mediciones y la línea punteada corresponde al valor del criterio de aceptación. Planteado lo anterior, se obtiene para un lote de 5 especímenes de tricapas que, a una deformación unitaria de  $0.00687 \pm 0.001$  mm/mm la formación del COS ya se ha iniciado, y por tanto, la tricapa ya no puede seguir manteniendo su conductividad, pues

las microgrietas formadas lo impiden; es en este momento en el que se excede el límite aceptable en el cambio eléctrico estable ( $1.03572 \pm 0.18835 \Omega/\Omega$ ) y se da el cambio abrupto en la medición.

Identificada la deformación límite, se calculó la máxima deflexión ( $\delta_{max}$ ) que ocasionaría la deformación unitaria correspondiente al valor de COS, para ello se tomó como base la ecuación de máxima deflexión para pequeñas deformaciones y la ecuación de Hooke, pues, al combinar ambas ecuaciones, se lograba eliminar la fuerza desconocida y calcular la deflexión en términos de las variables conocidas. Como parámetros adicionales, se requirió también de, las dimensiones del soporte y de las tricapas. Finalizados los cálculos se concluye que las tricapas deben ser deformadas hasta alcanzar una  $\delta_{max}$  de 15 mm bajo la disposición de flexión a 3 puntos.

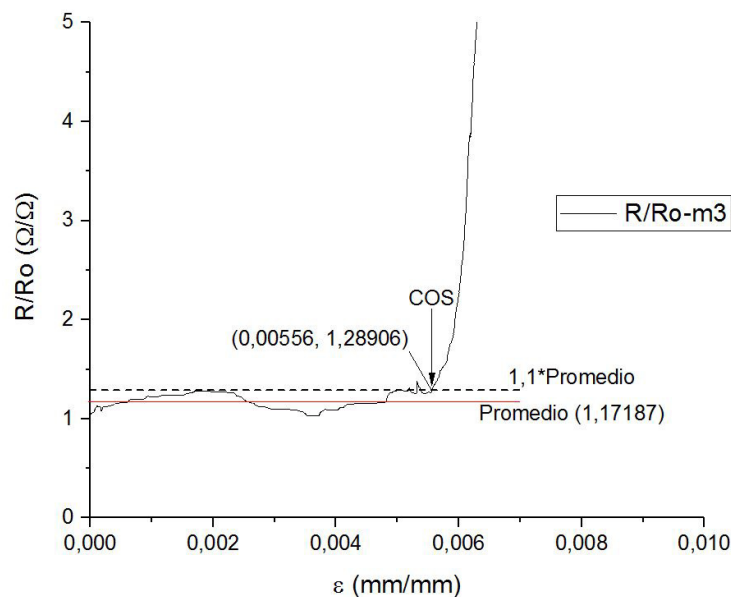


Figura 3.17 Presencia del COS en las curvas  $R/Ro - \epsilon$  para la prueba de monitoreo “in-situ” de un espécimen de tricapa representativo.

Finalizadas las mediciones correspondientes a la deformación por tensión y habiendo obtenido los criterios de partida para continuar con la experimentación de las tricapas. Se procede a ensayar un nuevo lote de 5 especímenes de tricapa, no sin antes probar primero el comportamiento de la bicapa. Lo mencionado se amplía en la sección a continuación.

### 3.2.4 Pruebas de flexión a 3 puntos a la bicapa ITO/PET

Para alimentar la base de datos inicial de la investigación, se realizaron pruebas de flexión a 3 puntos a las bicapas rectangulares de ITO/PET. El seguimiento visual se realizó a las bicapas antes

y después de ser probadas, procurando que la capa conductora se ubicara boca abajo, es decir, que dicha capa trabajara a tensión.

### Seguimiento visual a la bicapa

El seguimiento propuesto para esta sección correspondió a la adquisición de imágenes al inicio y al final de la prueba mediante el durómetro. En la Figura 3.18 a se observa como la película conductora (ITO) en estado de reposo presenta una superficie uniforme, omitiendo las pequeñas imperfecciones propias de su manufactura que son resaltadas por las circunferencias rojas. Por otra parte, la Figura 3.18 b muestra que la película bajo carga de tensión no formó el patrón cuadrícula de grietas horizontales, en esta imagen al igual que en la parte (a) solo logran apreciarse las imperfecciones propias del material las cuales son resaltadas con las circunferencias rojas. Adicionalmente a estas observaciones, se dio seguimiento al proceso de microscopía usando un microscopio portátil. La revisión de su grabación respaldó lo observado durante la prueba: un incremento en la longitud de la bicapa entre los soportes se produjo a partir del  $\delta$  de 3 mm y un desplazamiento de los puntos donde se realiza el apoyo. Una posible justificación de tal comportamiento se da al suponer que la magnitud de la carga flexionante aplicada no excede la resistencia a la ruptura del material ocasionando que este se deforme hasta resbalar de sus puntos de apoyo, otro aspecto que puede tener relación se ve ligado a la rugosidad de los apoyos simples del soporte, pues puede considerarse que es baja dado el aislante aplicado, facilitando que los especímenes abandonen su posición inicial y se desplacen en la dirección de aplicación de carga.



(a) Imperfecciones propias del material.



(b) Especímen fallado al 1 % de deformación sin generación de patrón cuadrícula.

Figura 3.18 Mediciones micrográficas de flexión a 3 puntos a la bicapa ITO/PET: (a) Muestra sin ensayar (0 % deformación), b Muestra ensayada (1 % deformación).

### Estudio de la medición eléctrica en función de la deflexión

Finalizadas las pruebas, son recopilados los valores medidos (tiempo, carga, deflexión y voltaje), con el fin de observar cambios en la resistencia eléctrica en las bicapas a medida que incrementaba la deflexión. Las curvas obtenidas se presentan en la Figura 3.19.

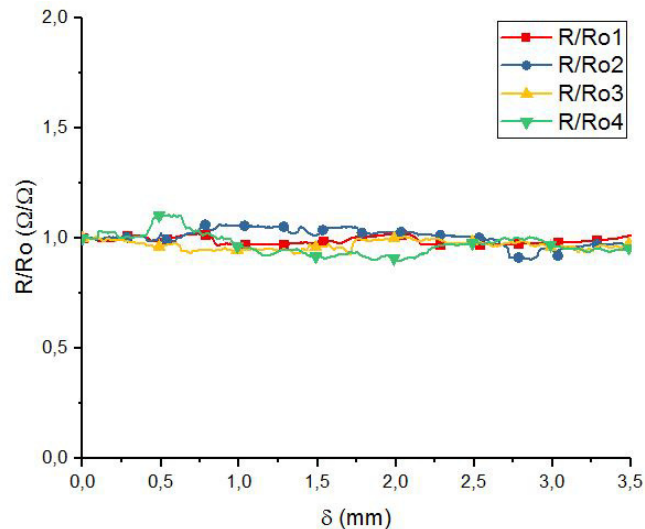


Figura 3.19 Curva de  $R/R_o$  -  $\delta$  para las bicapas ITO/PET.

En la Figura 3.19 se aprecia que la resistencia eléctrica se mantiene constante en el intervalo examinado, a pesar de que existen pequeñas fluctuaciones en ella. También se aprecia que los datos representados únicamente abarcan el avance de  $\delta$  hasta que este alcanza un valor de 3.5 mm. A diferencia de las pruebas de tensión previas, la resistencia eléctrica registrada en este lote de pruebas tuvo oscilaciones poco significativas, por tanto, la estabilidad del comportamiento facilitó el reconocimiento del radio de curvatura ( $\rho$ ) experimentado por la bicapa al deflectarla.

