



industriales
escii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES

"Fabricación de electrodos transparentes por tecnologías de impresión. Aplicación en dispositivos de generación y almacenamiento de energía. "

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Directores: Javier Padilla Martínez y José Abad

Autor: Housam Edinne Djouah



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 14 de Enero de 2020.

AGRADECIMIENTOS

الي عزيزي ميغال انخل و الي كل إلى والدي غنية ومحمد وإخوانتي أمينة ابراهيم ساره وعبوه ، و الذين كانوا دائما بجانبني في الاوقات الحلوة و المرة

شكرا جزيلاً لزملائي والمعلمين ، و الي رفقائي في المختبر خافيير باديليا وخوسيه آباد ، لجهودهم و صبرهم و دعمهم الغير مشروط ، و جاهزيتهم للمساعدة حتى في عطلة نهاية الأسبوع ، و لإيجابيتهم وجديتهم في المختبر , أود أن أنهي هذه الكلمات بشكر الأشخاص الذين هم جزء مني . على الرغم من أنهم بعيدون ، والذين يمكنهم أن يجعلوني أشعر أنهم في جانبي في جميع الأوقات.

Índice

1. Introducción.

1.1. Desarrollo de capas conductoras.

1.2. Definición de un electrodo transparente.

1.3. Aplicaciones de electrodos transparentes.

2. Materiales usados en la fabricación de electrodos transparentes.

2.1. ITO (Óxido de Indio-Estaño).

2.2. Alternativas a ITO.

2.2.1. Óxidos transparentes conductores.

2.2.2. Electrodos de tres capas de tipo óxido / metal / óxido.

2.2.3. Polímeros conductores.

2.2.4. Materiales a base de carbono.

2.2.4a Nanotubos de carbono.

2.2.4b Grafeno.

2.2.5. Los metales.

2.2.5a. Electrodos de rejilla.

2.2.5b. Nanopartículas y nanocables.

- 2.3. PEDOT - poli (3,4-etilendioxitiofeno).
3. Técnicas usadas para mejorar la conductividad del PEDOT.
 - 3.1. Disolventes.
 - 3.2. Ácidos.
 - 3.3. Sales, líquidos iónicos, zwitteriones.
 - 3.4. Otros enfoques.
4. Técnicas de preparación.
 - 4.1. El método de rotación (spin-coating).
 - 4.2. El método de deposición por espray (Spray Coating).
 - 4.3. El método de deposición por cuchilla (Doctor Blading).
 - 4.4. Técnicas Roll to Roll (R2R).
5. Objetivos y planificación.
6. Equipos.
 - 6.1. Limpiador por ultrasonidos.
 - 6.2. Placa calefactora.
 - 6.3. El Potentiostato SP-50.
 - 6.4. Estación de medida de cuatro puntas Suss Microtech EP-4.
7. Métodos de caracterización de la película.
 - 7.1. Resistencia superficial - método de 4 puntas.
8. Procedimiento experimental.
 - 8.1. Método general de preparación.
 - 8.1.1. Primer método de tratamiento el PEDOT.
 - 8.1.2. Segundo método de tratamiento el PEDOT.
9. Resultados.
 - 9.1. Gráficos y Resultados.
 - 9.2. Análisis y Comparación de Resultados.
10. Conclusiones.

11. Bibliografía.

Listado de Tablas.

Tabla 01. Características ópticas y eléctricas de las películas de PEDOT: PSS tratadas con diferentes ácidos.

Tabla 02. Comparativa de las **Resistencias superficiales R_{sh} (Ω/\square)** de todas las películas tratadas con alcohol (Metanol o Etanol).

Tabla 03. Comparativa de las **Resistencias superficiales R_{sh} (Ω/\square)** de todas las películas elaboradas sin tratamiento adicional.

Tabla 04. Comparativa de las **Resistencias superficiales R_{sh} (Ω/\square)** de todas las películas tratadas con Ácido HNO_3 (65%).

Listado de Figuras.

Figura 01. Células solares orgánicas.

Figura 02. Diodo que se basa en una capa electroluminiscente.

Figura 03. Pantalla de cristal líquido.

Figura 04. Diagrama de bandas, aislantes, semiconductores y metales.

Figura 05. Gráfica de la conductividad de los sólidos y su clasificación asociada.

Figura 06. Ejemplos de aplicaciones de electrodos transparentes.

Figura 07. Estructura química de óxido de indio y estaño (ITO).

Figura 08. Estructura química del polímero PEDOT (poli (3,4-etilendioxitiofeno)) dopado con poliestireno sulfonato.

Figura 09. Estructura de nanotubos de carbono simples y de paredes múltiples.

Figura 10. Estructura de Grafeno.

Figura 11. Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas.

Figura 12: Estructura química del polímero PEDOT (poli (3,4-etilendioxitiofeno)) en estado neutro.

Figura 13. Proceso de Spin Coating.

Figura 14. Proceso Spray Coating.

Figura 15. Ilustración esquemática de la técnica doctor blading.

Figura 16. Ilustración esquemática de la técnica Roll to Roll.

Figura 17. Limpiador ultrasonidos.

Figura 18. Placa calefactora.

Figura 19. La estación de medida de cuatro puntas SP-50.

Figura 20. Estación de medida de cuatro puntas Suss Microtech EP-4.

Figura 21. Diagrama de operación de una medida de resistencia superficial por el método de 4 puntos.

Figura 22. Gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película PH05.

Figura 23. Gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película PHCA01.

Figura 24. Gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película PHCA02.

Figura 25. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película PHCA02.

Figura 26. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película CLEVIOS.

Figura 27. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película CLEVIOS10.

Figura 28. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película Sigma.

Figura 29. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película SIGMA-M.

Figura 30. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película SIGMA-AC-M.

Figura 31. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película CM2.

Figura 32. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película DROP SIGMA

Figura33. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película SIGMAHC+AC1.

Figura 34. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película SIGMAHC+AC3.

Figura 35: Las **Resistencias superficial Rsh (Ω/\square)** de las películas tratadas con ácido HNO₃ (65%) por el método de deposición por Espray.

Figura 36: Las **Resistencias superficial Rsh (Ω/\square)** de las películas tratadas con alcohol (Metanol o Etanol) por el método de deposición por Espray.

Figura 37: **Resistencia superficial Rsh (Ω/\square)** de las películas sin tratamiento adicional preparadas por el método de deposición por Espray.

Figura 38. Mejores resultados de Resistencia superficial Rsh (Ω/\square) obtenidos con el método de deposición por Espray.

1. Introducción.

Los electrodos transparentes son componentes electrónicos fabricados a partir de diversos polímeros y óxidos conductores. Son materiales depositados en forma de películas delgadas que transmiten la luz y conducen corriente eléctrica simultáneamente, la mayoría en el rango

visible del espectro electromagnético. Estos presentan transparencia y a veces, flexibilidad. Los electrodos transparentes son usados asiduamente en la industria electrónica. Actualmente en “displays”, pantallas táctiles, revestimientos de baja emisión, celdas solares y dispositivos emisores de luz [1]. Dentro de las aplicaciones fotovoltaicas, se han utilizado en distintos tipos de tecnologías, como las células solares de perovskita [2], células sensibilizadas con colorante (DSSC) [3] y células solares híbridas [4]. También se han usado como electrodos en dispositivos de cristal líquido poliméricos (PLCD) [5] y en otros dispositivos electrónicos como transistores OTFT, OFET o diodos [6]. Otras aplicaciones menos comunes incluyen su uso en condensadores [7] o dispositivos electrocrómicos [8], o algunas otras aplicaciones como pantallas táctiles [9] sensores químicos [10], calentadores transparentes [11] o incluso como pegamento eléctrico transparente [12]. Una de las propiedades clave que los materiales transparentes a base de polímeros pueden ofrecer es su flexibilidad mecánica. Últimamente se está explorando la flexibilidad y capacidad de estiramiento en electrodos transparentes, esto con el propósito de ampliar el campo emergente de dispositivos electrónicos flexibles en la industria electrónica. Actualmente, el óxido de indio y estaño es el material más usado para la fabricación de electrodos transparentes. Otros materiales usados como electrodos transparentes incluyen polímeros conductores, nanotubos de carbono, grafeno, nano-hilos y estructuras metálicas de malla [13], aunque algunos siguen en vías de desarrollo. También se ha estudiado la posibilidad de implementar sistemas de grafeno bidimensional y sistemas filtrantes de nano-hilos metálicos unidimensionales [14].

Algunos materiales a partir de los cuales se pueden fabricar electrodos transparentes fueron descubiertos y estudiados desde finales del Siglo XIX. Bädeker probablemente fue de los primeros en estudiar óxidos transparentes conductores, o TCOs, por sus siglas en inglés, por medio de técnicas como evaporación y pulverización catódica. Entre los TCOs que estudió Bädeker se encuentran CdO, Cu₂O, PbO. Para el CdO, Bädeker obtuvo valores de resistividad de hasta $1.2 \times 10^{-13} \Omega\text{cm}$, lo cual sólo es ligeramente más alto en comparación con los valores de resistividad obtenidos para el ITO [15] [16].

Después, en 1925 gracias a los avances en mecánica cuántica, se tuvo una mayor comprensión acerca de las propiedades eléctricas y del dopado de semiconductores y pronto descubrieron que la resistividad de las películas delgadas, especialmente las hechas a partir de metal, presentaban una resistividad mayor que aquellos en su forma “bulk”. No fue hasta después de la segunda guerra mundial que el estudio de los electrodos transparentes se enfocó en el desarrollo de aplicaciones optoelectrónicas, tales como electrodos para un rectificador de fotoceldas a base de selenio, parabrisas térmicos, ventanas y en ventanas antiestáticas. El ZnO también se investigó para su uso como semiconductor en dispositivos electrónicos; sin embargo, su primera aplicación no se dio hasta 1960 en dispositivos acústicos, esto debido a sus excelentes propiedades piezoeléctricas.

Las aplicaciones industriales de los TCOs comenzaron a finales de 1960, cuando científicos usaron filtros de luz infrarroja compuestos de estaño u óxido de indio en una lámpara de descarga de sodio a baja presión para incrementar la eficiencia de la lámpara por medio de la reducción del calor. Alrededor de 1970, con la llegada de las pantallas planas, el óxido de indio y estaño se convirtió en uno de los TCOs más usados como materia prima para la construcción de electrodos transparentes [17].

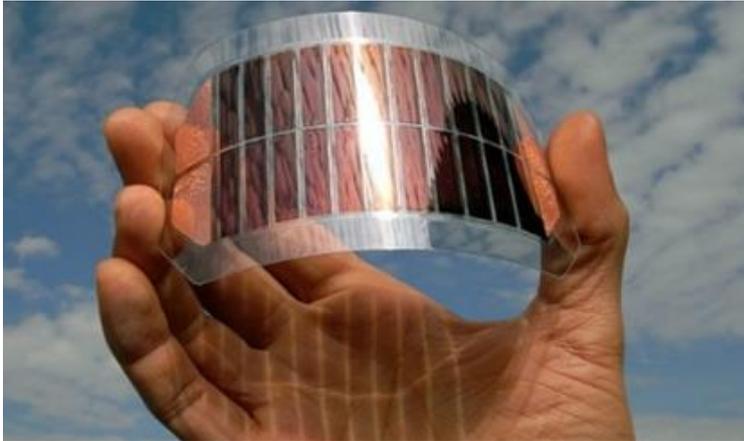


Figura 01. Células solares orgánicas.



Figura 02. Diodo que se basa en una capa electroluminiscente.

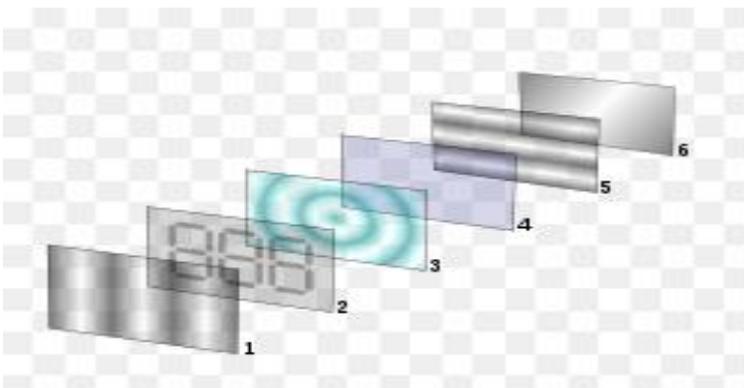


Figura 03. Pantalla de cristal líquido.

1.1. Desarrollo de capas conductoras

El desarrollo y optimización de capas conductoras transparentes ha sido un gran avance tecnológico de los últimos años.

Estas dos propiedades, la alta conductividad y la transparencia, conseguidas a través de un alto factor de transmisión, aunadas en un mismo material harán de éste un candidato idóneo para diversas aplicaciones tanto industriales como en elementos del uso cotidiano.

Entre las aplicaciones más importantes se encuentra su uso como aislante de radiación electromagnética para diversos ámbitos, desde el caso biomédico donde es necesario aislar atmósferas con alta radiación electromagnética que no interesa que se disperse por ser perjudicial para los seres vivos, a procesos electrónicos en los que se quiera proteger aparatos de posibles interferencias electromagnéticas.

Otra aplicación muy extendida es su utilización como vidrios calefactables [18], que serán inmediatamente aplicables a la construcción o el sector de la automoción. También son usadas, las capas conductoras transparentes, en pantallas de cristal líquido [19], táctiles o en aplicaciones de tinta electrónica.

1.2. Definición de un electrodo transparente

El término electrodo fue acuñado por el físico inglés Michael Faraday en 1834 e inspirado por las palabras griegas ἤλεκτρον (èlektron, significa ámbar y de donde viene la palabra electricidad) y ὁδός (hodos, que significa camino) [20]. Los materiales sólidos son conductores o semiconductores dependiendo de su composición. Los conductores se diferencian de los semiconductores por su intervalo de banda como se muestra en la Figura 4.

En metales, las bandas de valencia y conducción están tan cerca que no tienen banda de energía prohibida. Los aislantes o dieléctricos tienen una separación demasiado alta ($> 5 \text{ eV}$) para permitir que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción. Los semiconductores tienen una separación electrónica intermedia (entre $0,5$ y 4 eV) que permite que los electrones pasen de una banda a otra después de la excitación (térmica, eléctrica, luminosa...).

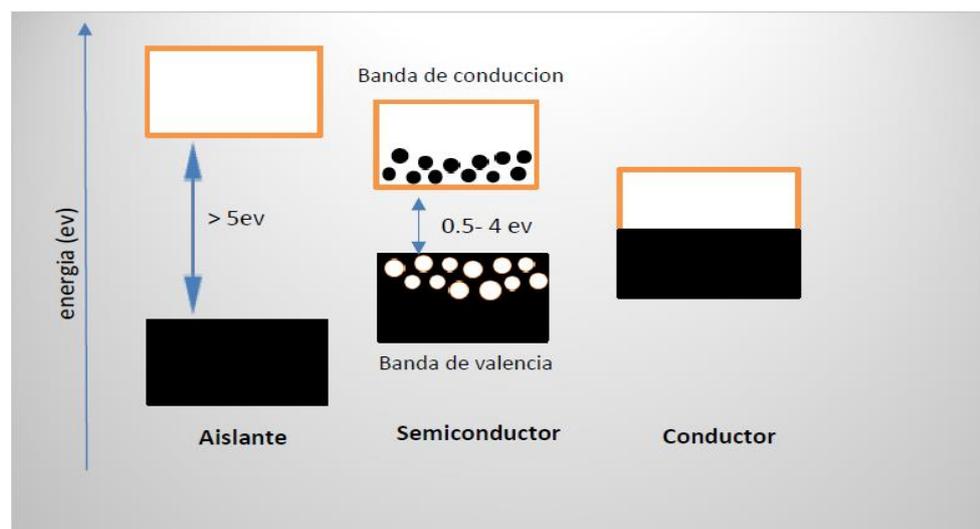


Figura 04. Diagrama de bandas, aislantes, semiconductores y metales.

La conductividad σ se expresa en Siemens por metro ($S.m^{-1}$) y corresponde a la relación de la densidad de corriente J en el material sobre la intensidad del campo eléctrico aplicado E . Su inversa es la resistividad ρ (ver ecuación siguiente).

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{1}{\rho}$$

La conductividad de los semiconductores sin dopar suele ser intermedia entre la de metales y aislantes (figura 5). Se puede aumentar en varios órdenes de magnitud, dopando el material mediante la adición de impurezas. Estos semiconductores extrínsecos en gran parte se utilizan en la industria electrónica y aparecen a menudo opacos con espesores de varias micras.

Todas estas consideraciones cuánticas se aplican sólo a materiales inorgánicos, sus homólogos orgánicos poseen diferentes propiedades.