Dado que ya se ha presentado en la metodología el uso del planteamiento geométrico propuesto por Zhu et al. [53], éste es empleado para calcular el  $\rho$  alcanzado. Presentada la observación anterior y conociendo las dimensiones que son necesarias para hallar  $\rho$ , se midió la longitud de tricapa resbalada para cada soporte. Debido a que este criterio se estableció a medida que se fue desarrollando la prueba, los cálculos fueron omitidos y en su lugar, una gráfica de  $\rho$  en función del  $\delta$  fue llevada a cabo, ver Figura 3.20. En esta figura, se presentan 3 de las 5 bicapas ensayadas, ya que, dada la delicadeza de su superficie conductora 2 de ellas no lograron entregar resultados. Los especímenes de bicapa 3, 4 y 5 presentan un comportamiento similar entre si, pues al ir aumentando el  $\delta$ , el  $\rho$  aproximado proveniente del cálculo matemático disminuye de manera casi exponencial hasta

acercarse a un valor que tiende a volverse constante.

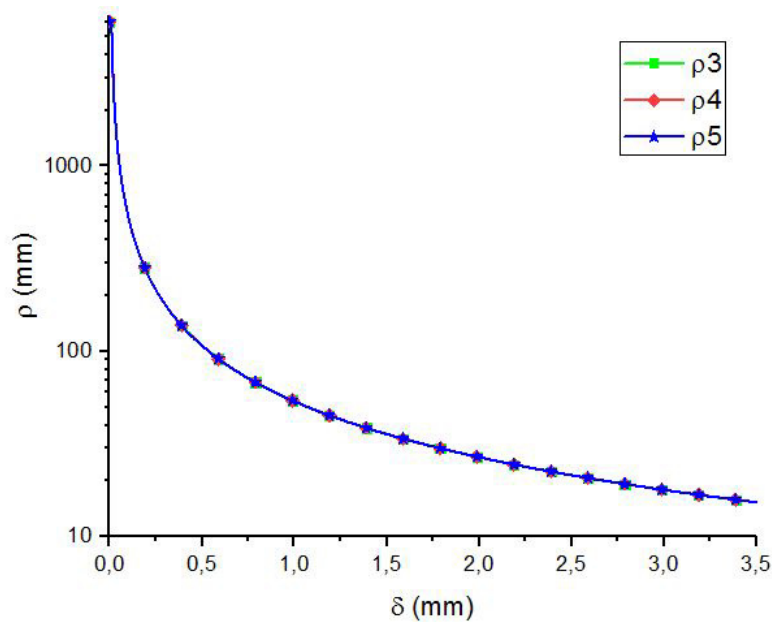


Figura 3.20 Curva de  $\rho - \delta$  para la prueba a bicapa ITO/PET.

Tomados en consideración los resultados obtenidos de las caracterizaciones preliminares se realizan los ensayos en las tricapas como se presenta a continuación.

### 3.2.5 Pruebas de flexión a 3 puntos para la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET

Tras realizar las pruebas de flexión a la bicapa y medir la longitud entre soportes, se decidió mantener tanto las ubicaciones de los puntos de apoyo (50.8 mm) como la velocidad de aplicación de carga del punto central (3 mm/min). Por ende, se cuenta con el montaje presentado en la Figura 3.4 d. Las pruebas pertinentes para las tricapas fueron realizadas y se resguardaron los datos obtenidos tras el proceso (tiempo, carga, deflexión y voltaje). En la siguiente sección se especifican los detalles observados en el cambio de la resistencia eléctrica, los cuales permiten decir que, hasta la deflexión aplicada las películas no llegaron a formar el patrón cuadrícula.

#### Estudio de la medición eléctrica en función de la deflexión

La Figura 3.21 muestra la razón de resistencia eléctrica ( $R/R_0$ ) en función de la deflexión de las películas ( $\delta$ ). Al comparar a éstas con las curvas obtenidas para la prueba de las bicapas se evidencia que se mantienen las fluctuaciones observadas de la razón de resistencia eléctrica, resaltando también lo poco de su variación durante el intervalo de tiempo requerido para alcanzar la  $\delta_{max}$

establecida en 15 mm.

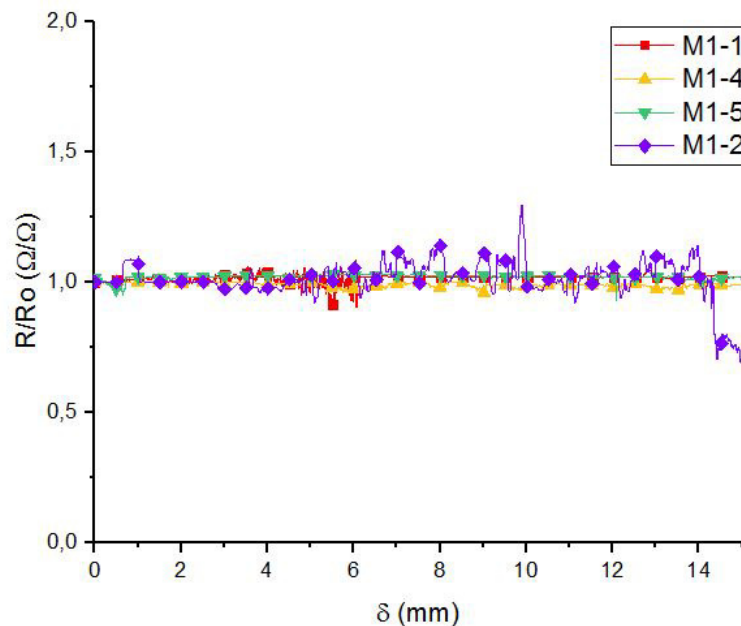


Figura 3.21 Curva de  $R/R_o - \delta$  para las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET.

La obtención de la longitud final de cada muestra se realizó midiendo la longitud desplazada de cada uno de los apoyos justo después de acabar la prueba, sin retirar la punta aplicadora de carga. Dicho procedimiento será explicado a detalle en la siguiente subsección.

### Seguimiento visual a la tricapa

El seguimiento propuesto para esta sección correspondió a la adquisición de imágenes al inicio y al final de la prueba mediante el uso del durómetro y la grabación del procedimiento mediante el microscopio portátil. En la Figura 3.22 a se observa como la capa activa (P3HT-PCBM) en estado de reposo presenta una superficie uniforme, omitiendo las pequeñas imperfecciones propias de su manufactura resaltadas con las circunferencias de color rojo. Después de ser flexionada, aún cuando la  $\delta$  aplicada incrementó casi 5 veces en comparación con la experimentada por las bicapas, ésta no presenta ninguna tendencia a formar el patrón de grietas, ver Figura 3.22 b. Al igual que en el estudio a las bicapas, se observa que a partir del  $\delta$  de 3 mm la tricapa incrementa la cantidad de material entre soportes (Figura 3.22 c).



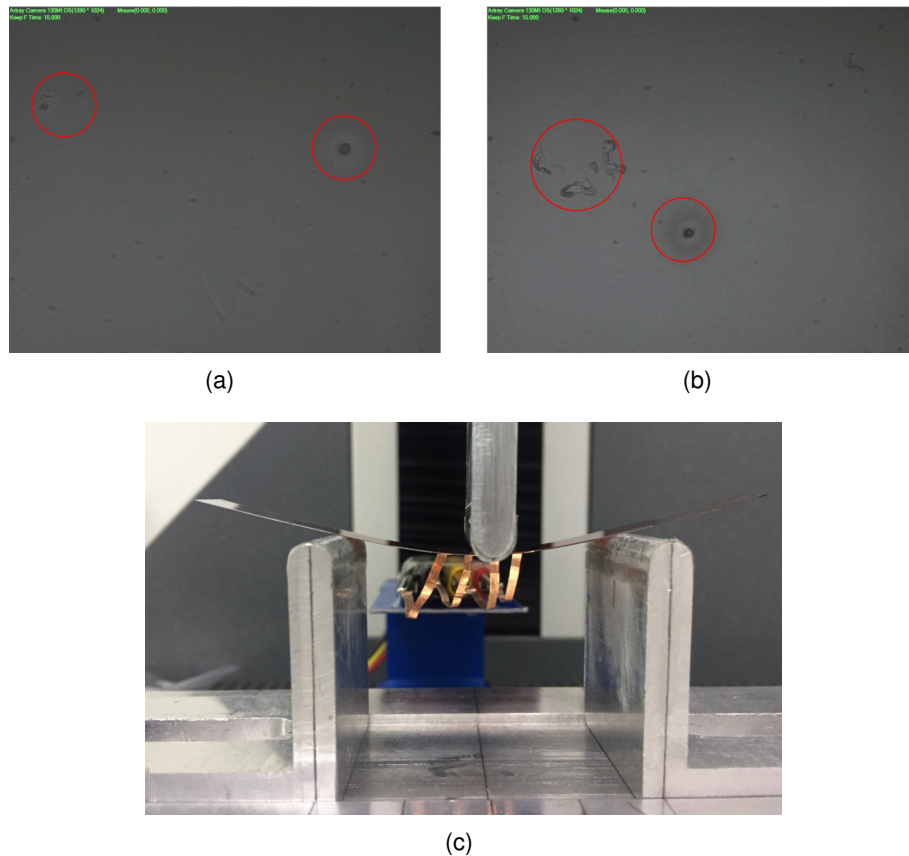


Figura 3.22 Mediciones micrográficas de flexión a 3 puntos a la tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET: (a) Especímen sin ensayar, (b) Especímen ensayado, (c) Montaje del especímen.