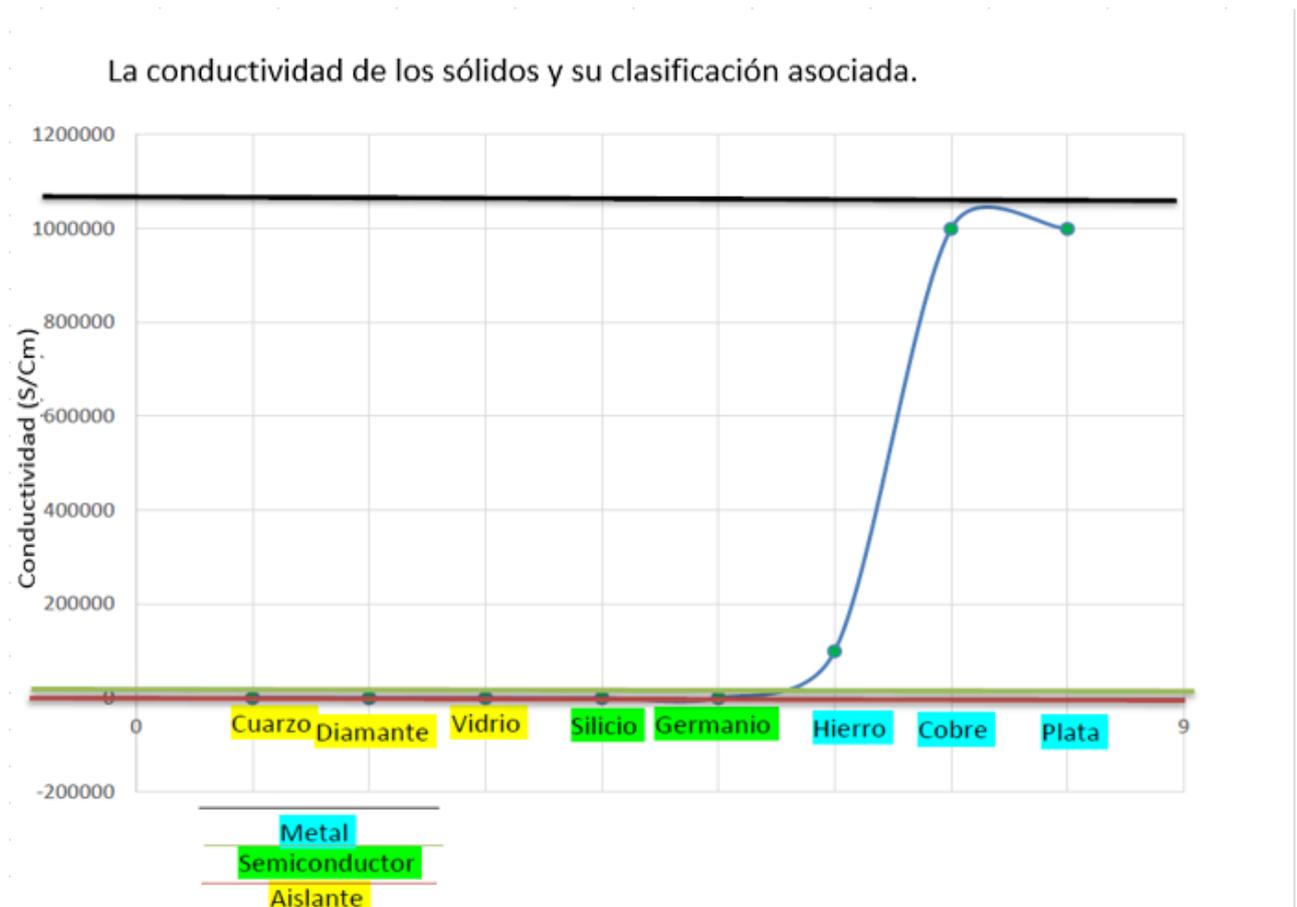


Figura 05. Gráfica de la conductividad de los sólidos y su clasificación asociada.

Por otro lado, la transparencia se define en un rango de longitudes de onda en función de la aplicación prevista. En el caso de la energía fotovoltaica, nos referimos al espectro solar, entre 300 y 2500 nm.

Como se puede ver a la izquierda de la Figura 5, los materiales completamente transparentes, como vidrio, diamante, cuarzo, también son aislantes. Los metales son generalmente opacos. El compromiso entre conductividad y transparencia es difícil de conseguir y sólo los materiales de forma adecuada lo consiguen a través de una buena combinación de parámetros fisicoquímicos.

1.3. Aplicaciones de electrodos transparentes

Las aplicaciones de los electrodos transparentes son múltiples. En la actualidad el espectacular aumento del mercado de dispositivos optoelectrónicos, que necesita el uso de electrodos transparentes, ha aumentado significativamente la demanda de películas transparentes y conductoras. En particular, pantallas planas (cristales líquidos o LCD, diodos emisores de luz orgánico u OLED), pantallas táctiles, células fotovoltaicas o dispositivos de iluminación son dispositivos que necesitan electrodos transparentes (figura 06).

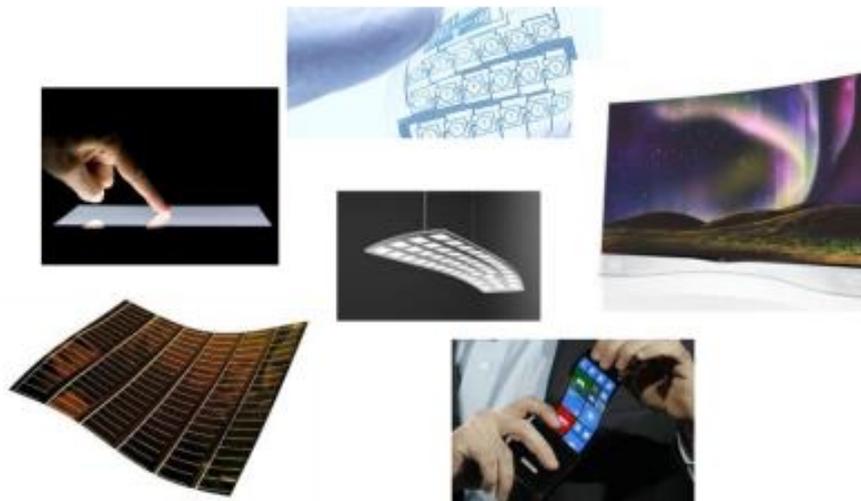


Figura 06. Ejemplos de aplicaciones de electrodos transparentes.

Otro ejemplo es el acristalamiento "inteligente" que debe tener la propiedad de la transparencia y conducción de la electricidad. Este es el caso de los parabrisas de automóviles o de aeronaves, con líneas resistivas que eliminan el empañamiento cuando son calentados por el efecto Joule. También podemos mencionar el electrocromismo, donde el color de la ventana cambia según la tensión aplicada [21]. Las tecnologías de fabricación de estos electrodos transparentes dependen de la aplicación prevista. La tecnología está en pleno desarrollo y es objeto de mucha investigación tanto a nivel académico como industrial.

2. Materiales usados en la fabricación de electrodos transparentes

En el presente apartado se van a presentar los materiales que se utilizan habitualmente para la fabricación de las capas conductoras transparentes.

2.1. ITO (Óxido de Indio-Estaño)

El óxido de indio y estaño es una mezcla de óxido de indio y óxido de estaño, típicamente 90% In_2O_3 , 10% en peso de SnO_2 , dando lugar a su estructura molecular de $\text{In}_2\text{O}_5\text{Sn}$. Es transparente e incoloro en capas delgadas, mientras que en forma dispersa es de color amarillento a gris.

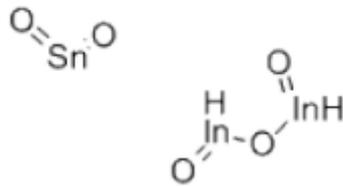


Figura 07. Estructura química de óxido de indio y estaño (ITO).

El ITO (óxido de indio dopado con estaño) es uno de los óxidos conductores transparentes más ampliamente utilizados debido a su conductividad eléctrica y transparencia óptica, así como la facilidad con la que se puede depositar como una película delgada. Al igual que con todas las películas conductoras transparentes, también existe un compromiso entre la conductividad y la transparencia, ya que al aumentar el espesor el aumento de la concentración de portadores de carga aumentará la conductividad del material, pero disminuirá su transparencia. A causa del alto costo y la oferta limitada de indio, la fragilidad y que la deposición de la película es costosa porque exige vacío, se están buscando alternativas tales como los revestimientos conductores de nanotubos de carbono o películas de grafeno que son flexibles y se ha demostrado que permiten un 90% de transparencia con una resistencia eléctrica menor que el estándar de ITO. Otra alternativa es la utilización del óxido de zinc y aluminio (AZO), que es un conductor transparente y que presenta un buen rendimiento de transmisión óptica en el espectro solar [22].

2.2. Alternativas a ITO

Debido al alto costo y la cantidad limitada de indio, la fragilidad e inflexibilidad de las capas de ITO, nos hace buscar otros métodos de preparación de ITO y materiales alternativos.

2.2.1. Óxidos transparentes conductores

ITO es parte de la familia de Óxidos Conductores Transparentes (TCO), que incluye otras estructuras relativamente similares, como FTO (óxido de estaño fluorado, óxido de estaño dopado con flúor) o AZO (óxido de cinc dopado con aluminio). Estos compuestos son semiconductores de tipo n en su mayor parte [23], tienen características cercanas a las de ITO y tienen la ventaja de no contener indio. Sin embargo, por lo general tienen una menor relación conductividad-transparentencia y mayor rugosidad de la superficie [24]. Además, en su mayoría muestran una mayor inestabilidad frente a la humedad cuando las capas son menores de 100 nm de espesor.

2.2.2. Electroodos de tres capas de tipo óxido / metal / óxido

Al combinar las propiedades de los óxidos metálicos con las de capas metálicas delgadas que pueden permanecer transparentes, el rendimiento de ITO también es posible en Sustrato flexible. Los electroodos de tres capas consisten en capas de óxido / metal / óxido con espesores del orden de 5 a 40 nm para el óxido y de 5 a 15 nm para el metal [25].

Los métodos de deposición son por pulverización o por evaporación al vacío. Según Los materiales involucrados la combinación óptima a menudo se aproxima por simulación numérica y posteriormente verificada experimentalmente [26]. Además, este tipo de capa se puede depositar sobre todo la capa activa de una OPV sin dañarla, a diferencia de una capa ITO depositado por pulverización [27].

2.2.3. Polímeros conductores

Aunque son más bien utilizados como aislantes eléctricos en distintas aplicaciones, Los polímeros pueden volverse conductores si tienen la estructura química adecuada. Este descubrimiento se publicó en 1977 y sentó las bases para la electrónica orgánica. Estos polímeros se hacen conductores después del dopaje químico, es decir por oxidación o reducción de la cadena del polímero. Destacan los trabajos realizados desde los años 80; en particular los realizados sobre politiofenos [28]. Entre los compuestos disponibles, el polímero conductor más emblemático en el campo de la electrónica orgánica sigue siendo poli (3,4-etilendioxitiofeno) dopado con poli (estireno sulfonato) (PEDOT: PSS), cuya estructura se muestra en la Figura 08. El bloque PEDOT juega el papel del polímero conjugado, dopado con el bloque PSS, que también sirve como agente solubilizante. Este dopaje se produce en forma de oxidación, que tiene el efecto de conferir al PEDOT: PSS un aumento en sus propiedades de transporte de huecos. Es fácilmente sintetizable a gran escala y luego se puede dispersar generalmente en agua al 1-2% en peso.

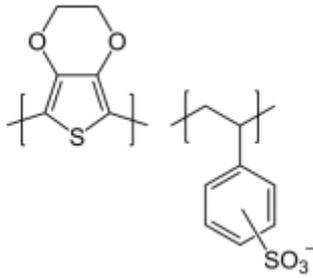


Figura 08. Estructura química del polímero PEDOT (poli (3,4-etilendioxitiofeno)) dopado con poliestireno sulfonato.

2.2.4. Materiales a base de carbono

2.2.4a. Nanotubos de carbono

Estudiados desde principios de la década de 1991 [29], los nanotubos de carbono (NTCs) han inspirado una nueva base de experimentos en diversos campos científicos [30]. Se pueden distinguir dos tipos de nanotubos (de pared simple y de pared múltiple), que se representan en la Figura 09. Dependiendo de la quiralidad alrededor de la pared, pueden tener un comportamiento de semiconductor o metálico [31]. Su aplicación prevista en tantos usos diferentes proviene de sus excelentes propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. A pesar de estas muchas ventajas, los NTCs aún están luchando por estar presentes en aplicaciones comerciales debido a impurezas presentes durante su fabricación, así como la amplia distribución de sus dimensiones [32].

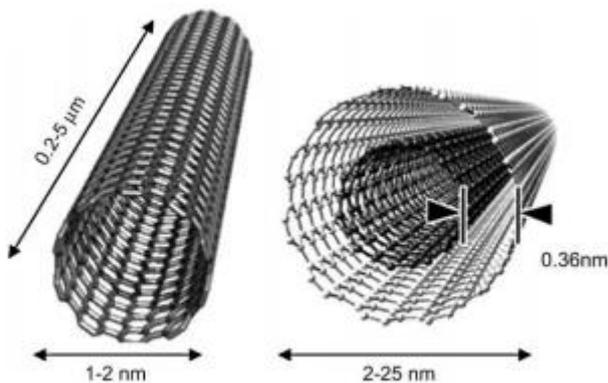


Figura 09. Estructura de nanotubos de carbono simples y de paredes múltiples.

2.2.4b. Grafeno

Dependiendo del contenido de los grupos de acetileno el grafeno es una forma alotrópica del carbono. Su estructura es laminar plana de un átomo de espesor; dichos átomos quedan unidos con hibridaciones tipo sp y sp^2 dispuestos en una red cristalina. Se puede visualizar como un entramado de anillos bencénicos conectados por enlaces acetileno.

La tecnología basada en CNT es aún más madura que la de su forma "desenrollada", grafeno, cuya estructura se muestra en la Figura 10. Procedente directamente del grafito, los investigadores que lo aislaron en 2004 [33] obtuvieron el Premio Nobel de Física en 2010. Su estructura única también le confiere propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas.

Sin embargo, además de ser difícil de producir en gran cantidad con un buen rendimiento el grafeno es especialmente reacio a permanecer en láminas individuales, aunque sin embargo aseguran la mayor parte de sus características. El enfoque más clásico, para recuperar estas láminas de grafito se llama "de arriba a abajo", por lo que la exfoliación del grafito conduce al aislamiento del compuesto capa por capa.

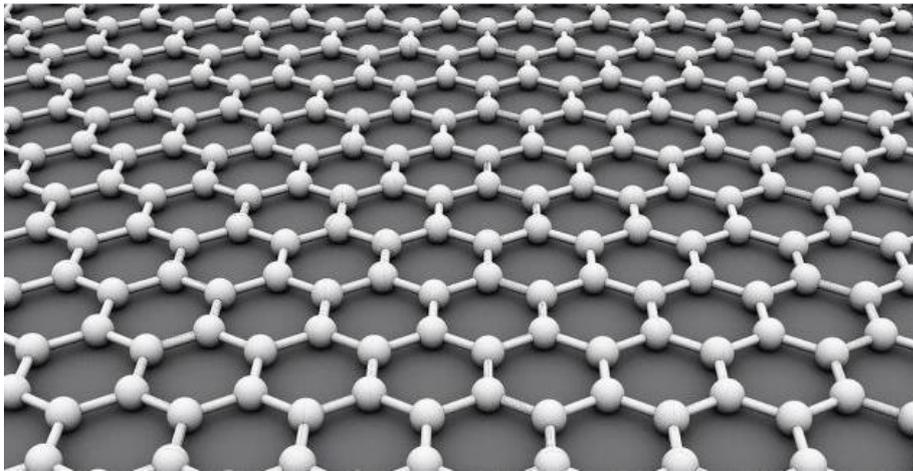


Figura 10. Estructura de Grafeno.

2.2.5. Los metales

Se sabe que los metales en general están entre los materiales más conductores, pues se obtiene una buena conducción de corriente por su alta densidad de electrones libres. Algunos investigadores desarrollaron películas transparentes a base de metal que retendría su conductividad. Hay tres formas principales en el uso de compuestos metálicos para formar un electrodo transparente:

1. La formación de una rejilla metálica de dimensiones optimizadas para pasar fotones permitiendo el transporte de electrones.
2. La deposición de capas metálicas de menos de 15 nm de espesor.
3. La deposición en capas delgadas de nanopartículas o nano cables metálicos (NWs).

2.2.5a. Electrodo de rejilla

La idea principal de una red en forma de rejilla radica en la posibilidad de preservar la conductividad del metal, al tiempo que garantiza una buena transparencia entre las pistas conductoras de la rejilla. Queda por encontrar un compromiso entre el grosor del metal y las dimensiones de la rejilla (ancho y espaciado entre las fibras) dependiendo de si están dispuestas en panal o en líneas rectas. Además, este electrodo tiene una rugosidad equivalente a la altura de las pistas, que debe alcanzar varias decenas de nanómetros para mantener una resistencia cuadrada aceptable. Esto representa una desventaja significativa al integrar una red de este tipo en una pila de células OPV; de ahí la adición frecuente de una capa continua de PEDOT: PSS para superar esta superficie [34].

2.2.5b. Nanopartículas y nanocables

La nanociencia y la nanotecnología se refieren a la ciencia y técnica en la que se estudian, obtienen y manipulan materiales y dispositivos a escala nanométrica (entre 1 y 100 nm). Los romanos en la antigüedad ya fabricaban cristales con metales en escala nanométrica (de este período proviene la copa de Licurgo) [35][36]. En 1857, Michael Faraday publicó el primer estudio científico sobre coloides. En este trabajo se estudiaba experimentalmente la influencia de partículas muy pequeñas de oro (y otros metales) sobre la luz [37]. Esta rama de la ciencia ha revolucionado diversos ámbitos científicos e industriales a partir del desarrollo de herramientas para la caracterización y manipulación de estructuras a nanoescala (el microscopio electrónico de transmisión y barrido, la microscopía de fuerza atómica y efecto túnel, etc.) y el descubrimiento de nuevos materiales (los fullerenos, los nanotubos de carbono, el grafeno, etc.) [36]. En la nanoescala, la materia exhibe algunas propiedades que pueden ser diferentes de las propiedades tanto de átomos y moléculas que a nivel macroscópico. La aparición de estas propiedades se relaciona con la gran energía superficial y el mayor número de átomos superficiales (cuanto más pequeña es una partícula, la fracción de átomos en la superficie aumenta [38] [39]).

Las nanopartículas metálicas pueden obtenerse principalmente por dos métodos (Figura 11):

(a) el método físico (top-down), consiste en la subdivisión mecánica del metal y (b) el método químico (bottom-up), que consiste en la nucleación y el crecimiento de las partículas a partir de los átomos metálicos. El método químico ofrece ventajas en cuanto al control del tamaño y reproducibilidad.

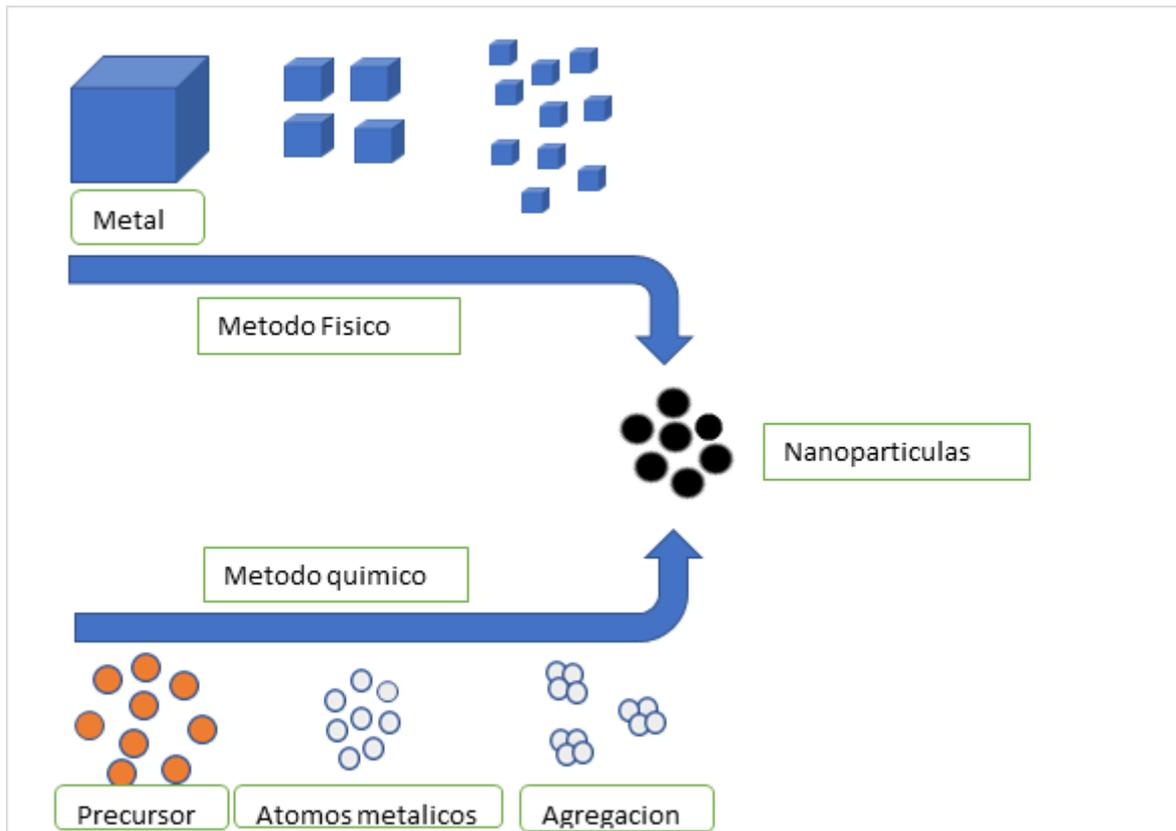


Figura 11. Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas.

2.3. PEDOT - poli (3,4-etilendioxitiofeno)

El PEDOT (poli (3,4-etilendioxitiofeno)), a veces abreviado con el acrónimo PEDT, es un polímero conductor de tipo p (aceptor de electrones), que consiste en monómeros 3,4-etilendioxitiofeno o EDOT.

Es un compuesto orgánico que es a la vez conductor y transparente, bastante estable (por lo que puede exponerse a la luz sin degradarse rápido, y un bajo potencial rédox, lo cual permite la integración en estructuras compuestas sin desencadenar el fenómeno de "corrosión" de otros materiales orgánicos.

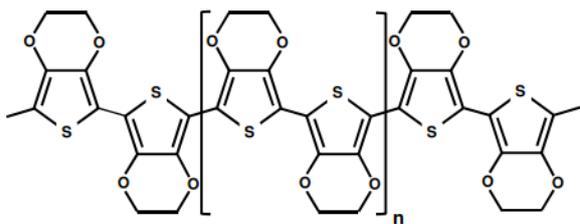


Figura 12: Estructura química del polímero PEDOT (poli (3,4-etilendioxitiofeno)) en estado neutro.

3. Técnicas usadas para mejorar la conductividad del PEDOT

Se han explorado varias maneras para aumentar la conductividad de las películas PEDOT, incluyendo la adición de surfactantes aniónicos [40] o solventes con alta polaridad, tales como DMSO o metanol [41] para acercarse a los valores compatibles con las aplicaciones seleccionadas. En comparación con otros polímeros conductores, el PEDOT: PSS tiene la ventaja de permanecer relativamente transparente con conductividades comparables, de ahí su posible uso como ese electrodo transparente más allá de una sola capa de orificios de transporte [42]. Sin embargo, surgen varios problemas, incluida la conductividad que permanece por debajo de otras alternativas a igual transparencia [43] pero también la higroscopia y acidez de este material.

De hecho, la presencia del grupo PSS induce fuertes interacciones con el agua, principalmente de la humedad ambiental, pero también con posibles disolventes de las capas a depositar encima [44]. Además, la agrupación está cargada negativamente y por eso el medio es muy ácido, lo que, junto con la higroscopia, se producen películas PEDOT: PSS relativamente inestables para un uso prolongado en módulos OPV. La estabilidad puede mejorarse con aditivos [45]. Por otra parte, también es posible formar capas compuestas con este polímero y nanomateriales basados en carbono o metales [46]. La combinación de tres materiales diferentes es incluso concebible [47] con el injerto de nanopartículas de oro en nanotubos de carbono de paredes múltiples para crear una red tridimensional antes de insertarla en una matriz PEDOT: PSS. También se han estudiado los nanomateriales químicos para asociar con el polímero, siempre con el propósito de aumentar la conductividad y robustez del electrodo transparente. Todos estos avances harían que el electrodo PEDOT: PSS sea un reemplazo potencial para ITO.

Otros nanomateriales basados en carbono están cada vez más presentes en el campo de Electrónica orgánica, en particular nanotubos de carbono y grafeno.

3.1. Disolventes

Desde el descubrimiento de la mejora de la conductividad mediante el uso de aditivos, un gran número de estudios se han enfocado a desarrollar una explicación adecuada [48][49]. Curiosamente los efectos de estos aditivos son independientes de si permanecen en la película después de secarse o no. Aunque no era estrictamente necesario el paso de

calentamiento para la formación de la película, se ha descubierto que un tratamiento térmico podría aumentar aún más la conductividad. En general se ha descrito que una alta solubilidad en agua, un punto de ebullición alto y una constante dieléctrica alta son características comunes de los solventes utilizados para este fin, pero concentraciones bajas del aditivo son suficientes para lograr el efecto deseado. A pesar de que la concentración de estos aditivos es baja en la mezcla inicial, su concentración aumenta en el proceso de formación de la película debido a su baja presión de vapor en comparación con el disolvente principal, el agua. La interpretación generalmente aceptada a este efecto es que los disolventes se disuelven parcialmente en el complejo PEDOT:PSS, creando así una oportunidad para un reordenamiento morfológico de las cadenas de PEDOT. La reorganización produce una menor resistencia y por lo tanto aumenta la conductividad general de la película.

3.2. Ácidos

Se ha logrado una mejora más reciente en los valores de conductividad con el uso de ácidos como tratamiento adicional mediante la inmersión en solución o en presencia de sus vapores. Hemos encontrado numerosos estudios que emplean diferentes ácidos, por ejemplo, halobenzoico, hidroyódico [50], metanosulfónico solo [51][52] o combinado con fosfórico [53] o nítrico [54]. La Tabla 01 resume las características ópticas y eléctricas de algunas de estas películas resultantes.

Se han realizado algunos intentos para establecer una figura de mérito (FoM) que permita la comparación directa entre diferentes materiales. La idea básica detrás de esta FoM es establecer un cociente entre las propiedades ópticas y eléctricas. Por lo tanto, la expresión más simple para esta FoM sería $\frac{T}{R_s}$, siendo T la transmitancia óptica y R_s la resistencia de la lámina,

agregando un coeficiente adicional para compensar el peso excesivo de la resistencia de la hoja en el resultado general. La FoM resultante, acuñada φ_{rc} sería:

$$\varphi_{rc} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (1)$$

Más recientemente se ha propuesto un FoM más elaborado basado en la siguiente expresión:

$$T = \left(1 + \frac{1}{2R_s} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{dc}}}\right)^{-2} \quad (2).$$

Donde la permeabilidad al vacío es $\mu_0 = 1.26 \times 10^{-6} \text{ Hm}^{-1}$, el vacío es $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ y la permitividad σ_{dc} representa la conductividad eléctrica y σ_{op} la conductividad óptica.

Ácido	Rs/Ohms q^{-1}	σ /scm ⁻¹	t/cm	T/%	λ /nm	FoM Haacke	FoM Coleman
Halobenzoico	43	-	-	81	Rango visible	2.9E-03	40.2
Hidroiódico	95	-	-	92	550	4.6E-03	46.6
Nítrico	26	4100		92	Rango visible	1.7E-02	170.4
Sulfúrico	109	2615	3.50E-06	97	550	6.7E-03	112.5

Tabla 01. Características ópticas y eléctricas de las películas de PEDOT: PSS tratadas con diferentes ácidos. (Rs) La resistencia superficial de la lámina, transmitancia (T), longitud de onda (λ), FoM Haacke (calculado con la ecuación 1), FoM Coleman (calculado con la ecuación 2).

2.3. Sales, líquidos iónicos, zwitteriones

El uso de líquidos iónicos como un aditivo de mejora de la conductividad fue propuesto por primera vez por Döbbelin y luego aplicado por otros grupos como Badre et al. [55]. Ellos lograron un impresionante valor de 2083 S/cm y un valor de FoM de 244. El uso de diferentes sales también ha demostrado promover una mejora sustancial en la conductividad. El uso de cloruro de cobre (CuCl₂) y otras sales (AgNO₃, InCl₃, LiCl, NaCl o las soluciones acuosas de MgCl₂ y NiCl₂) se han descrito por primera vez por Xia et al [56], alcanzando una conductividad de 140 S/cm, aumentando aún más a 192 S/cm con el uso de sales de indio [57]. Más recientemente, el uso de sales orgánicas (yoduro de metilamonio y bromuro de metilamonio) [58] en soluciones orgánicas ha aumentado esos valores hasta 2100 S / cm. Algunos otros enfoques se han basado en el uso de polielectrolitos [59].

2.4. Otros enfoques

Se han propuesto varios enfoques hacia la modificación de las fórmulas existentes de PEDOT: PSS manteniendo o aumentando sus propiedades de conducción. capas de PEDOT-PSS tratadas con sorbitol con conductividades de 102 S / cm se han utilizado como pegamento eléctrico por el grupo Y. Yang [60][61]; Riedel et al [62] lograron una mejora de la conductividad a través de compuestos de PEDOT/PSS / SiO₂. Farah et al [63] lograron, una mejora en un factor tres mediante recocido térmico rápido. Un informe reciente de películas obtenidas mediante "shear-solution" ha logrado un impresionante valor de conductividades 4600 S / cm. Capas de PEDOT-PSS tratadas con Polisiloxano llegaron a alcanzar 100 Ohms/sq y con 80% de transmitancia. junto con PEDOT PSS (con PEGMA) llegaron a 160 Ohms/sq y 87% de transmitancia. Sustitución de PSS: finalmente, se han obtenido las propiedades analógicas de PEDOT: PSS con otros contadores ptoluenosulfonato (PEDOT: PTS) propuesto en películas con 100 Ohms/sq y también se han probado otras formulaciones para lograr conductividades entre 17 y 59 S/cm y transmisiones más del 80%. Trifluorometilsulfonil

también se propuso como una alternativa [64], obteniendo conductos superiores a 260 S / cm al 91% transmitancia, y Poli (p-estireno sulfonato-co-ácido acrílico de sodio) (PSA) también se ha probado con éxito.

4. Técnicas de preparación

4.1. El método de rotación (spin-coating)

El método de deposición de películas delgadas spin coating o también conocido como de rotación, es una técnica muy utilizada en microelectrónica para la deposición de polímeros especiales o fotoresistentes. La técnica de spin-coating difiere de otras en el sentido de que en ésta las películas son depositadas por centrifugación y comprende cuatro etapas: deposición, rotación acelerada, rotación desacelerada y evaporación. Durante la etapa de deposición, el líquido es dispersado sobre la superficie del sustrato. En la etapa de aceleración, el líquido fluye radialmente hacia fuera debido a la aceleración centrífuga y en la etapa de desaceleración, el exceso de líquido fluye hacia el perímetro de la película formando unas pequeñas gotas de compuesto. Durante estos procesos tiene lugar la evaporación, convirtiéndose en el principal mecanismo de adelgazamiento de la película [65][66].

Una de las ventajas de las películas depositadas con la técnica de spin-coating es que éstas tienen un espesor uniforme y tienden a mantenerse debido a que la viscosidad del líquido no depende de fuerzas tangenciales y no varía sobre el sustrato. El espesor de las películas depositadas queda determinado de dos maneras: la primera es considerando al líquido como Newtoniano, donde el espesor final de la película se puede determinar por la siguiente ecuación:

$$h_{final} = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_2 \omega^2}\right)$$
 donde h_{final} es el espesor de la película, $\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right)$ es la densidad del solvente, ρ es la densidad de la solución, η es la viscosidad de la solución, e es la ratio de evaporación del solvente y ω es la velocidad angular de rotación del sistema [67].

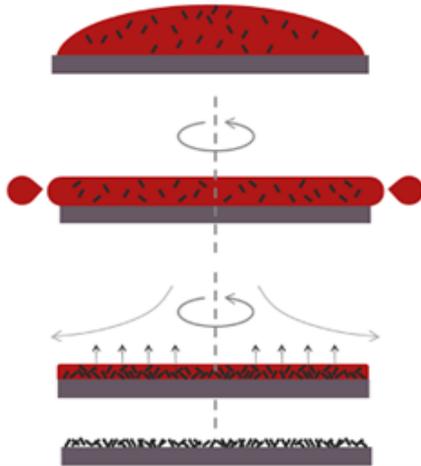


Figura 13. Proceso de Spin Coating.