El registro de las longitudes de la película y el desplazamiento del punto de apoyo se llevó a cabo empleando un calibrador digital. Las mediciones obtenidas son listadas en la Tabla 3.6. En ella se aprecia como la mayoría de datos registrados presentan valores similares de longitud de desplazamiento en cada soporte, pues todas las tricapas pertenecían al mismo lote de fabricación, sus dimensiones se encontraban estandarizadas por los criterios geométricos iniciales y los parámetros de prueba se mantuvieron iguales para cada medición.

Tabla 3.6 Longitud desplazada por los especímenes para la prueba a 3 puntos de las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET.

Muestra	Desp. derecha mm	Desp. izquierda mm	Desp. total mm	Desp. pts. de apoyo mm
1	4.20	2.25	6.45	3.15
2	3.70	2.55	6.25	3.25
3	3.80	2.75	6.55	3.00
4	4.10	2.55	6.65	2.75
5	4.15	2.65	6.80	3.05

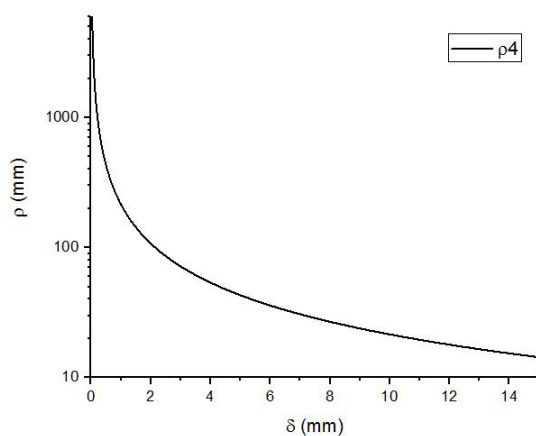
Con la longitud desplazada de los puntos de apoyo y la longitud total para cada muestra, se

procedió a realizar el cálculo de  $\rho$  mediante el planteamiento geométrico propuesto por Ni et al. [63] en la ecuación (2.1). La Tabla 3.7 lista los radios de curvatura, longitudes iniciales y longitudes finales alcanzadas por cada tricapa ((P3HT-PCBM)/ITO/PET) al ser sometida a un  $\delta=15$  mm. En la aplicación de la ecuación (2.1) se considera a  $L_o$  como la longitud final de la muestra y  $dL$  como la diferencia entre la longitud entre puntos de apoyo y su longitud final.

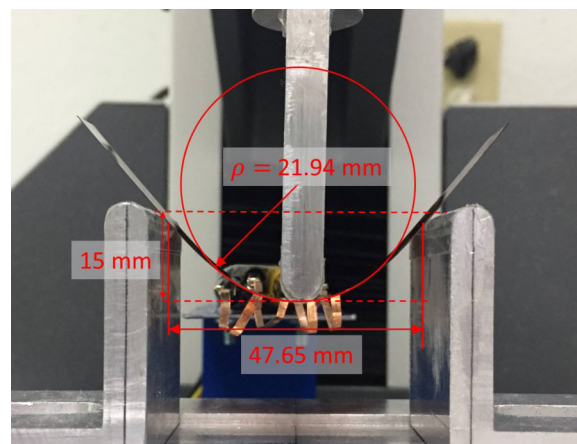
Tabla 3.7 Radios de curvatura producto del  $\delta$  de 15 mm sobre las películas tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET.

Especímen	L mm	L <sub>o</sub> mm	$\rho$ mm
1	47.7	57.3	22.3
2	47.6	57.1	22.3
3	47.8	57.4	22.4
4	48.1	57.5	22.6
5	47.8	57.6	22.2

Adicionalmente a obtener  $\rho$  para cada tricapa, se realiza una curva del radio de curvatura teórico ( $\rho$ ) para pequeñas deformaciones en función de la deflexión ( $\delta$ ) aplicada, ver Figura 3.23 a, donde se asumió que la longitud inicial no varía respecto a la carga. Los resultados observados en la curva permitieron comparar el modelo matemático de Ni et al. [63] para curvatura con los resultados experimentales, lo dicho se presenta en la Figura 3.23 b donde se expone la geometría real que adopta un espécimen cuando llega a la deflexión máxima de 15 mm. La comparación propuesta permite establecer una proximidad entre los valores teórico y experimental con una variación cercana al 2 %.



(a)



(b)

Figura 3.23 Comparación de los radios de curvatura teórico y experimental para un espécimen de tricapa representativo (P3HT-PCBM)/ITO/PET: (a) Curva teórica de  $\rho - \delta$ , (b) Curvatura real a una deflexión de 15 mm.

Como se presentó en la Figura 3.22, la deformación ocasionada por la flexión en cada espécimen

de tricapa no fue suficiente para que se formara el patrón de agrietamiento de tipo cuadrícula. También, la deformación inducida a la capa activa trabajando a tensión no alcanzó la deformación mínima a la cual se genera la presencia del COS, entonces puede asumirse que las tricapas pueden ser curvadas con un radio aún menor al alcanzado con las pruebas realizadas. Dicha premisa motivó la propuesta de un procedimiento diferente al aplicado que permita determinar el radio mínimo real de curvatura que llevaría a la tricapa a formar el patrón cuadrícula.

La motivación anterior genera una variación de la prueba inicialmente realizada, la cual será desarrollada en la sección siguiente.

### 3.2.6 Estudio de la resistencia eléctrica de las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET bajo flexión a 3 puntos

Durante esta prueba se mantuvo el tamaño de los especímenes para evitar cambios en las condiciones geométricas de fabricación de tricapas. Para ello fue necesario medir la longitud final de cada tricapa entre los soportes y se decidió reducir las ubicaciones de los puntos de apoyo de los 50.8 mm a 25.4 mm. La velocidad de aplicación de carga del punto central se mantuvo en 3 mm/min. La prueba se ejecutó procurando que la capa conductora se ubicara boca abajo, para que trabajara a tensión. Los datos obtenidos tras el proceso (tiempo, carga, deflexión y voltaje) fueron resguardados tras cada repetición para realizar el análisis de resultados que permitiría conocer el  $\rho$  con el cual las tricapas no formarían el patrón cuadrícula. El montaje empleado se presenta en la Figura 3.24.

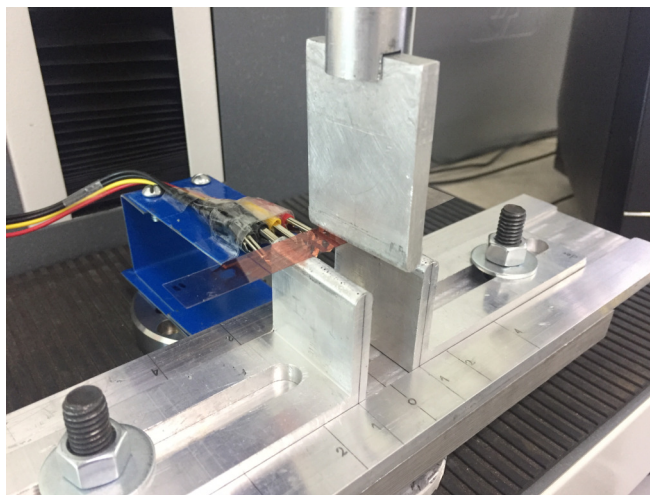


Figura 3.24 Montaje las pruebas de flexión a 3 puntos para las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET.

Establecidos los parámetros iniciales de la nueva prueba de 3 puntas, se realizan las mediciones

de deflexión y variación eléctrica, se recopilan valores y se registra el avance de la flecha con el microscopio portátil, dicho registro permite calcular las curvas de variación eléctrica en función de la deflexión que se presentan en la siguiente sección.

### Estudio de la medición eléctrica en función de la deflexión

La Figura 3.25 muestra como varió la resistencia eléctrica en función de la deflexión inducida para 3 tricapas con separación de 25.4 mm. Las curvas obtenidas presentan una diferencia considerable en comparación con las pruebas realizadas con separación de 50.8 mm, pues se aprecian saltos abruptos en el cambio eléctrico que anteriormente eran nulos. Se presume que esto puede deberse a que la longitud ensayada es muy pequeña, en comparación con el tamaño de las puntas (cintas) encargadas del monitoreo eléctrico, y por ello la medición no es continua durante el intervalo de tiempo requerido para alcanzar  $\delta = 15$  mm. Otra condición que influyó la variación es el hecho de que la longitud total empleada para la separación de las puntas tenga una dimensión cercana a la separación entre soportes, haciendo que en el proceso de flexión alguna de las puntas tocara aleatoriamente alguno de los laterales metálicos del soporte.

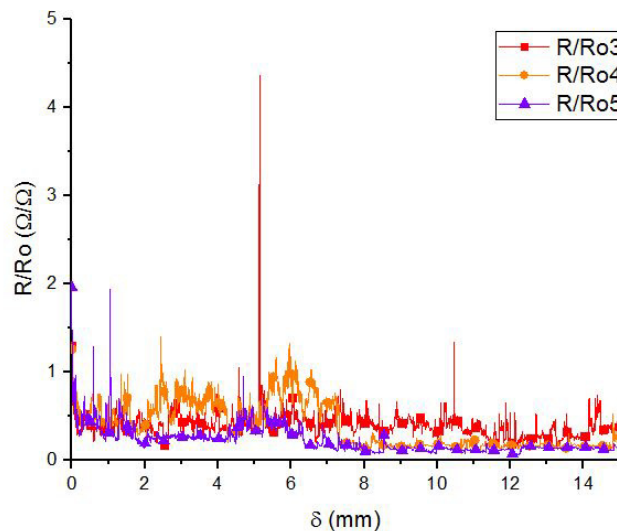


Figura 3.25 Curva de  $R/R_o - \delta$  para las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm.

### Seguimiento visual a la tricapa

La adquisición de imágenes al inicio y al final de la prueba mediante el uso del durómetro y la grabación del procedimiento mediante el microscopio portátil constituyeron la base de este seguimiento. En la Figura 3.26 a y b se presentan las superficies de 2 especímenes de tricapa, las cuales se aprecian uniformes salvo por las imperfecciones resaltadas con circunferencias rojas debidas a su

manufactura, luego de que estas han sido flexionadas hasta los 15 mm propuestos; como es evidente ninguna de ellas presenta tendencia a formar el patrón cuadrícula. Finalmente en la Figura 3.26 c se presenta la forma curvada que toma un tercer espécimen al experimentar la deflexión de 15 mm.

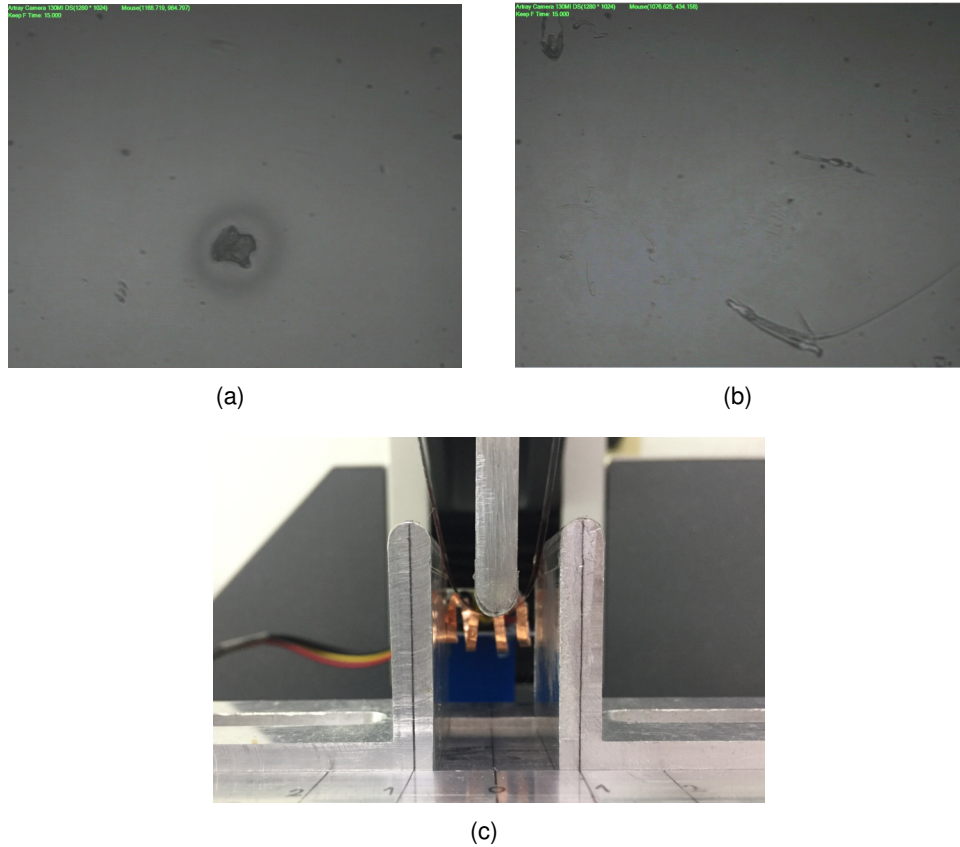


Figura 3.26 Micrografías de flexión a 3 puntos a las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm: (a) Especímen 4 flexionado, (b) Especímen 5 flexionado, (c) Especímen 3 flexionado.

El registro de las longitudes de la película desplazada se llevó a cabo siguiendo el procedimiento explicado previamente en la sección de pruebas de flexión a la tricapa original. Las mediciones obtenidas son listadas en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Longitud desplazada en las especímenes para la variación a la prueba a 3 puntos a las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET.

Muestra	Desp. derecha mm	Desp. izquierda mm	Desp.total mm	Desp. ptos. de apoyo mm
1	4.10	4.65	8.75	6.35
2	3.65	4.50	8.15	6.05
3	3.75	4.20	7.95	5.95
4	2.60	5.70	8.30	5.80
5	3.90	4.85	8.75	6.15

Con la longitud total desplazada para cada muestra y la longitud inicial se procedió a realizar el



cálculo de  $\rho$  mediante el planteamiento geométrico de Ni et al. [63], cuyos valores son listados en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Radios de curvatura generados con  $\delta=15$  mm en la prueba de 3 puntas modificada a tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET.

Muestra	L mm	Lo mm	$\rho$ mm
1	19.05	34.15	8.17
2	19.35	33.55	8.21
3	19.45	33.35	8.22
4	19.60	33.70	8.29
5	19.25	34.15	8.23

En conjunto con la obtención de  $\rho$  para cada tricapa, se realiza una curva del radio de curvatura teórico ( $\rho$ ) para pequeñas deformaciones en función de la deflexión ( $\delta$ ) aplicada, ver Figura 3.27 a, donde se asumió que la longitud inicial no varía respecto a la carga. Los resultados observados en la curva permitieron comparar el modelo matemático de Ni et al. [63] para curvatura con los resultados experimentales, lo dicho se presenta en la Figura 3.27 b donde se expone la geometría real que adopta un espécimen cuando llega a la deflexión máxima de 15 mm. La comparación propuesta permite establecer una proximidad entre los valores teórico y experimental con una variación cercana al 3%.