4.2. El método de deposición por spray (Spray Coating)

El spray coating o técnica de deposición por spray es un método ampliamente conocido en el sector industrial, sobre todo para pintar las carrocerías de los automóviles. El fluido en cuestión es atomizado en la boquilla del cabezal de pulverización, que genera un flujo continuo de gotitas como se muestra en la Figura 14. Los sistemas neumáticos se basan en usar un chorro de aire a presión o gas (por ejemplo, nitrógeno o argón) que rompe el líquido en gotitas en la boquilla. Los principales parámetros para el proceso de atomización son la tensión superficial, la viscosidad, la densidad del fluido, las propiedades de flujo de gas, y diseño de la boquilla. La calidad de la capa revestida se define por el comportamiento de humectación, propiedades de la superficie, la distancia de trabajo, velocidad de revestimiento, tamaños de gota, y la cantidad de capas pulverizadas. Además de la interacción fluido-superficie, el impacto cinético de las gotitas puede influir en la propagación de las gotitas. La temperatura de la superficie desempeña un papel importante también. La forma más simple de un sistema neumático es una pistola de aerógrafo, aunque existen métodos más avanzados de generación de rociado que están siendo investigados tales como la electropulverización [68]. Las principales ventajas del spray coating son la mínima cantidad de material desperdiciado y también cabe destacar que es totalmente compatible con métodos roll to roll (R2R) y además el secado rápido de las gotitas pequeñas permite recubrimientos multicapa con sistemas de disolventes individuales.

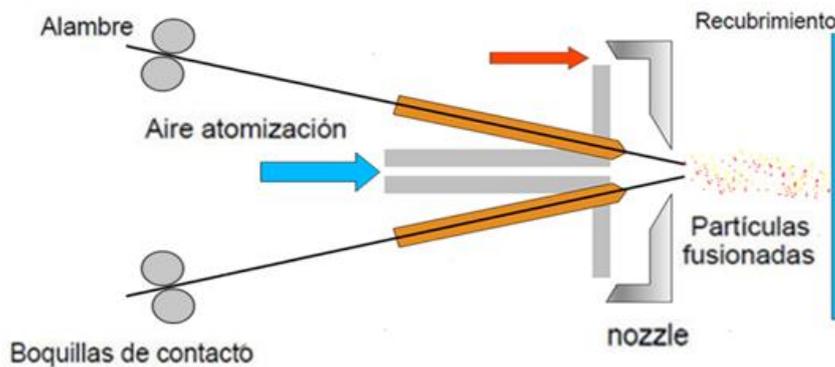


Figura 14. Proceso Spray Coating.

4.3. El método de deposición por cuchilla (Doctor Blading)

La técnica doctor blading, también conocido como blade coating o deposición por cuchilla, es un método utilizado para la fabricación de películas o capas con una gran superficie sobre substratos rígidos o flexibles. El espesor de la capa va a ser definido por el hueco o distancia existente entre la cuchilla y la superficie. Si la deposición de películas se está haciendo a nivel de laboratorio, lo habitual es que sea la cuchilla la que se desplace a lo largo de la superficie, mientras que, si se trata de procesos a gran escala combinados con técnicas R2R, la cuchilla permanece fija, siendo el substrato el que se mueve para obtener el grosor de capa deseado. A pesar de la sencillez que muestra esta técnica, se han de tener en cuenta que existen parámetros que influyen sobre la formación de la película como son la energía superficial del substrato, la tensión superficial del fluido, la viscosidad o la temperatura de la superficie. El espesor de la capa “seca” puede ser calculado mediante la siguiente ecuación.

$$d = \frac{1}{2} \cdot g \cdot c \cdot \rho$$

Donde g es la distancia entre la cuchilla y el substrato, c la concentración de sólidos en el fluido que dará lugar a la capa en g/cm^3 , y ρ la densidad del material una vez formada la capa en g/cm^3 . En contraste con el spin coating, el método de doctor blading permite el ahorro de material, ya que el fluido que da lugar a las capas es utilizado por completo. Además, es compatible con la impresión R2R, lo que significa que puede ser fácilmente transferible a un entorno de deposición R2R. Por lo tanto, se trata de una técnica muy adecuada para la producción en masa. No obstante, la optimización de las condiciones de deposición debe ser más elaborada, haciendo que este método sea algo impopular en los laboratorios [69].

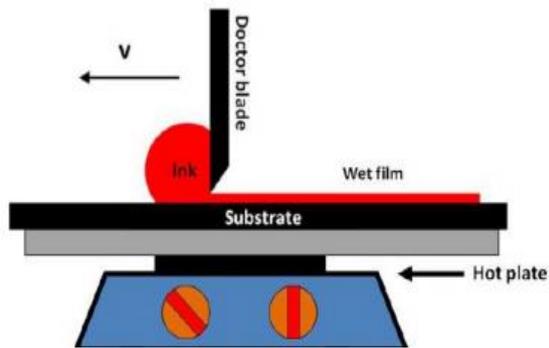


Figura 15. Ilustración esquemática de la técnica doctor blading.

4.4. Técnicas Roll to Roll (R2R)

Son aquellas que, durante el impresionado o la deposición de las capas, el sustrato es desenrollado del rollo en el que se encuentra, pasa a través de la máquina de impresión o deposición correspondiente y finalmente se vuelve a enrollar. Idealmente, el sustrato puro debería entrar en la máquina de procesamiento por un lado y salir por el otro como una célula solar orgánica flexible. Por lo tanto, el sustrato deberá poseer como propiedad la flexibilidad mecánica [70].

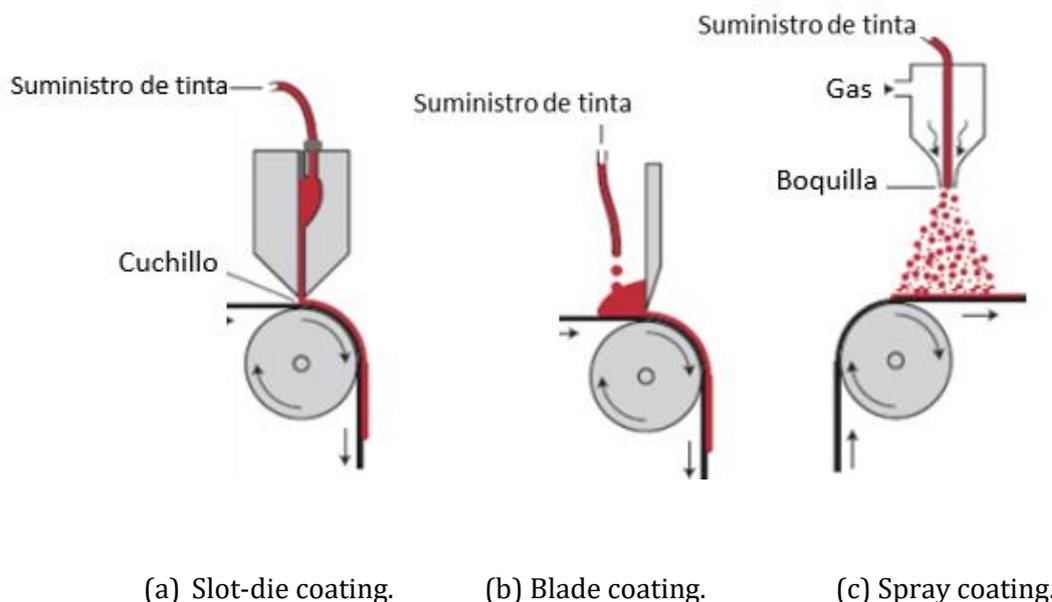


Figura 16. Ilustración esquemática de la técnica Roll to Roll.

Existen diversas técnicas que se pueden definir como Roll to Roll: gravure coating, slot die coating, curtain coating, etc.,

y, por otra parte, están las que son compatibles con el funcionamiento Roll to Roll como pueden ser el spray coating o el doctor blading, ya que el hecho de que el sustrato se encuentre arrollado no afecta en modo de trabajo para la creación de las capas. En la imagen anterior se puede apreciar el esquema de funcionamiento de algunas de ellas.

5. Objetivos y planificación

El presente trabajo de fin de máster se titula: “Fabricación de electrodos transparentes por tecnologías de impresión. Aplicación en dispositivos de generación y almacenamiento de energía”, puesto que ése es su mayor objetivo, lograr la mejora de resultados utilizando distintos métodos de fabricación a los que se van a aplicar diversas variaciones respecto a su forma convencional de aplicación. El primer paso que nos proponemos es conseguir la fabricación de electrodos transparentes a bajo coste que presenten unos resultados de eficiencia razonables, determinando cuáles son las condiciones que nos llevan a ello para poder reproducirlas *a posteriori* metódicamente. Una vez definidas las condiciones de reproducibilidad, el siguiente objetivo será obtener la mayor conductividad y transparencia de PEDOT: PSS posible.

6. Equipos

6.1. Limpiador por ultrasonidos

Funcionamiento: Un limpiador ultrasónico es un dispositivo de limpieza que utiliza los ultrasonidos (generalmente de 15-400 kHz) y una adecuada solución de limpieza para limpiar objetos delicados. Los ultrasonidos no son efectivos sin la solución de limpieza, éstos precisan una solución apropiada para cada objeto y la suciedad a limpiar.



Figura 17. Limpiador ultrasonidos.

6.2. Placa calefactora

Funcionamiento: en el laboratorio, las placas calefactoras se utilizan generalmente para calentar el material de vidrio o su contenido. Poseen un selector de potencia que permite ajustar la emisión térmica y el tiempo necesario para calentar un determinado recipiente.

Una placa analógica típica tiene unas dimensiones aproximadas de 300 x 300 mm y una superficie de cerámica capaz de resistir el ataque químico. Alcanzan temperaturas máximas en la superficie de hasta 450 °C, aunque por lo general no se emplean temperaturas tan elevadas.

Sus aplicaciones son muy variadas, aunque predomina el calentamiento de recipientes con líquidos como vasos de precipitados, matraces de fondo plano... Se deben cumplir las instrucciones de uso y mantenimiento y cumplir los requisitos de seguridad para evitar accidentes

Algunas placas también contienen un agitador magnético, permitiendo que el líquido calentado se agite de forma automática si introducimos en él un pequeño imán o barra de agitación.



Figura 18. Placa calefactora.

6.3. El Potentiostato SP-50



Figura 19. La estación de medida de cuatro puntas SP-50.

El Potentiostato SP-50 es un equipo capaz de suministrar voltaje o corriente controladas orientado para ser utilizado en aplicaciones en electroquímica general y corrosión.

6.4. Estación de medida de cuatro puntas Suss Microtech EP-4.

La resistencia superficial se midió con el equipo Suss Microtech EP-4, este equipo puede ser configurado para mediciones de dos y cuatro puntas según se requiera; en este trabajo se utilizó el método de cuatro puntas.

La prueba de cuatro puntas es el método más común para medir resistividad en películas delgadas de semiconductores, El método consiste en colocar las 4 puntas sobre la película delgada que deseamos medir, se hace fluir una corriente I entre las puntas de prueba 1 y 4, generando una diferencia de potencial V , la cual es medida con las puntas 2 y 3 [71].



Figura 20. Estación de medida de cuatro puntas Suss Microtech EP-4.

7. Métodos de caracterización de la película

7.1. Resistencia superficial - método de 4 puntas

Para la mayoría de los electrodos transparentes, que son películas delgadas de menos de 500 nm de espesor, se evalúa la resistencia cuadrada (también llamada resistencia de superficie, en lugar de conductividad. Expresado en ohmios / cuadrado (Ω /sq), esta cantidad se determina mediante el método de 4 puntas mostrados esquemáticamente en la figura 21.

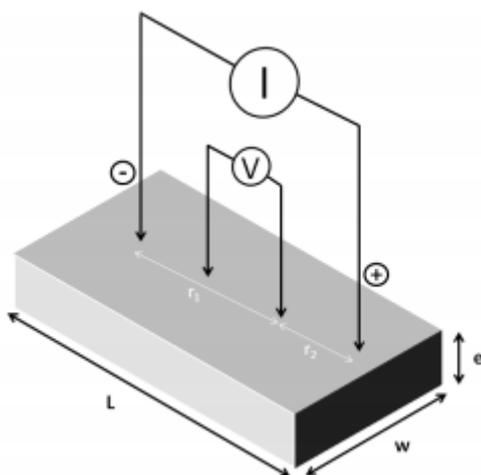


Figura 21. Diagrama de operación de una medida de resistencia superficial por el método de cuatro puntas.

Al inyectar una corriente eléctrica fija entre las dos puntas exteriores, el voltaje resultante entre los dos puntos internos se mide, y los cuatro puntos tienen un mismo espaciado. Gracias a la siguiente relación podemos volver a la resistencia cuadrada:

$$R^2 = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{U_{medido}}{I_{aplicada}} \dots (1)$$

Esta ecuación es válida sólo bajo ciertas condiciones que requieren algunos controles antes de la medición, como la temperatura que debe estar alrededor de 23 ° C y el espacio entre cada punto debe ser idéntico [72].

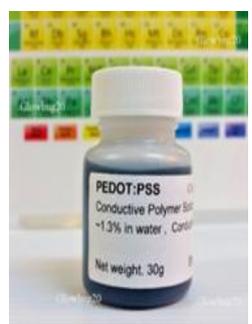
8. Procedimiento experimental

Materiales utilizados:

Se utilizaron distintos tipos de dispersiones PEDOT: PSS comerciales, con diferentes concentraciones y conductividades.

Estos compuestos son:

- Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)

	<p>Nombre comercial: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)</p> <p>Concentración: 1.3 wt % dispersion in H2O</p> <p>Conductividad eléctrica: 1 S/cm</p> <p>Nombre del fabricante: Sigma-Aldrich</p>
---	--

- Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

	<p>Nombre científico: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)</p> <p>Concentración: 1.3%</p> <p>Densidad: 1.00 g/cc</p> <p>Resistividad eléctrica: 0.00120 ohm-cm</p> <p>Nombre del fabricante: Heraeus Deutschland GmbH</p>
---	--

- Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

	<p>Nombre científico: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)</p> <p>Densidad: 1.00 g/cc</p> <p>Resistividad eléctrica: [500 – 5000] Ohm.cm</p> <p>Nombre del fabricante: Heraeus Deutschland GmbH</p>
--	--

- Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)

	<p>Nombre científico: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)</p> <p>Concentración: 3.0-4.0% in H₂O</p> <p>Conductividad: >200 S/cm</p> <p>Nombre del fabricante: Sigma Aldrich</p>
--	---

De entre las diferentes opciones descritas en la literatura para aumentar la conductividad del PEDOT:PSS, en este trabajo se realizaron tres procesos diferentes para mejorar la conductividad, basados en los procesos encontrados en la literatura científica...

8.1. Método general de preparación.

Proceso de limpieza y preparación de sustratos

Previamente a la deposición de las películas de PEDOT, a los sustratos se les realizó el siguiente proceso de limpieza.

Baño en acetona (10 minutos): se llena un vaso de precipitados con acetona hasta que el sustrato queda totalmente sumergido y se introduce en el dispositivo de ultrasonidos durante 10 minutos. Baño en isopropanol (10 minutos): sacamos el sustrato con unas pinzas y lo ponemos a secar sobre papel secante y luego lo sumergimos en otro vaso que contenga isopropanol durante otros 10 minutos en la máquina de ultrasonidos.

8.1.1. Primer método de tratamiento el PEDOT

Adquirimos una solución acuosa PEDOT: PSS y generamos dos tipos de películas: sin tratamiento posterior y con tratamiento posterior. Las primeras se obtuvieron utilizando directamente Clevios PH1000 mientras que las segundas fueron tratadas con aditivos de tipo alcohol, en concreto metanol, después de la deposición; el Clevios PH1000 es de Heraeus con

una concentración de PEDOT: PSS de 1.3% por el peso, y la relación de peso de PSS a PEDOT fue de 2,5.

Sacamos los sustratos del área 2x2 cm² y 1,1 mm de espesor, que se limpiaron con ultrasonidos sucesivamente en agua detergente y dos veces con agua desionizada durante 15 minutos cada uno. Posteriormente se seca en un horno a 130 C°.

Las películas fueron depositadas por spin coating, técnica para la que se utilizaron los siguientes pasos:

Una vez finalizado el proceso de limpieza por ultrasonidos, colocamos el sustrato sobre el centro de la placa circular que se encuentra en el interior del dispositivo y ponemos en marcha la bomba de vacío para que el sustrato gire pegado a ella, de forma que el líquido se esparza sobre su superficie. El PEDOT: PSS es filtrado a través de un filtro de jeringa de 0,45 mm, se reviste por centrifugación, habitualmente a 1800 rpm durante 60 s.

A continuación, y antes de la deposición del PEDOT, echamos con una pipeta unas gotas de isopropanol sobre el sustrato posicionado siguiendo la técnica Spin coating puesto que el isopropanol facilita y mejora la adhesión del PEDOT al sustrato. Cerramos la tapa del dispositivo, se pone en marcha y se deja que gire.

Debido a que un tiempo mayor de giro implicaría un secado completo del isopropanol controlamos el tiempo de centrifugado. Pasado este tiempo, pulsamos el botón de parada. Posteriormente, y mientras esperamos a que pare de girar el sustrato para poder abrir la tapa, llenamos una jeringuilla con PEDOT: PSS y colocamos un filtro en su boquilla. Una vez abierta la tapa del dispositivo, seleccionamos en el menú la velocidad de giro y depositamos el PEDOT: PSS y lo ponemos en marcha otra vez, echamos unas gotas sobre la superficie de 2x2 cm lo más uniformemente posible, lo extendemos, paramos el giro, y se pone en marcha de nuevo, pero esta vez permitiendo que finalice el tiempo programado en ella para que el PEDOT: PSS quede bien adherido y en una concentración uniforme

. En los tratamientos posteriores, las películas son calentadas en una placa calefactora durante 20 min, y otras películas recocidas con una cantidad de metanol y otros alcoholes por 10 min. A continuación, las películas se secan nuevamente a 140°C durante 5 minutos.

El otro tratamiento de la película se realiza con 120 µL de metanol vertido sobre la película y se seca a 130°C, y el recocido continúa durante 20 min.

8.1.2. Segundo método de tratamiento el PEDOT

Por otro lado, se obtuvieron películas de PEDOT mediante otro tratamiento, en concreto, la polimerización química oxidativa.

- Fabricación de películas de PEDOT

Las películas de PEDOT se prepararon siguiendo estos pasos:

- 1) Preparación de la solución: $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ (0.25 mol L^{-1}) se disolvió en 1 ml de una solución que contenía etanol y PEG-PPG-PEG en la relación 80 y 20 % de peso. Una cantidad de disolvente se añadió cuando fue necesario. El preparado se sónico durante 2 h.
- 2) Recubrimiento de centrifugado: 0.25 mL de la solución oxidativas mezcló manualmente con 5 μL de EDOT antes de ser recubierto por rotación 3000 rpm durante 30 s sobre un sustrato de 2cm x 2 cm y 1,1 mm de espesor. La película resultante fue calentada en una placa caliente a 70°C antes de enjuagar con etanol.
- 3) Deposición multicapa (cuando sea relevante): el paso 2 fue repetido.
- 4) Tratamiento con ácido: el ácido sulfúrico se diluyó en agua desionizada para obtener una solución de $\text{pH} = 1$. Las películas de PEDOT se sumergieron en esa solución de ácido sulfúrico, durante 30 minutos antes de secarse en una placa caliente a 120°C durante 20 minutos.

9. Resultados

9.1. Gráficos y resultados

Aplicamos una corriente variable, se registra el voltaje. Con los datos obtenidos, se introducen en el programa informático EC_LAB y sacamos la pendiente de la recta, un valor de resistencia que luego se convierte en resistencia superficial R_{sh} (Ω/\square). Los resultados gráficos obtenidos con EC_LAB para algunas de las películas se muestran a continuación:

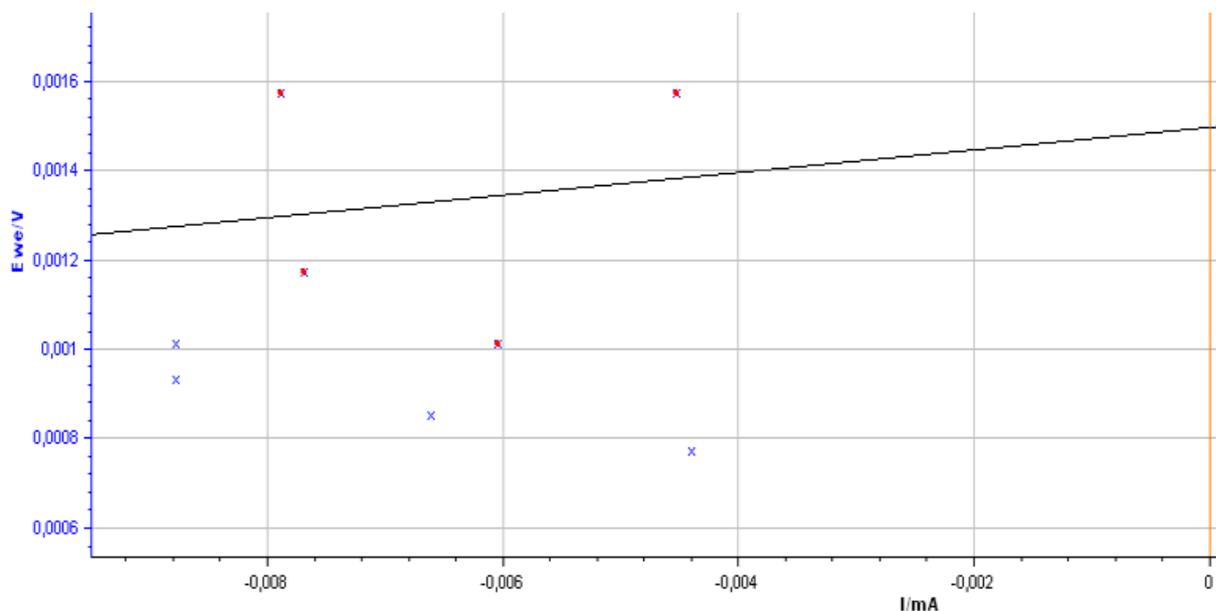


Figura 22. Gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película PH05.

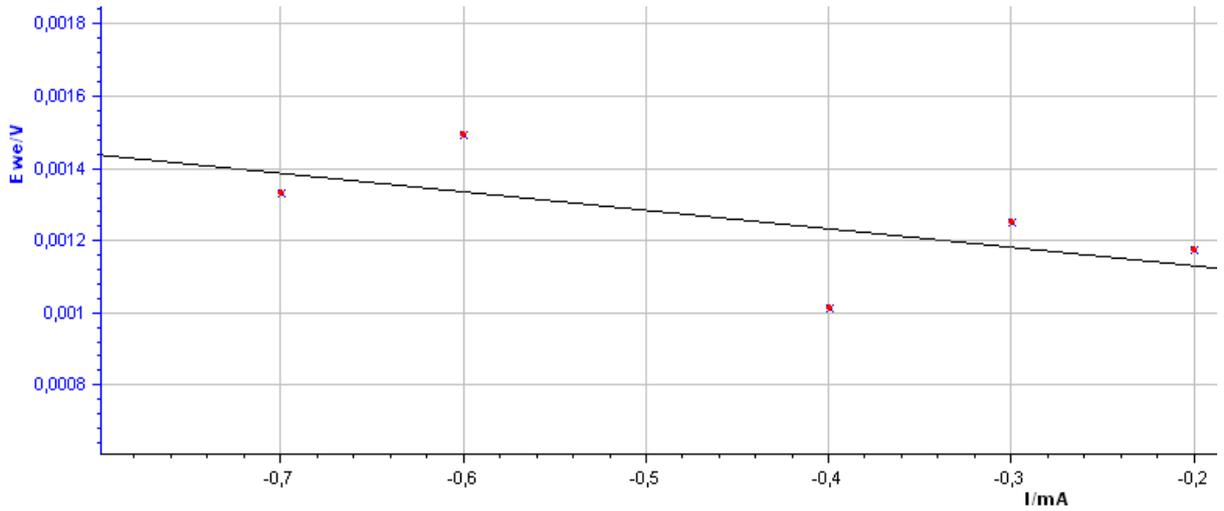


Figura 23. Gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película PHCA01.

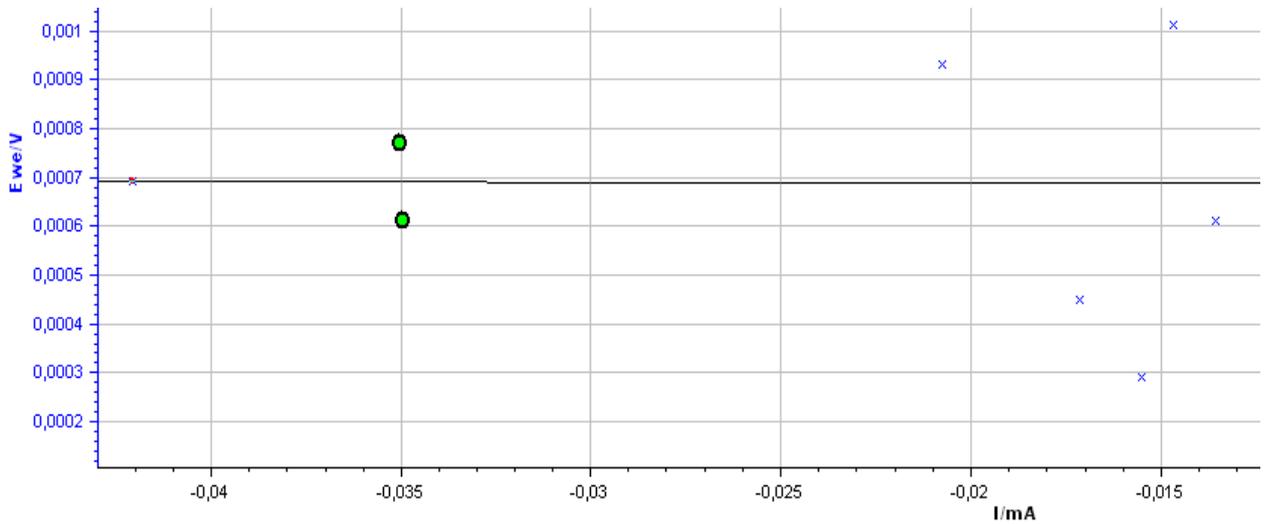


Figura 24. Gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película PHCA02.

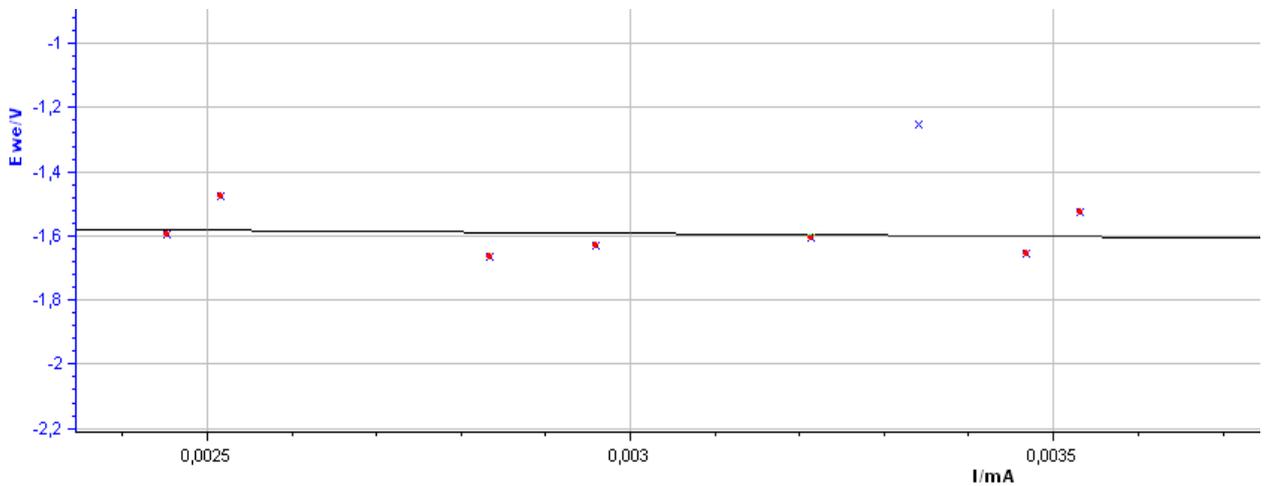


Figura 25. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película PHCA02.

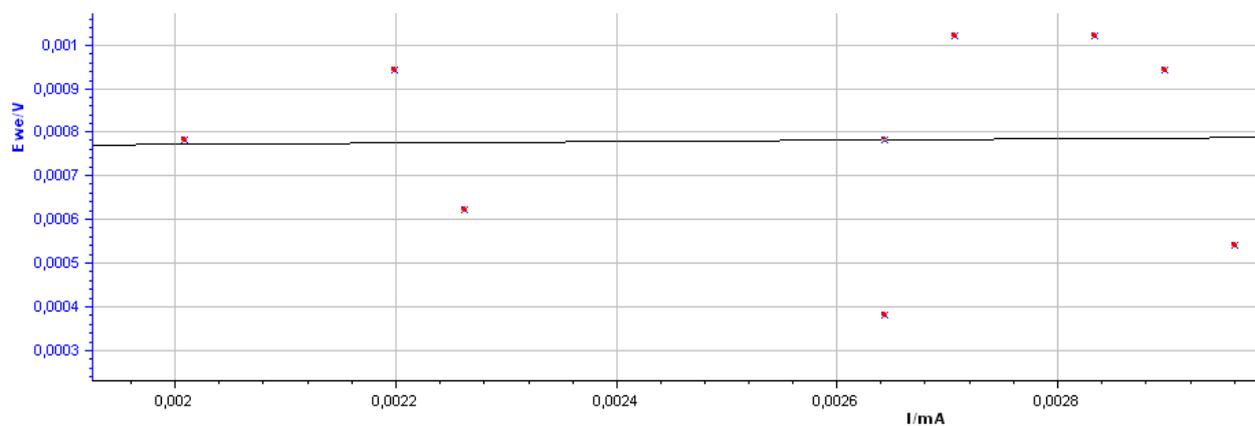


Figura 26. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película CLEVIOS.

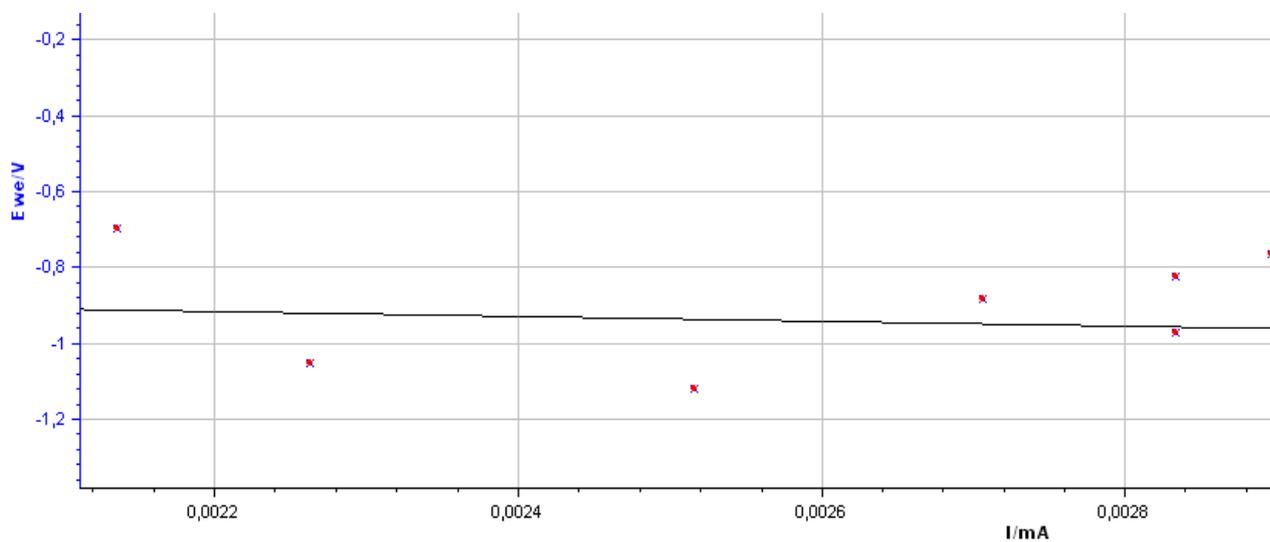


Figura 27. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película CLEVIOS10.