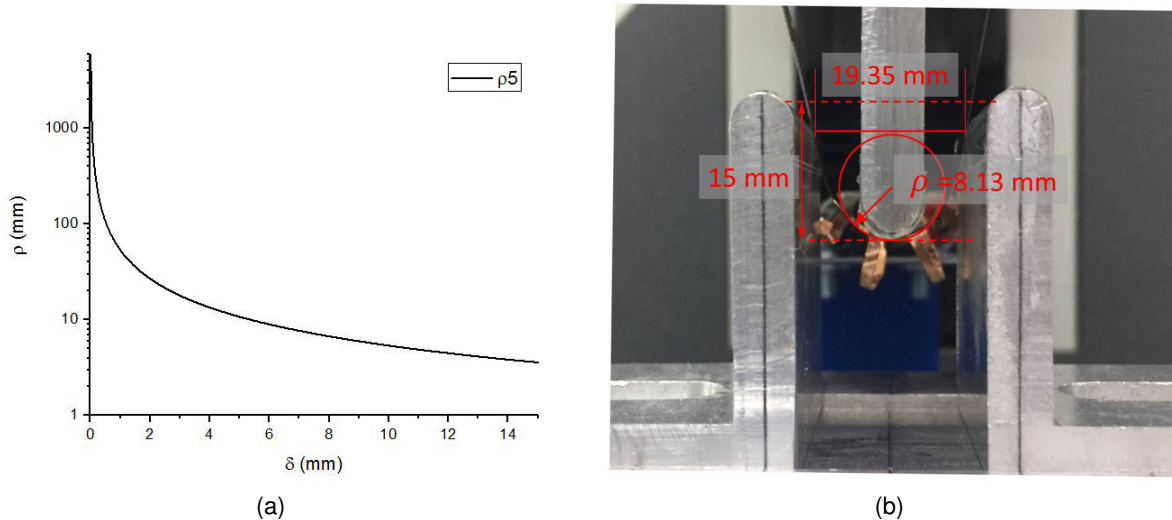


Figura 3.27 Comparación del radio de curvatura teórico con el experimental para una muestra representativa de tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET: (a) Curva teórica de  $\rho - \delta$ , (b) Curvatura real con deflexión de 15 mm.

### 3.2.7 Estudio del radio de curvatura ( $\rho$ ) de las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET bajo flexión a 3 puntos con capa activa a compresión

Analizando los resultados de las pruebas de flexión a 3 puntos con reducción de espaciamento entre soportes, se plantea un tercer grupo de pruebas enfocadas en el trabajo de la capa activa a compresión. Para llevarlo a cabo se emplearon algunas de las tricapas ya ensayadas que no excedieron el punto de fluencia y que a nivel eléctrico y micrográfico no habían desarrollado alteraciones en su funcionalidad. De igual forma que en los estudios anteriores se requirió de la medición de la longitud final de cada tricapa entre los soportes. La distancia entre puntos de apoyo fue de 25.4 mm, la velocidad de aplicación de carga del punto central se mantuvo en 3 mm/min, en la medición de la resistencia eléctrica se procuró que la capa conductora se ubicara boca arriba, es decir que trabajara a compresión. Los datos obtenidos (tiempo, carga, deflexión y voltaje) permitieron conocer el  $\rho$  con el cual las tricapas iniciarían la formación del patrón cuadrícula.

#### Seguimiento visual a la tricapa

La adquisición de imágenes al inicio y al final de la prueba mediante el uso del durómetro y la grabación del procedimiento mediante el microscopio portátil constituyeron la base de este seguimiento. En la Figura 3.28, se observa como, a diferencia de la carga a tensión, a compresión se logra que en la capa activa se inicie el COS. al alcanzar una deflexión de 15 mm. Por tanto, se asume que radios de curvatura menores al calculado a continuación formarán el patrón cuadrícula.



Figura 3.28 Micrografía de flexión a 3 puntos a las tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm y capa activa a compresión.

El registro de las longitudes de la película desplazada se llevó a cabo siguiendo el procedimiento explicado previamente en la sección de pruebas de flexión a tricapas original. Las mediciones obtenidas para cada muestra y la longitud inicial fueron utilizadas para el cálculo de  $\rho$  mediante el planteamiento geométrico de Ni et al. [63] y sus resultados son listados en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10 Radios de curvatura producto del  $\delta$  de 15 mm sobre las pruebas de 3 puntos a tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm y capa activa a compresión.

Muestra	L mm	Lo mm	$\rho$ mm
1	19.15	34.25	8.21
2	19.35	33.65	8.22
3	19.05	33.65	8.13
4	19.35	33.60	8.21
5	19.25	34.05	8.22

En conjunto con el cálculo de  $\rho$ , un gráfico de radio de curvatura teórico para pequeñas deformaciones ( $\rho$ ) en función de la deflexión aplicada ( $\delta$ ) es presentado en la Figura 3.29 a. Complementando la Figura 3.29b la forma real que adopta un espécimen cuando esta llega a la deflexión establecida de 15 mm. Si se procede a comparar el  $\rho=8.21$  mm, procedente del cálculo matemático con el  $\rho=4.28$  mm, procedente del gráfico teórico para una deflexión de 15 mm y el  $\rho=8.03$  mm, real medido para la misma deflexión, se logra definir que el radio de curvatura es cercano para los planteamientos de cálculo matemático y radio real, con una variación de 2%, mientras que difiere en casi el doble del valor propuesto por el procedimiento gráfico teórico.

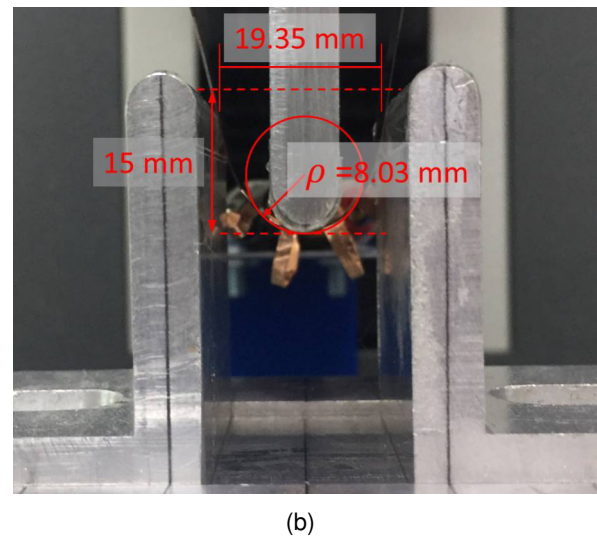
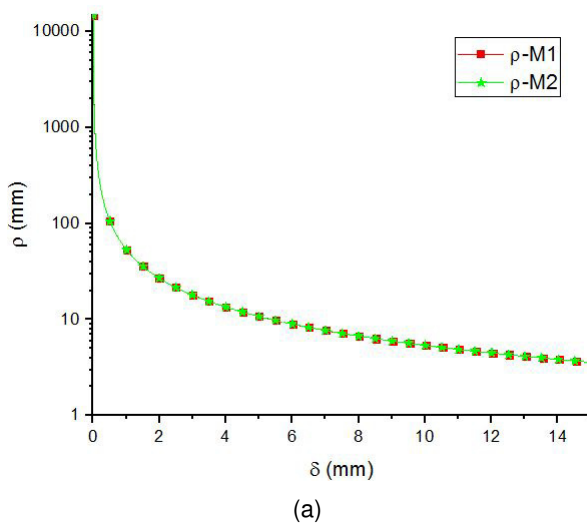


Figura 3.29 Radios de curvatura para la muestra representativa de tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET: (a) Curva de  $\rho - \delta$ , (b) Fotografía de la curvatura de la muestra sujeta a deflexión de 15 mm.