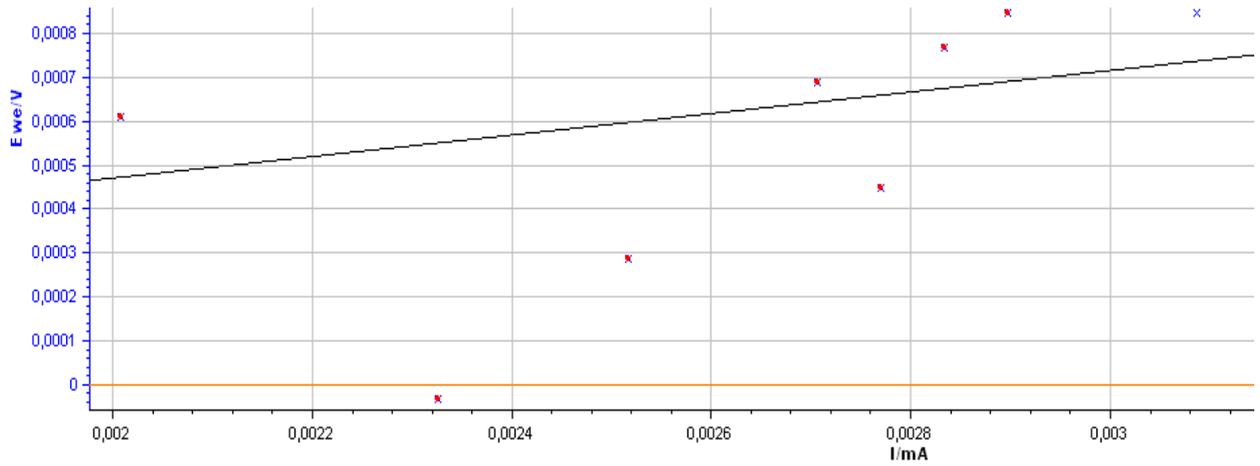


Figura 28. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película Sigma.

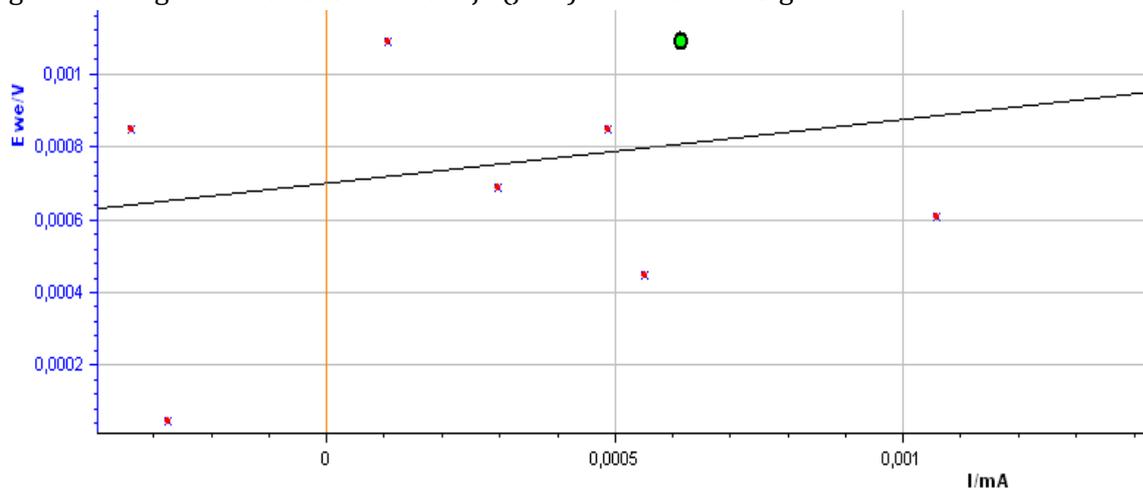


Figura 29. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película SIGMA-M.

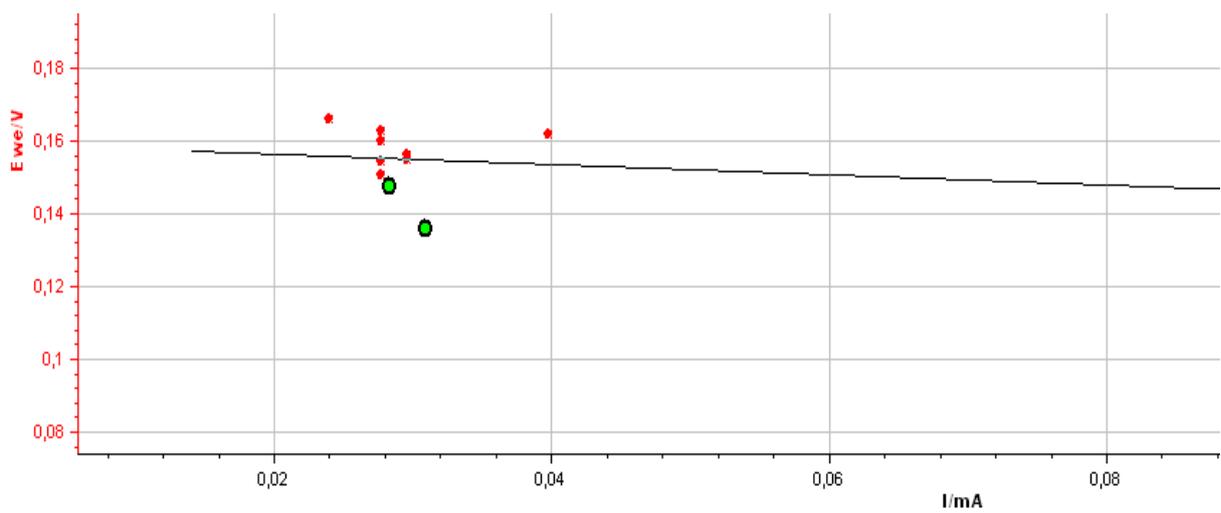


Figura 30. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película SIGMA-AC-M.

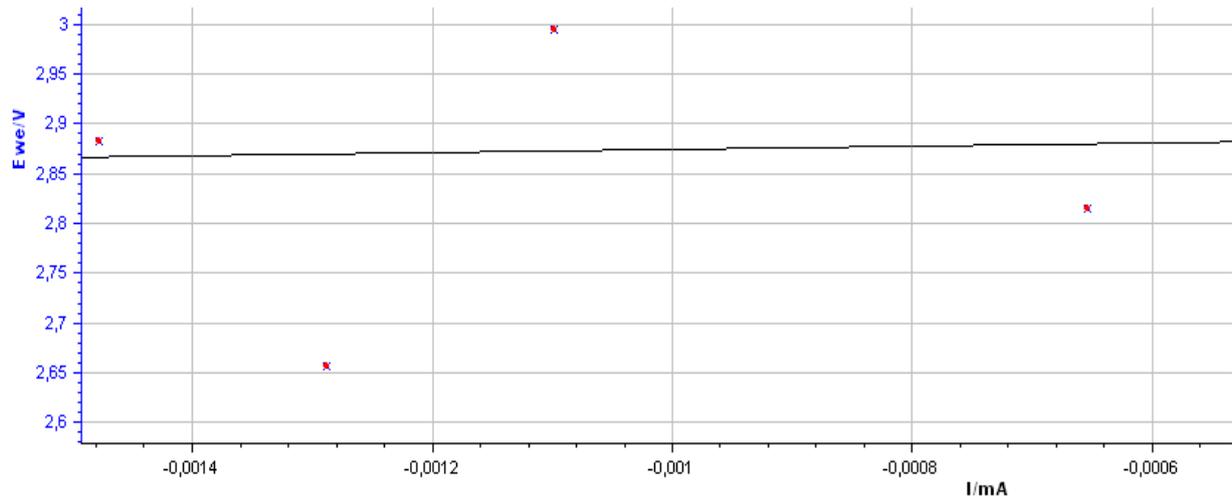


Figura 31. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película CM2.

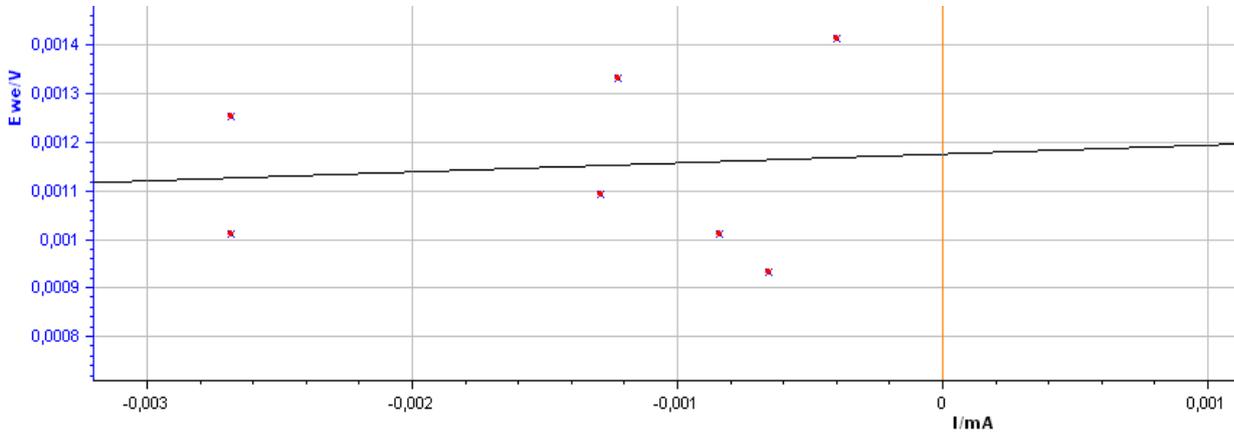


Figura 32. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película DROP SIGMA.

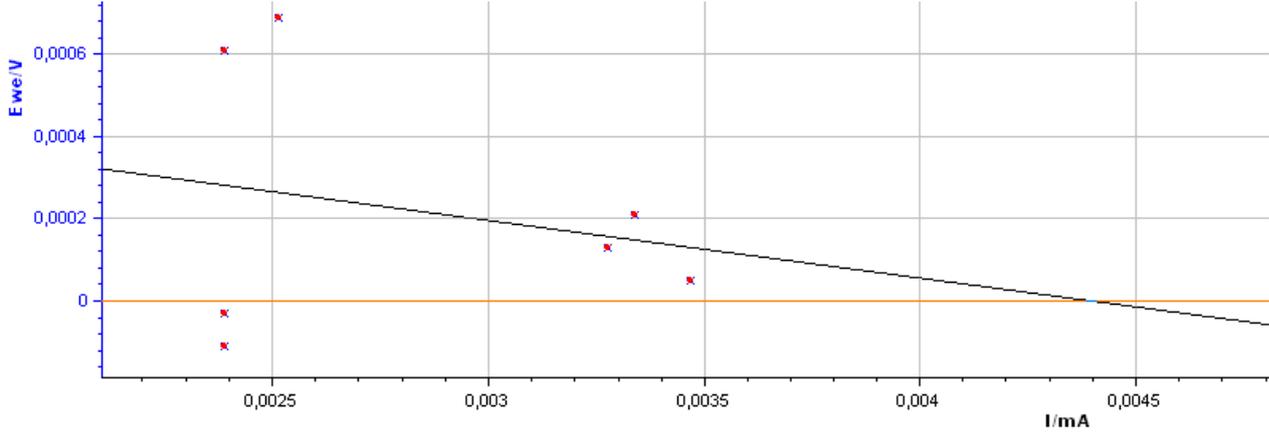


Figura33. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película SIGMAHC+AC1.

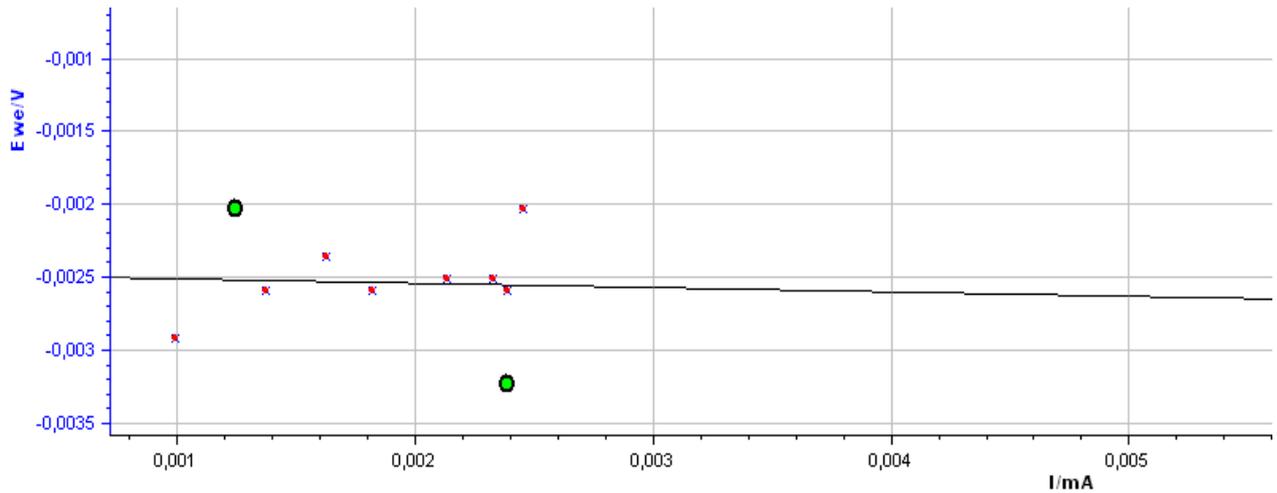


Figura 34. La gráfica de densidad-voltaje (J - V) de la Película SIGMAHC+AC3.

Los ajustes de los datos experimentales a las rectas de regresión con el método de cuatro puntas no han sido muy clarificadores porque fue una primera toma de contacto para ensayar con este procedimiento. Sabemos que, si tomáramos medidas directamente sobre la película PEDOT, sin poner contactos metálicos auxiliares, estas medidas no resultarían muy fiables y no se ajustarían los datos a rectas de regresión. De todos modos y teniendo en cuenta lo anterior, que las medidas no serían muy exactas, hemos practicado la toma de medidas y hemos tratado los datos resultantes. Es decir, hemos reproducido la técnica de cuatro puntas en laboratorio y hemos aprendido a medir la resistividad sobre este tipo de películas.

Presentamos en la tabla siguiente la resistencia de las películas PEDOT: PSS tratadas con diferentes productos químicos (alcohol y ácido) y utilizando diferentes tipos de PEDOT/PSS, depositadas por el método de deposición por espray.

Película	Tipo PEDOT usado	Tratamiento	Velocidad de rotación (Rpm)	T (C°)	Cantidad de gotas	Resistencia superficial R_{sh} (Ω/□)
PEDOTQ06	PEDOT: PSS	Etanol	3000	70	0.25 μL de la solución oxidativa mezclada manualmente con 5 μL de EDOT	4531
CLEVIOS-M	CLEVIOS	Metanol	1000	130	10	4515
PEDOTQ07	PEDOT: PSS	Etanol	3000	70	0.25 μL de la solución oxidativa mezclada manualmente con 5 μL de EDOT	4527
SIGMA-M	SIGMA	Metanol	1000	130	10	4524
PH-M01	Clevios PH1000	Metanol	1800	130	10	2770
PH-M02	Clevios PH1000	Metanol	1800	130	10	3633
PH-M03	Clevios PH1000	Metanol	1800	130	10	4096
CLEVIOS-M	Clevios PH1000	Metanol	1800	130	5	2548
CLEVIOS-M-01	Clevios PH1000	Metanol	1800	130	5	1033
CLEVIOS10-M	Clevios PH1000	Metanol	1800	130	10	2092

CLEVIOS-M-02	Clevios PH1000	Metanol	1800	130	5	3285
SIGMA-M	SIGMA	Metanol	1800	130	5	1457
SIGMA-AC-M	SIGMA HC	Metanol	1800	130	5	1173
CLEVIOSM1	CLEVIOS	Metanol	1800	130	5	2776
CM2	CLEVIOS	Metanol	1800	130	5	1236
SM	SIGMA	Metanol	1800	130	5	4203
DROP CLEVIOS-M	CLEVIOS	Metanol	1800	130	5	2353
DROP SIGMA-M	SIGMA	Metanol	1800	130	5	3808
PEDOTQ02	PEDOT: PSS	Metanol	4000	70	0.25 μ L de la solución oxidativas	3449

Tabla 02. Comparativa de las **Resistencias superficiales R_{sh} (Ω/\square)** de todas las películas tratadas con alcohol (Metanol o Etanol).