La Figura 3.30 presenta los valores obtenidos tras la medición de la variación de la resistencia eléctrica en función de la deflexión experimentada en un par de tricapas, con separación entre soportes de 25.4 mm. En dicha figura se observan múltiples picos y valles desproporcionados, en lo que debería ser una zona horizontal semi-constante de la medición.

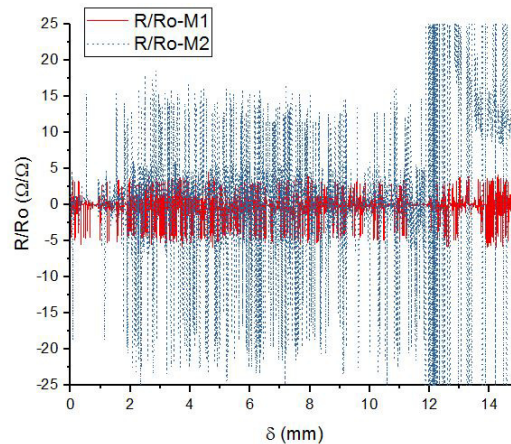


Figura 3.30  $R/R_o - \delta$  para tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET con separación de 25.4 mm y capa activa a compresión.

El seguimiento eléctrico no fue detallado en esta sección ya que la disposición de las tricapas sobre los soportes, en conjunto con la acción de la punta aplicadora de carga, las mediciones presentaron tantas interferencias que no fue posible determinar valores confiables. Por lo anterior, las curvas de razón de resistencia instantánea entre resistencia inicial ( $R/R_o$ ) graficadas son presentadas en la Figura 3.30, ella respalda lo mencionado anteriormente, al exhibir oscilaciones entre un rango de valores de 1 a 40  $\Omega/\Omega$ .

Halladas las condiciones de operación y los comportamientos experimentados por los especímenes tricapa que fueron sometidos a cargas de tensión y flexión; son reconocidos los límites de resistencia que bajo dichas condiciones pueden soportar las tricapas. Con estos valores se procede a condensar mediante conclusiones y recomendaciones, los criterios de adaptabilidad bajo los cuales se recomienda usar la tricapa estudiada.

## Capítulo 4

# Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo de tesis se ha manufacturado una película tricapa (P3HT-PCBM)/ITO/PET usando la técnica “Spin-coating” (centrifugado mecánico). El sistema logrado ha sido ensayado en tensión uniaxial y flexión a 3 puntos, midiendo simultáneamente la razón entre la resistencia eléctrica instantánea respecto a la inicial y el esfuerzo mecánico bajo una deformación unitaria. A partir de las actividades realizadas se plantean las siguientes conclusiones:

- Para obtener una solución P3HT-PCBM uniforme es necesario realizar un único volumen de aplicación, que debe ser agitado el tiempo especificado y debe ser aplicado en su totalidad. No se recomienda almacenarlo, pues esto ocasiona que algunas partículas de ambos polímeros se decanten impidiendo la uniformidad superficial de las películas al oponer resistencia en el esparcimiento por centrifugación.
- Con la técnica del “Spin-coating” se observó que, si la solución P3HT-PCBM solo se deposita en un punto sobre la superficie del sustrato ITO/PET, ésta se ramifica mientras que con un depósito bien distribuido se obtiene un acabado superficial más uniforme.
- Realizando la comprobación de las hipótesis para el par de muestras independientes ( $H_0: \mu_B = \mu_T$ ,  $H_1: \mu_B \neq \mu_T$  y  $H_0: \mu_B = \mu_T$ ,  $H_1: \mu_B < \mu_T$ ) entre las propiedades elásticas obtenidas de las pruebas de tensión para bicapas ITO/PET y tricapas (P3HT-PCBM)/ITO/PET se puede afirmar que la adición de la tercera capa (capa activa) a la bicapa incrementa el módulo de elasticidad del conjunto en aproximadamente 0.6 GPa (incremento del 15%); para el esfuerzo de fluencia aunque la diferencia de esfuerzos es de 2 MPa se comprueba que debido a la alta desviación estándar que poseen los especímenes, estos tienden a ser iguales; por otra parte, la deformación unitaria de fluencia presenta resultados contrastantes, ya que, esta no resulta ser

igual, ni mayor, lo dicho se aprecia dada la disminución de aproximadamente 0.0004 mm/mm (7.8 % menos deformación en a tricapa). Lo anterior mencionado permite concluir que el hecho de agregar la capa activa a la bicapa, aumenta su elasticidad pero fragiliza la superficie del material.

- El sustrato transparente flexible ITO/PET se mantuvo sin alteraciones al trabajar dentro de su zona elástica y zona de transición, cumpliendo a cabalidad su propósito inicial, dar sustento y flexibilidad a las celdas. El material tiende a ser elasto-plástico, pues se observó que las tricapas ensayadas intentaban retornar a su longitud inicial luego de ser descargadas. Esto se sustenta en el hecho de que las tricapas que se estiraron 30 mm en la prueba, sin llegar a la rotura y luego de ser liberadas de las sujeciones, presentaron una deformación final menor a la inducida.
- Un caso diferente es el presentado por las capas de película delgada conductora y activa, pues su comportamiento deja de considerarse elástico para catalogarse como frágil; esto se soporta con los resultados obtenidos del COS; donde las fuerzas de tensión ocasionan que con poca deformación se incremente abruptamente la variación de la resistencia eléctrica.
- Las pruebas de flexión a 3 puntos iniciales presentaron resultados favorables. Manteniendo un radio de curvatura de 22.3 mm y la capa activa en tensión, no se presentan alteraciones considerables en la medición de la variación de la resistencia eléctrica, ya que no se supera el criterio de aceptación del 10 %, y por tanto, no se presenta la aparición del COS. Lo dicho se respalda con el seguimiento visual micrográfico realizado, en el cual las superficies se mantienen invariantes tras la finalización de las pruebas.
- La distancia entre soportes, establecida para el segundo estudio de las tricapas sometidas a flexión a 3 puntos, posibilitó que las cintas empleadas para hacer la medición de resistividad entraran en contacto con los laterales de los soportes, introduciendo perturbaciones a las mediciones realizadas. Esta es la razón de las grandes oscilaciones en la medición de resistencia eléctrica en comparación con el estudio inicial. Sin embargo, aún cuando el seguimiento eléctrico realizado no es el apropiado, se logró ratificar, mediante el seguimiento óptico, la ausencia de agrietamientos, es decir, la capa activa no alcanzó la deformación de COS aún cuando el radio de curvatura ( $\rho$ ) alcanzó una medida aproximada a 8.2 mm.

- El resultado de las diferentes configuraciones empleadas para el trabajo de la capa activa a tensión dentro de la prueba de flexión a 3 puntos, ratifica la viabilidad de trabajar con dicho material en procesos que involucren el enrollado de éste sobre una superficie cilíndrica, siempre y cuando, la superficie que se encuentre inicialmente en contacto con el cilindro sea la conformada por el sustrato transparente flexible.
- El seguimiento óptico de las pruebas de flexión permite verificar que ninguna de las tricapas ensayadas logró alcanzar el radio de curvatura que ocasionara la formación del patrón cuadrícula en la superficie de la capa activa mientras trabajaba a tensión.
- La conclusión anterior soportó la decisión de emplear a las tricapas que no habían sufrido desprendimiento de película o levantamiento de puntas (cintas) para una nueva medición. Lo mencionado permitió plantear entonces que la flexión de películas con la capa activa trabajando a tensión podía aceptar flexión repetitiva, ya que, tras la quinta repetición realizada la variación en la razón de resistencia eléctrica fue baja.
- El tercer estudio referente a las pruebas de flexión a 3 puntos se realizó con el fin de determinar cual sería el comportamiento de la capa activa trabajando a compresión. En ella se flexionó la tricapa empleando una velocidad de avance de 3 mm/min y una separación entre soportes de 25.4 mm, hasta alcanzar una deflexión de 15 mm. El resultado eléctrico obtenido fue oscilatorio, al igual que su contraparte a tensión, sin embargo el resultado micrográfico presentó el inicio de la formación del patrón cuadrícula, es decir, se alcanzó el COS en la dirección transversal de la tricapa.
- Como resumen de las conclusiones anteriores se puede afirmar que las tricapas estudiadas presentan desempeño sobresaliente en trabajos de electrónica flexible que involucren su enrollamiento, siempre que la capa activa y conductora se encuentren trabajando a tensión, en comparación con su corto desempeño trabajando en estiramientos, debido a su falla por COS con pequeñas deformaciones.