Película	Tipo PEDOT usado	Tratamiento	Velocidad de rotación (Rpm)	T ($^{\circ}$C)	Cantidad de gotas	Resistencia superficial R_{sh} (Ω/\square)
-----------------	-------------------------	--------------------	------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------	--

DROP CLEVIOS	CLEVIOS	-----	1800	130	5	3745
CLEVIOS	CLEVIOS	-----	1000	130	10	4527
DROP SIGMA	SIGMA	-----	1800	130	5	1623
PH01	Clevios PH1000	-----	1800	130	10	3475
CLEVIOS30	CLEVIOS	-----	1800	130	30	3732
CLEVIOS60	CLEVIOS	-----	1800	130	60	3176
SIGMA100	SIGMA	-----	1800	130	100	4415
SIGMA40	SIGMA	-----	1800	130	40	2961
SIGMA60	SIGMA	-----	1800	130	60	4117
PEDOTQ01	PEDOT: PSS	-----	4000	70	0.25 μ L de la solución oxidativa	4427
PEDOTQ01-01	PEDOT: PSS	-----	4000	70	0.25 μ L de la solución oxidativa	4349
SIGMAHC	SIGMA HC	-----	1800	130	10	2412
CLEVIOS	Clevios PH1000	-----	1800	130	5	716
CLEVIOS10	Clevios PH1000	-----	1800	130	10	1248
PH03	Clevios PH1000	-----	1800	130	10	4469
PH04	Clevios PH1000	-----	1800	130	10	3378
SIGMA	SIGMA	-----	1800	130	5	990

PH05	Clevios PH1000	-----	1800	130	10	1468
SIGMA-AC	SIGMA HC	-----	1800	130	5	2716
PEDOTQ05	PEDOT: PSS	-----	4000	70 y 120	0.25 μ L de la solución oxidativa	4302
C1	CLEVIOS	-----	1800	130	5	2932
CLEVIOS1	CLEVIOS	-----	1800	130	5	3795
PEDOTQ04	PEDOT: PSS	-----	4000	70	0.25 μ L de la solución oxidativa	3449
SIGMA	SIGMA	-----	1000	130	10	4513
S	SIGMA	-----	1800	130	5	3500
PH02	Clevios PH1000	-----	1800	130	10	4512
SIGMA400rp m	SIGMA	-----	400	130	10	3058

Tabla 03. Comparativa de las **Resistencias superficiales Rsh (Ω/\square)** de todas las películas elaboradas sin tratamiento adicional.

Película	Tipo PEDOT usado	Tratamiento	Velocidad de rotación (Rpm)	T (C°)	Cantidad de gotas	Resistencia superficial R_{sh} (Ω/\square)
PHCA02	Clevios PH1000	HNO3 (65%)	1800	130	7	379
PHCA01	Clevios PH1000	HNO3 (65%)	1800	130	4	1304
SIGMAHC+AC1	SIGMA HC	HNO3 (65%)	1800	130	10	952
SIGMAHC+AC2	SIGMA HC	HNO3 (65%)	1800	130	10	4502
SIGMAHC+AC3	SIGMA HC	HNO3 (65%)	1800	130	10	950

Tabla 04. Comparativa de las **Resistencias superficiales R_{sh} (Ω/\square)** de todas las películas tratadas con Ácido HNO₃ (65%).

Visualizamos los datos obtenidos mediante diagramas de barras.

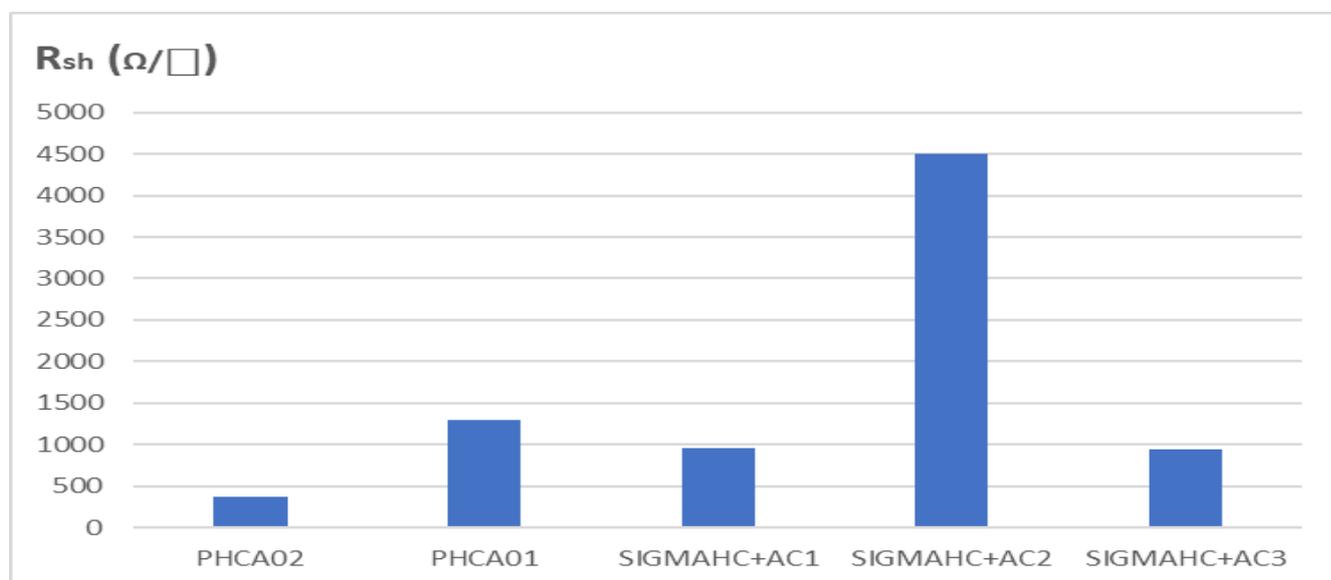


Figura 35. Las **Resistencias superficial R_{sh} (Ω/\square)** de las películas tratadas con ácido HNO₃ (65%) por el método de deposición por Espray.

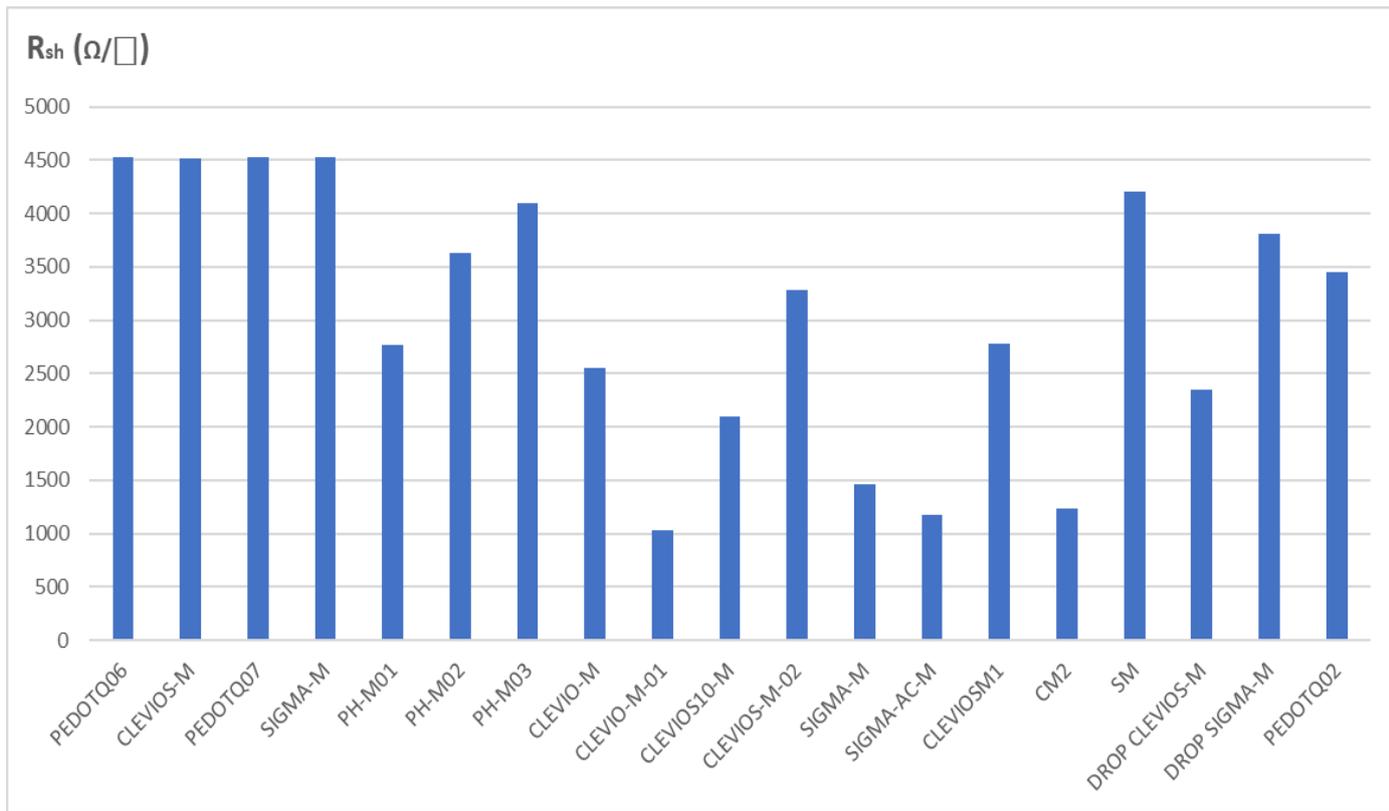


Figura 36. Las **Resistencias superficial Rsh (Ω/□)** de las películas tratadas con alcohol (Metanol o Etanol) por el método de deposición por Espray.

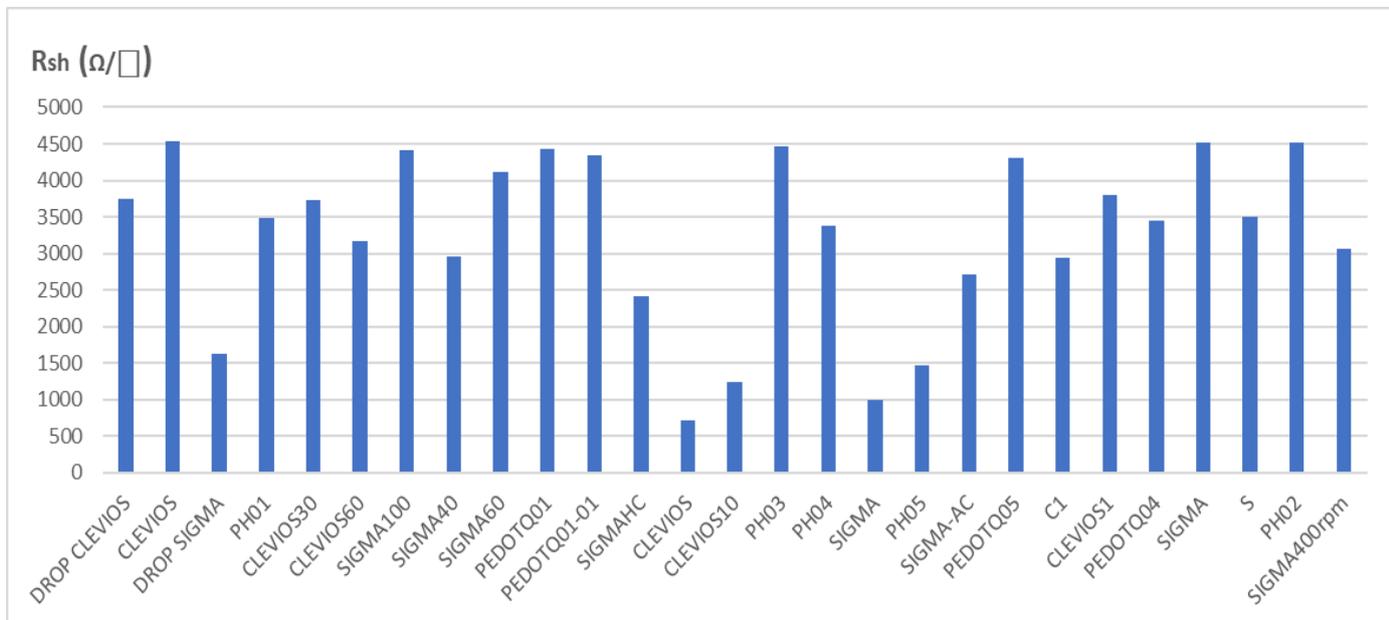


Figura 37. **Resistencia superficial Rsh (Ω/□)** de las películas sin tratamiento adicional preparadas por el método de deposición por Espray.

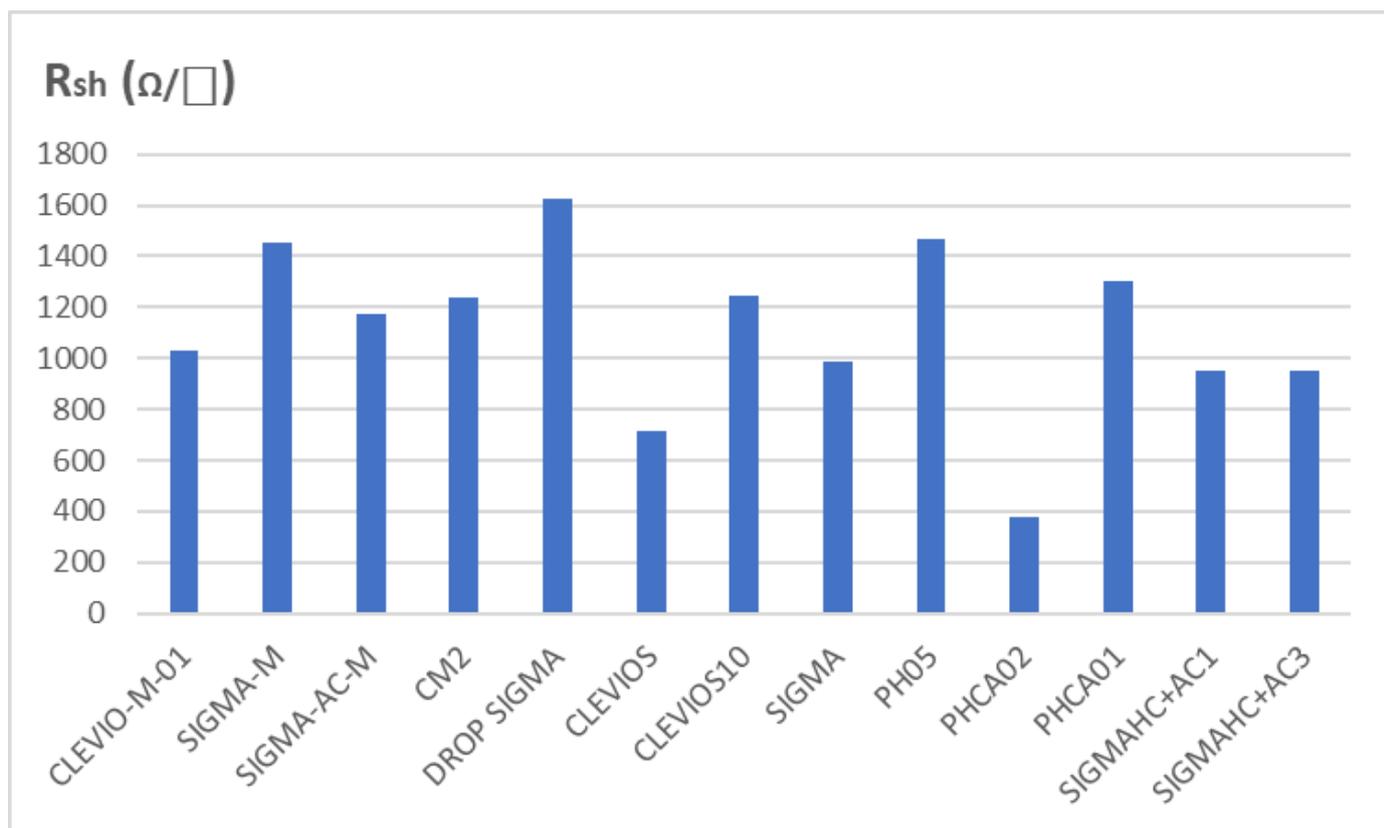


Figura 38. Mejores resultados de **Resistencia superficial Rsh (Ω/\square)** obtenidos con el método de deposición por Espray.

9.2. Análisis y Comparación de Resultados

Después de la comparativa de resultados de la Figura 22 y 25 de la película PH05 (película tratada con Clevios PH1000 y sin tratamiento adicional) y la película CLEVIO-M-01 (película tratada con Clevios PH1000 y Metanol) observamos que el tratamiento por inmersión de la película en Metanol o Etanol (alcoholes) durante 10 minutos da resultados muy alentadores al obtener una resistencia de $1468 \Omega/\square$ para la película PH05 y $1033 \Omega/\square$ para la película CLEVIO-M-01, y observamos después del análisis de los gráficos de la figura 23 y 24 de la película PHCA01 (película tratada con Clevios PH1000 y HNO_3 (65%)) y PHCA02 (película tratada con Clevios PH1000 y HNO_3 (65%)) que el tratamiento por inmersión en HNO_3 65% (ácido) nos dio los mejores resultados de resistencia, $1304 \Omega/\square$ para la película PHCA01 y $379 \Omega/\square$ para la película PHCA02 donde obtuvimos el mejor resultado del trabajo, observamos después del análisis de los gráficos de la figura 26 y 27 de la película CLEVIOS (CLEVIOS y sin tratamiento adicional) y CLEVIOS10 tras usar el Clevios PH1000 con diferentes cantidades (5 gotas de Clevios PH1000 para la película CLEVIOS y 10 gotas de Clevios PH1000 para la película CLEVIOS10) que el espesor de la capa del PEDOT afecta a la resistencia de la película, es decir, cuando la capa es más gruesa se obtiene más resistencia. con una resistividad de $716 \Omega/\square$ para la película CLEVIOS y $1248 \Omega/\square$ para la película CLEVIOS10.