# Referencias

- [1] G. A. Chamberlain. Organic solar cells: A review. *Sol. Cells*. Vol. 8 (1), 1983, pp. 47-83. Doi: 10.1016/0379-6787(83)90039-X.
- [2] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor heterojunctions. *Sci*. Vol. 270 (5243), 1995, pp. 1789-1791. Doi: 10.1126/science.270.5243.1789.
- [3] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater* Vol. 21, 2009, pp. 1323-1338. Doi: 10.1002/adma.200801283.
- [4] M. T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz. P3HT: PCBM, best seller in polymer photovoltaic research. *Adv Mater*, Vol. 23(31), 2011, pp. 3597-3602. Doi: 10.1002/adma.201100792.
- [5] R. Farzaneh, K. Mehrdad, A. Vahid, A. Gholamreza. Structure optimization of P3HT: CdSe hybrid solar cell using optical analysis and electrochemical impedance spectroscopy. *Thin Solid Films*. Vol. 621, 2017, pp.19-25. Doi: 10.1016/j.tsf.2016.11.024.
- [6] I. Taibi, A. Belghachi, H. Abid. Effect of trapping and temperature on the performance of P3HT: PCBM organic solar cells. *Optik-Optics*, Vol. 127(20), 2016, pp. 8592-8599. Doi: 10.1016/j.ijleo.2016.06.067.
- [7] S. Savagatrup , A. S. Makaram , D. J. Burke , and D. J. Lipomi. Advanced functional materials. *Materials views*, Vol. 24, 2014, pp. 1169-1181. Doi: 10.1002/adfm.201302646.
- [8] P. Vanlaekea, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J.V. Manca. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells:

- Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar energy materials and solar cells*, Vol. 90, Issue 14, 2006, pp.2150-2158. Doi: 10.1016/j.solmat.2006.02.010.
- [9] M. Teng, Z. Jinyu, T. Daisuke, K. Yasuo, H. I. Ayumi, N. Michio. Charge transport properties of bulk-heterojunction organic solar cells investigated by displacement current measurement technique. *Organic Electronics*. Vol. 51, 2017, pp. 269-276. Doi: 10.1016/j.orgel.2017.09.020.
- [10] I. Naik, R. Bhajantri. Spectrally Tuned P3HT/TCNQ Bulk P-N Junction Blend for Plastic Solar Cell. *Materials Today: Proceedings*. Vol.3(10-B), 2016, pp. 3608-3613. Doi: 10.1016/j.matpr.2016.11.002.
- [11] D. J. Lipomi, H. Chong, M. Vosgueritchian, J. Mei, Z.Bao. Toward mechanically robust and intrinsically stretchable organic solar cells: Evolution of photovoltaic properties with tensile strain. *Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 107, 2012, pp. 355-365. Doi: 10.1016/j.solmat.2012.07.013.
- [12] M. J. Cordill, O. Glushko, B. Putz. Electro-mechanical testing of conductive materials used in flexible electronics. *Front. Mater.* Vol. 3, art. 11, 2016. Doi: 10.3389/fmats.2016.00011.
- [13] D. Y. Khang, J. A. Rogers, H. H. Lee. Mechanical Buckling: Mechanics, Metrology, and Stretchable electronics. *Adv. Funct. Mater.* Vol. 18, 2008, pp. 1-11. Doi: 10.1002/adfm.20081065.
- [14] D. Tahk, H. H. Lee, D. Y. Khang. Elastic moduli of organic electronic materials by the Buckling method. *Macromolecules*, Vol. 42, 2009, pp. 7079-7083. Doi: 10-1021/ma900137k.
- [15] ASTM D790-17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohoken, PA, 2017, [www.astm.org](http://www.astm.org), Doi: 10.1520/D0790-17.
- [16] C. E. Fritts. On a New Form of Selenium cell, and some electrical disceries made by its use. *Am J Sci* December 1883 Series 3 Vol. 26:465-472. Doi:10.2475/ajs.s3-26.156.465.
- [17] M. A. Green. "Solar cells: operating principles, technology, and system applications". Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, USA. 1982.
- [18] S. M. Sze. *Semiconductor devices, Physics and technology*. 2da Edición. Wiley and Sons Inc. USA. 2002.

- [19] M. Stuckelberger, R. Biron, N. Wyrsh, F. J. Haug, C. Ballif. Review: Progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol.76, 2017, pp. 1497-1523. Doi: 10.1016/j.rser.2016.11.190.
- [20] E. Garnett, P. Yang. Light Trapping in Silicon Nanowiresolar Cells. *Nano Lett*. Vol. 10 (3), 2010, pp. 1082-1087. Doi: 10.1021/nl100161z.
- [21] J. J. Martínez-Basilio. "Desarrollo de celdas solares de heterounión c-Si/a-Si:H". Tesis de Maestría. Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica. México. 2011.
- [22] A. Crovetto, M. K. Huss-Hansen, O. Hansen. How the relative permittivity of solar cell materials influences solar cell performance. *Solar Energy*. Vol. 149, 2017, pp. 145-150. Doi: 10.1016/j.solener.2017.04.018.
- [23] L. Xu, C. L. Ho, L. Liu, W. Y. Wong. Molecular/polymeric metallaynes and related molecules: Solar cell materials and devices. *Coordination Chemistry Reviews*. Corrected Proof. 2017. Doi: 10.1016/j.ccr.2017.10.015.
- [24] F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, C. J. Brabec. Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance. *Solar energy materials and solar cells*, Vol. 100, 2012, pp. 138-146. Doi: 10.1016/j.solmat.2012.01.005.
- [25] B. G. Streetman, S. Banerjee. *Solid state electronic devices*. 5ta Edición. Pearson. USA. 1999.
- [26] X. Lin, J. Seok, S. Yoon, T. Kim, B. Kim, K. Kim. Morphological investigation of P3HT-PCBM heterojunction and its effects on the performance of bilayer organic solar cells. *Synthetic Metals*. Vol. 196, 2014, pp. 145-150. Doi: 10.1016/j.synthmet.2014.07.008.
- [27] S. H. Lee, D. H. Kim, J. H. Kim, G. S. Lee, J. G. Park. Effect of metal-reflection and surface-roughness properties on power-conversion efficiency fot polymer photovoltaic cells. *J.Phys. Chem. C*, Vol. 113(52), 2009, pp. 21915-21920. Doi: 10.1021/jp9072813.
- [28] X. Guo, S. Reddy, B. He, T. Marszalek, M. Baumgarten, W. Pisula and K. Müllen. Combination of Two Diketopyrrolopyrrole Isomers in One Polymer for Ambipolar Transport. *Chem. Mater*. Vol. 26, 2014, pp. 3595-3598. Doi: 10.1021/cm5017245.

- [29] J. Caro, J. Fraxedaq and A. Figueras. Origins of Texture in TTF-TCNQ Thin Films Grown by Organic CVD from TTF and TCNQ Precursors. *Chem. Vap. Deposition*. Vol. 3(5), 1997, pp. 263-269. Doi:0948-1907/97/0510-026.
- [30] R. Miyakoshi, A. Yokoyama, and T. Yokozawa. Synthesis of Poly (3-hexylthiophene) with a Narrower Polydispersity. *Macromolecular rapid communications*, Vol. 25(19), 2004, pp. 1663-1666. Doi:10.1002/marc.200400281
- [31] L. A. Duarte, "Funcionalización del polímero conductor P3HT con óxido de Grafeno u óxido de Grafeno reducido para su evaluación como capa activa en celdas solares orgánicas". Tesis de Maestría. Universidad nacional de Colombia. Colombia, 2015.
- [32] S. E. Root, S. Savagatrup, C. J. Pais, G. Arya, D. J. Lipomi. Predicting the Mechanical Properties of Organic Semiconductors using Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations. *ACS. Macromolecules*, Vol. 49, 2016, pp. 2886-2894. Doi: 10.1021/acs.macromol.6b00204.
- [33] B. Kadem. A. Hassan. The effect of Fullerene Derivates Ratio on P3HT-based Organic Solar Cells. *Energy Procedia*. Vol. 74, 2015, pp. 439-445. Doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.647.
- [34] M. T. Dang, G. Wantz, H. Bejbouji, M. Urien, O. J. Dautel, L. Vignau, L. Hirsch. Polymeric solar cells based on P3HT-PCBM: Role of the casting solvent, *Solar energy materials and solar cells*, Vol. 95, Issue 12, 2011. pp. 3408-3418. Doi: 10.1016/j.solmat.2011.07.039.
- [35] C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Rep. prog. Phys.* Vol. 37, 2010. Doi: 10.1088/0034-4885/73/9/096401.
- [36] E. Nieto, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, Vol. 33 (5), 1994, pp. 245-258.
- [37] M. R. Pérez Morales. "Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos: propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas". Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba. España. 2005.
- [38] M.P. Groover. Capítulo 8- POLÍMEROS en FUNDAMENTOS DE MANUFACTURA MODERNA Materiales, procesos y sistemas. 3ra Edición. McGraw-Hill. México. 2007.
- [39] A. Rudin. Chapter 11- Mechanical Properties of polymer solids and liquids, in *Elements of Polymer Science and Engineering*. 2nd Edition. Academic Press. USA. 1999.



- [40] A. Bousquet, H. Awada, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, L. Billon. Conjugated-polymer grafting on inorganic and organic substrates: A new trend in organic electronic materials. *Prog Polym. Sci.* Vol. 39 (11), 2014, pp. 1847-1877. Doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.03.003.
- [41] B. M. Henry, A. G. Erlat, A. McGuigan, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, Y. Tsukahara, T. Miyamoto, N. Noguchi, T. Nijima. Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymers substrates. *Thin Solid Films.* Vol. 382 (1-2), 2001, pp. 194-201. Doi: 10.1016/S0040-6090(00)01769-7.
- [42] M. Fahland, P. Karlsson, C. Charton. Low resistivity transparent electrodes for displays on polymer substrates. *Thin Solid Films.* Vol. 392 (2), 2001, pp.334-337. Doi: 10.1016/S0040-6090(01)01053-7.
- [43] T.S. Bejital, D. Compton, K.A. Sierros, D.R. Cairns, S.N. Kukureka. (2013). Electromechanical reliability of flexible transparent electrodes during and after exposure to acrylic acid. *Thin solid films*, 528, 229-236. doi: 10.1016/j.tsf.2012.08.057.
- [44] A. Iwan, I. Tazbir, M. Sibiński, B. Boharewicz, G. Pasciak, E. C. Balcerzak. Optical, electrical and mechanical properties of indium tin oxide on polyethylene terephthalate substrates: Application in bulk-heterojunction polymer solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing.* Vol. 24, 2014, pp. 110-116. Doi: 10.1016/j.mssp.2014.03.018.
- [45] Voz de América – Redacción. Mundo verde, Celdas solares flexibles para generar electricidad. *La Voz de América.* Diciembre 29 de 2014. Web: <https://www.voanoticias.com/z/4150/2014/12/29>. [Marzo 31 de 2018].
- [46] A. P. Boresi, R. J. Schmidt. *Advanced Mechanics of Materials.* Sexta edición. John Wiley & Sons, Inc. USA. 2003.
- [47] B.J. Hamrock, B. O. Jacobson, S. R. Schmid. *Elementos de Máquinas.* Traducción. McGraw-Hill. 2000. México.
- [48] C.T. Sun, B. J. Quinn, J. Tao, D. W. Plinger. Comparative evaluation of failure analysis methods for composite laminates. U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration. Washington D.C. DOT/FAA/AR-95/109. 1996.

- [49] A. Kelly and W. R. Tyson. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molibdenum. *J. Mech. Phys. Solids*. Vol. 13, 1965, pp.329-350. Doi: 10.1016/0022-5096(65)90035-9.
- [50] F. W. Wellmer and J. Becker-Platen. Sustainable development and the exploitation of mineral and energy resources: a review. *International journal of earth sciences*, Vol. 91, 2002, pp. 723-745. Doi: 10.1007/s00531-002-0267-x.
- [51] Z. N. Lu, H. Chen, Y. Hao, J. Wang, X. Song, T. M.vMok. The dynamic relationship between environmental pollution, economic development and public health: Evidence from China. *Journal of cleaner production*, Vol. 166, 2017, pp.134-147. Doi: 10.1016/j.jclepro.2017.08.010.
- [52] S. Barrett. Strategic environmental policy and international trade. *Journal of public economics*, 54(3), 1994, pp. 325-338. Doi: 10.1016/0047-2727(94)90039-6.
- [53] X.F. Zhu, B. Zhang, J. Gao, G.P. Zhang. Evaluation of the crack-initiation strain of a Cu–Ni multilayer on a flexible substrate. *Scripta materialia*, Vol. 60 (3), 2009, pp. 178-181. Doi: 10-1016/j.scriptamat.2008.10.004.
- [54] Sigma-Aldrich<sup>®</sup> Química, S.L.Toluca, Mexico. Web: <https://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>.
- [55] ASTM D882-12, Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International, West Conshohoken, PA, 2012, [www.astm.org](http://www.astm.org), Doi: 10.1520/D0882-12.
- [56] National Instruments, LabVIEW, 2016, software, Versión 4. [www.ni.com/es-mx/shop/labview.html](http://www.ni.com/es-mx/shop/labview.html)
- [57] S. Gil. Experimentos de física. Universidad Nacional de San Martín. 2013. web: [https://www.fisicarecreativa.com/unsam\\_f3/guias/activ\\_III\\_27q.pdf](https://www.fisicarecreativa.com/unsam_f3/guias/activ_III_27q.pdf). [Febrero 27 de 2018].
- [58] J. C. Estrella Rodríguez. "Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico". Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. México. 2016.
- [59] E. Morales-Sánchez, E. F. Prokhorov, J. González-Hernández, A. Mendoza-Galván. Efecto de los contactos en superficies delgadas de GeSbTe". *Superficies y Vacío* Vol.15, 2002, pp. 26-29.
- [60] 3M México, México D.F. Web: [https://www.3m.com.mx/3M/es\\_MX/inicio/](https://www.3m.com.mx/3M/es_MX/inicio/).

- [61] Illinois Tool Works Inc. Test & Measurements. INSTRON 8872 (25kN) Fatigue Testing Systems. 2014. <http://www.instron.us/>.
- [62] Illinois Tool Works Inc. Test & Measurements, Bluehill 3, 2014, Software, Versión 3.66. <http://www.instron.us/>.
- [63] J. L. Ni, X. F. Zhu, Z. L. Pei, J. Gong, C. Sun, G. P. Zhang. Comparative investigation of fracture behaviour of aluminium-doped ZnO films on a flexible substrate. J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 42. 2009. pp. 7. Doi: 10.1088/0022-3727/42/17/175404.
- [64] Lloyd Instruments Ltd. Lloyd LF Plus, 2002. <https://www.ametektest.com/>.
- [65] Lloyd Instruments Ltd. NEXYGEN MT, 2002, Software, Versión 4.5. <https://www.ametektest.com/>.
- [66] Bruker's corporation. 2010. <http://www.bruker.com/>.
- [67] Bruker's corporation. Vision64, 2010, Software. <https://www.bruker.com/>.
- [68] Petr Klapetek & David Necas. Gwyddion- Free SPM data analysis software, 2014, Versión 2.36. <https://www.gwyddion.net/>.
- [69] A.E. Matusevich, J.C. Massa, R. Mancini. Cálculo de los parámetros que caracterizan la fluencia de un material y sus incertidumbres. Mecánica Computacional. Vol. XXVII, 2008, pp. 3457-3477.