10. Conclusiones

En conclusión, en este estudio podemos lograr una Resistencia superficial R_{sh} bajó de $379 \Omega/\square$ con la película PHCA02 tratada con el PEDOT Clevios PH1000 y el ácido HNO_3 (65%) a temperatura ambiente 130 C° , hemos mostrado un método de tratamiento simple pero robusto para una película PEDOT: PSS que utiliza ácido HNO_3 (65%) y mejora significativamente su conductividad.

El Método de tratamiento PEDOT: PSS con metanol, película tratada con PEDOT: PSS colocando una pequeña cantidad de metanol (200 μ l) en la película de PEDOT: PSS antes del calentamiento prácticamente no tiene efecto en la mejora de conductividad, pero da una capa más uniforme y mejora la transparencia de la película,

El aumento de la conductividad depende de la concentración de HNO_3 (65%) y del tiempo de tratamiento; las conductividades más altas obtenidas para los tratamientos con HNO_3 (65%) PHCA02 y SIGMAHC+AC3 (tratada con el PEDOT SIGMA HC a 130 C°), fueron $379 \Omega/\square$ y $950 \Omega/\square$ respectivamente.

El fácil tratamiento con HNO_3 (65%) logrado en este estudio podría ser uno de los métodos más prometedores para obtener películas PEDOT: PSS, altamente conductoras y transparentes debido a su proceso simple y rentable que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente.

El grosor de la capa conductora de la película puede afectar la conductividad superficial la demostramos con la comparación de algunos resultados,

La Resistencia superficial R_{sh} obtenida con SIGMA100 (tratada con 100 gotas de PEDOT SIGMA cada 10 gotas para 1 capa en total es una capa gruesa de 10 capas) es $4415 \Omega/\square$

Y con SIGMA60 (tratada con 60 gotas de PEDOT SIGMA cada 10 gotas para 1 capa en total es una capa gruesa de 6 capas) es ($4117 \Omega/\square$)

Y para SIGMA40 (tratada con 40 gotas de PEDOT SIGMA cada 10 gotas para 1 capa en total es una capa gruesa de 4 capas) es ($2961 \Omega/\square$).

Nuestros resultados nos llevan a concluir que la capa PEDOT: PSS tratada con HNO_3 tiene un futuro prometedor como electrodo conductor.

11. Bibliografía

- [1]. Ellmer, Klaus. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. DEC 2012, 1749-4885. (2012).
- [2]. Ballipinar.F, Rastogi.A.C, Garner.S.M, Darling.S.B. Planar mixed halide perovskitePCBM solar cells on flexible glass substrates processed at low temperature without ITO., 1611-1616. Conference Record of the IEEE Photovoltaic. (2016).

- [3]. Ke.C.R, Chang.C.C, Ting.J.M. Modified conducting polymer films having high catalytic activity for use as counter electrodes in rigid and flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources* 284, 489-496 (2015).
- [4]. Mahato.S, Gerling.L.G, Voz.C, Alcubilla.R, Puigdollers.J. High efficiency ITO-free hybrid solar cell using highly conductive PEDOT:PSS with co-solvent and surfactant treatments. *Materials Letters* 186, 165-167 (2017).
- [5]. Chou,T.R, Chen,S.H, Chiang,Y.T, Lin.Y.T, Chao.C.Y. Highly Conductive PEDOT:PSS Film by Post-Treatment with Dimethyl Sulfoxide for ITO-Free Liquid Crystal Display. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 612, 201-210 (2015).
- [6]. Pinto,N.J, al. Electrospun polyaniline/polyethylene oxide nanofiber field-effect transistor. *Applied Physics Letters* 83, 4244-4246 (2003).
- [7]. Higgins.T.M,Coleman.J.N. Avoiding Resistance Limitations in High-Performance Transparent Supercapacitor Electrodes Based on Large-Area, High-Conductivity PEDOT:PSS Films. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7, 16495-16506 (2015).
- [8]. Sanglee,K, Chuangchote.S, Chaiwiwatworakul.P, Kumnorkaew.P. PEDOT:PSS Nanofilms Fabricated by a Nonconventional Coating Method for Uses as Transparent Conducting Electrodes in Flexible Electrochromic Devices. *Journal of Nanomaterials*, Vol.2017, Artículo ID 5176481, p8 (22 enero 2017). [9]. Yan.H, Cheng.W. Highly conductive PEDOT/PSS thin films for potential organic transparent electrodes of touchscreens. *Recent Patents on Materials Science* 6, 68-74 (2013).
- [10]. Jang.J, Ha.J, Cho.J. Fabrication of water-dispersible polyaniline-poly(4- styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet-printed chemical-sensor applications. *Advanced Materials* 19, 1772-1775 (2007).
- [11]. He.X, al. Screen-printed fabrication of PEDOT: PSS/silver nanowire composite films for transparent heaters. *Materials* 10, pp. 220, (2017).
- [12]. Ouyang.J, Yang.Y. Conducting polymer as transparent electric glue. *Advanced Materials* 18, 2141-2144 (2006).
- [13]. Hecht. David, S. Hu, Liangbing. Irvin, Glen. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic., 0935-9648 (2011).
- [14]. Vosgueritchian.M, Lipomi,D.J, Bao,Z. Highly conductive and transparent PEDOT:PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes. *Advanced Functional Materials* 22, 421-428 (2012).
- [15]. Bädeker, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Ann. Phys.* 22, 749-766 (1907).
- [16]. Minami, Tadatsugu. "Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes." *Semiconductor Science and Technology* 20.4 (2005).
- [17]. Ellmer. K. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 6(12), 809-817. (2012).

- [18]. Hosseini, P. Wright, CD. Bhaskaran, H. An optoelectronic framework enabled by low-dimensional phase-change films. vol.10, pp. 1476-4687, (2014).
- [19]. Chou. TR,Chen. SH, Chiang.YT,Lin. YT, Chao. CY. Highly conductive PEDOT: PSS films by post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display. Journal of Linköping University Electronic Press. vol, 2050-7526, (2015).
- [20]. L. Hu, H. Kim, J. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, "Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes," ACS Nano, vol. 4, no. 5, pp. 2955–2963, (2010).
- [21]. A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa, and C. Zhou, Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique Nano Res., vol. 3, no. 8, pp. 564–573, (2010).
- [22]. Espinosa Martínez, N. Organic solar cells: life cycle assessment as a research tool to reduce payback time and environmental impacts. Tesis doctoral UPCT, (2012).
- [23]. T. Minami. "New n-Type Transparent Conducting Oxides," MRS Bull., vol. 25, no. 08, pp. 38– 44, (2000).
- [24]. T. Minami. "Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrode applications," Thin Solid Films, vol. 516, no. 7, pp. 1314–1321, (2008).
- [25]. K. Sun, Y. Xia, J. Ouyang. "Next-Generation Transparent Electrode Materials for Organic Solar Cells," in Organic Solar Cells: Materials, Devices, Interfaces, and Modeling, pp. 43–86, (2015).
- [26]. A. Bou, P. Torchio, D. Barakel, F. Thierry, P-Y. Thoulon, M. Ricci. "Numerical and experimental study of SnO_x | Ag | SnO_x multilayer as indium-free transparent electrode for organic solar cells," SPIE Photonics West 2014-OPTO Optoelectron. Devices Mater., vol. 8987, p. 898706, (2014).
- [27]. W. Cao, Y. Zheng, Z. Li, E. Wrzesniewski, W. T. Hammond, J. Xue. "Flexible organic solar cells using an oxide/metal/oxide trilayer as transparent electrode," Org. Electron., vol. 13, no. 11, pp. 2221–2228, (2012).
- [28]. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid. "Electrical conductivity in doped polyacetylene," Phys. Rev. Lett., vol. 39, no. 17, pp. 1098–1101, (1977).
- [29]. S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon," Nature, vol. 354, pp. 56–58, (1991).
- [30]. D.S. Bethune, C.-H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez, R. Beyers. Cobaltcatalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature, vol. 363, pp. 605-607, (1993).
- [31]. M. Trojanowicz. "Analytical applications of carbon nanotubes: a review," TrAC - Trends Anal. Chem., vol. 25, no. 5, pp. 480–489, (2006).

- [32]. E. Thostenson, Z. Ren, T-W. Chou. "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 13, pp. 1899– 1912, (2001).
- [33]. J. Du, S. Pei, L. Ma, H. M. Cheng. "25th anniversary article: Carbon nanotube- and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 13, pp. 1958–1991, (2014).
- [34]. M. Neophytou, E. Georgiou, M. M. Fyrillas, S. A. Choulis. "Two step sintering process and metal grid design optimization for highly efficient ITO free organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 122, pp. 1–7, (2014).
- [35]. J. Ramsden. *Nanotechnology: An Introduction*, Elsevier, (2011).
- [36]. Ch. P, Jr. F, J. Owens. *Introducción a la Nanotecnología*, Reverté, Barcelona, (2007).
- [37]. M. Faraday, *Phil. Trans, R. Soc. Lond.* 147, 145-181. (1857).
- [38]. C. Guozhong. *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, Londres, (2004).
- [39]. F. Gómez Villarraga. *Síntesis de complejos y estabilización de nanopartículas de paladio con ligandos híbridos pirazólicos y carbenos N- heterocíclicos y su aplicación en catálisis*, tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, (2013).
- [40]. J. Ouyang, C. W. Chu, F. C. Chen, Q. Xu, and Y. Yang, "High-conductivity poly (3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 203–208, (2005).
- [41]. Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, "Highly conductive PEDOT: PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITOfree organic solar cells," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 1076–1081, (2011).
- [42]. X.Y. Zeng, Q.K. Zhang, R.M. Yu, and C.Z. Lu, "A new transparent conductor: silver nanowire 50 film buried at the surface of a transparent polymer.," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 40, pp. 4484–8, Oct. (2010).
- [43]. J. Huang, P. F. Miller, J. C. De Mello, A. J. De Mello, and D. D. C. Bradley, "Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films", pp. 569–572, (2003).
- [44]. B. Roth, G. a. dos Reis Benatto, M. Corazza, R. R. Søndergaard, S. a. Gevorgyan, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "The Critical Choice of PEDOT: PSS Additives for Long Term Stability of Roll-to-Roll Processed OPVs", *Adv. Energy Mater.*, p. 1401912,(2015).
- [45]. S. Chen, Q. Cui, and X. Guo, "Annealing-Free Solution-Processed Silver Nanowire-Polymer Composite Transparent Electrodes and Flexible Device Applications," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 1, pp. 36–41, (2015).

- [46]. E. C. Cho, C. P. Li, J. H. Huang, K. C. Lee, and J. H. Huang, "Three-Dimensional conductive nanocomposites based on multiwalled carbon nanotube networks and PEDOT: PSS as a flexible transparent electrode for optoelectronics," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 21, pp. 11668–11676, (2015).
- [47]. T. Ji, L. Tan, X. Hu, Y. Dai, and Y. Chen, "A comprehensive study of sulfonated carbon materials as conductive composites for polymer solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 6, pp. 4137–4145, (2015).
- [48]. Tan.L, Zhou.H, Ji.T, Huang.L, Chen.Y. High conductive PEDOT via post-treatment by halobenzoic for high-efficiency ITO-free and transporting layer-free organic solar cells. *Organic Electronics: physics, materials, applications* 33, 316-323 (2016).
- [49]. Sarker.A.K, al. Hydroiodic acid treated PEDOT:PSS thin film as transparent electrode: an approach towards ITO free organic photovoltaics. *RSC Advances* 5, 52019-52025 (2015).
- [50]. Wu.X, Liu.J, He.G. A highly conductive PEDOT: PSS film with the dipping treatment by hydroiodic acid as anode for organic light emitting diode. *Organic Electronics: physics, materials, applications* 22, 160-165 (2015).
- [51]. Fan.X, Wang.J, Wang.H, Liu.X, Wang.H. Bendable ITO-free Organic Solar Cells with Highly Conductive and Flexible PEDOT: PSS Electrodes on Plastic Substrates. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7, 16287-16295 (2015).
- [52]. Sanglee.K, Chuangchote.S, Chaiwiwatworakul.P, Kumnorkaew.P. PEDOT: PSS Nanofilms Fabricated by a Nonconventional Coating Method for Uses as Transparent Conducting Electrodes in Flexible Electrochromic Devices. *Journal of Nanomaterials*, (2017).
- [53]. Fan.X, al. Transfer-Printed PEDOT: PSS Electrodes Using Mild Acids for High Conductivity and Improved Stability with Application to Flexible Organic Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* 8, 14029-14036 (2016).
- [54]. Yeon.C, Yun.S.J, Kim.J, Lim.J.W. PEDOT:PSS Films with Greatly Enhanced Conductivity via Nitric Acid Treatment at Room Temperature and Their Application as Pt/TCO-Free Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Electron. Mater.* 1, (2015).
- [55]. Teo.M.Y, al. Highly stretchable and highly conductive PEDOT:PSS/Ionic liquid composite transparent electrodes for solution-processed stretchable electronics. *ACS Applied Materials and Interfaces* 9, 819-826 (2017).
- [56]. Xia.Y, Ouyang.J. Salt-induced charge screening and significant conductivity enhancement of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate). *Macromolecules* 42, 4141-4147 (2009).
- [57]. Xia.Y, Ouyang.J. Anion effect on salt-induced conductivity enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate) films. *Organic Electronics physics, materials, applications* 11, 1129-1135 (2010).
- [58]. Yu.Z, Xia.Y, Du.D, Ouyang.J. PEDOT:PSS Films with Metallic Conductivity through a Treatment with Common Organic Solutions of Organic Salts and Their Application as a

- Transparent Electrode of Polymer Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces* 8, 11629-11638 (2016).
- [59]. Xiao.S, al. Sulfonate poly (aryl ether sulfone) modified PEDOT: PSS as hole transport layer and transparent electrode for high performance polymer solar cells. *Journal of Physical Chemistry C* 119, 1943-1952 (2015).
- [60]. Huang.J, Li.G, Yang.Y. A semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination Process. *Advanced Materials* 20, 415-419 (2008).
- [61]. Ouyang.J, Yang.Y. Conducting polymer as transparent electric glue. *Advanced Materials* 18, 2141-2144 (2006).
- [62]. Riedel.B, al. Tailored highly transparent composite hole-injection layer consisting of PEDOT: PSS and SiO₂ nanoparticles for efficient polymer light-emitting diodes. *Advanced Materials* 23, 740-745 (2011).
- [63]. Farah.A, al. Conductivity enhancement of poly (3,4 ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) films post-spincasting. *Journal of Applied Physics* 112, pp.1063, (2012).
- [64]. Hofmann.A.I, al. An Alternative Anionic Polyelectrolyte for Aqueous PEDOT Dispersions: Toward Printable Transparent Electrodes. *Angewandte Chemie -International Edition* 54, 8506-8510 (2015).
- [65]. E. C. Cobb, O. A. Saunders. "Heat Transfer from a Rotating Disk," *Proc. R. Soc.* 236. p. 343-351. (1956).
- [66]. F. Kreith, J. H. Taylor, J. P. Chong. "Heat and Mass Transfer from a Rotating Disk," *J. Heat Transfer*. pp. 95-105. (1959).
- [67]. D. Martínez Hernández. a, C. Córdoba, J. Mera, O. Paredesa. "Construction and Calibration of Equipment for Sol-Gel Nanofilms Deposition by the Method of Rotation or Spin-Coating". *Revista Colombiana de Física* 42, pp.209, (2011).
- [68]. Kim.Y, Kim.G, Lee.J, Lee.K. "Morphology controlled bulk-heterojunction layers of fully electro-spray coated organic solar cells". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 105, 272-279 (2012).
- [69]. Tang. Z. Final thesis Studies of Inverted Organic Solar Cells Fabricated by Doctor Blading Technique. Departamento de Física, Química y Biología de la Universidad de Linköping Suecia (2010).
- [70]. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, 394-412 (2009).
- [71]. L. B. Valdes. "Resistivity Measurements on Germanium for Transistors," *Proceedings of the I.R.E.*, vol. 29, pp. 420-427, (1954).
- [72]. F. M. Smits. "Measurements of sheet resistivities with the four-point probe," *Bell Syst. Tech. J.*, pp. 711-718, (1958).

