

Instituto Tecnológico de Costa Rica
Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales

“Diseño de un arreglo de fotodiodos basados en fotosistema I para la transducción fotoeléctrica”

**Proyecto Final de Graduación para optar por el título de Ingeniero en Materiales con el
grado académico de Licenciatura**

Realizado por: Fabricio Chaverri Segura

Profesor(a) Guía: Msc. Adrián Quesada Martínez

Profesor 1: PhD. Jorge Cubero Sesin

Profesor 2: Ing. Ricardo Esquivel Isern

Cartago, abril 2024

TEC | Tecnológico
de Costa Rica



Acta de Entrega del Informe Final del Proyecto Final de Graduación

Se certifica que se ha recibido el Informe Final del Proyecto Final de Graduación, realizada por el estudiante Fabricio Chaverri Segura, carné 2020112990, el cual se titula: “Diseño de un arreglo de fotodiodos basados en fotosistema I para transducción fotoeléctrica” y que se realizó en el Laboratorio de Biotrónica en el 1er Semestre de 2024.

El Proyecto Final de Graduación es un requisito académico del Programa de Licenciatura en Ingeniería en Materiales de la Escuela de Ciencia e Ingeniería en Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Este documento han sido declarados:

Públicos

Confidenciales

Msc. Adrián Quesada Martínez

Profesor Guía

Fabricio Chaverri Segura

Estudiante

PhD. Jorge Cubero Sesin

Profesor Lector

Ing. Ricardo Esquivel Isern

Profesor Lector

Ricardo Esquivel Isern Director
Escuela de Ciencia e Ingeniería
de los Materiales

Cartago, agosto 2024

CONSTANCIA DE DEFENSA PUBLICA DEL PROYECTO FINAL DE GRADUACIÓN

El presente Proyecto Final de Graduación titulado “Diseño de un arreglo de fotodiodos basados en fotosistema I para transducción fotoeléctrica” y realizado en el “Laboratorio de Biotrónica” durante el I Semestre de 2024, ha sido defendido, ante el Tribunal Examinador integrado por los profesores Adrián Quesada Martínez; como requisito para optar al grado de Licenciatura en Ingeniería en Materiales de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Este documento han sido declarados:

Públicos

Confidenciales

Msc. Adrián Quesada Martínez
Profesor Guía

Fabricio Chaverri Segura
Estudiante

PhD. Jorge Cubero
Profesor Lector

Ing. Ricardo Esquivel Isern
Profesor Lector

Cartago, agosto 2024

Carta de Entendimiento

Señores

Instituto Tecnológico de Costa Rica

Biblioteca José Figueres Ferrer

Yo Fabricio Chaverri Segura carné 2020112990, autorizo (X) no autorizo () a la Biblioteca José Figueres Ferrer del Instituto Tecnológico de Costa Rica disponer del Trabajo Final realizado por mi persona, con el título “Diseño de un arreglo de fotodiodos basados en fotosistema I para transducción fotoeléctrica” para ser ubicado en el Repositorio Institucional y Catálogo SIBITEC para ser accesado a través de la red Internet.

Firma del estudiante:

Cédula: 208330176

Índice

1. Introducción	1
1.1. Identificación de la Empresa	2
1.2. Descripción del Problema	2
1.3. Justificación	3
1.4. Impacto Socioambiental	4
1.5. Objetivos	4
1.5.1. Objetivo General	4
1.5.2. Objetivos Específicos	4
1.6. Alcances y limitaciones	5
1.6.1. Alcances	5
2. Marco Teórico	6
2.1. Fotosíntesis	7
2.2. Dispositivos fotónicos	9
2.3. Celdas solares	9
2.3.1. Estructura de las celdas solares sensibilizadas	10
2.4. Fotodetectores	12
2.5. Fotodiodos	13
2.5.1. Principio de funcionamiento	13
2.6. Polímeros conductores	17
2.6.1. PEDOT	18
2.6.2. Métodos de deposición	18
2.6.2.1. Electrodeposición	18
2.6.2.2. Spincoating	19
2.6.2.3. Impresión	19
3. Metodología	20
3.1 Fabricación de los electrodos	21
3.3. Caracterización del dispositivo	23
3.3.1. Caracterización I-V	23
3.3.2. Espectroscopía UV-Vis	¡Error! Marcador no definido.
3.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ...	¡Error! Marcador no definido.

4. Resultados	25
5. Conclusiones	40
6. Recomendaciones	42
7. Bibliografía	44
8. Anexos	50

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de la cadena fotosintética de transferencia de electrones y protones (Johnson, 2016).	8
Figura 2. Construcción y principio de funcionamiento de las células solares nanocristalinas sensibilizadas con colorantes (Sharma et al., 2018).	10
Figura 3. Esquema de (a) un dispositivo de fotodiodo (b) un dispositivo fotoconductor (c) un dispositivo de fototransistor (Chetia et al., 2022).....	13
Figura 4. Principio de funcionamiento del fotodiodo (Medvedovici & David, 2005).	14
Figura 5. a) Diagramas de energía y b) mecanismos de trabajo para un OPD de tipo general (Shan et al., 2022).	15
Figura 6. Estructura química del PEDOT:PSS (Alhashmi Alamer et al., 2022).	18
Figura 7. Esquema de arreglo de electrodos de PEDOT impresos sobre la proteína.	23
Figura 8. Imagen digital de un electrodo 1 mm ² de PEDOT:PSS utilizando a) una capa b) dos capas c) tres capas d) 4 capas.	29
Figura 9. Imagen digital parcial de un electrodo 5 mm ² de PEDOT:PSS utilizando a) una capa b) dos capas c) tres capas d) 4 capas e) 5 capas.	30
Figura 10. Espectro de absorción para el PSI T. <i>Elongatus</i>	32

Índice de tablas

Tabla 1. Espesor promedio de 5 electrodos de PEDOT:PSS.....	31
--	----

Índice de anexos

No se encuentran elementos de tabla de ilustraciones.

1. Introducción

1.1. Identificación de la Empresa

El laboratorio de Biotrónica es un programa de investigación y extensión de la Escuela de Ciencia e Ingeniería de Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica, el cual es liderado por la Ph.D. Claudia Villarreal. Este es un grupo interdisciplinario, formado por profesores y estudiantes del centro educativo, el cual se enfoca en el desarrollo de proyectos e investigaciones relacionadas al uso de energías renovables y dispositivos sostenibles. Tiene como propósito la generación de conocimientos de ingeniería que permitan la transformación y gestión de la energía de manera sostenible y el desarrollo e innovación tecnológica del país. Poseen diversas ramas de estudio entre las cuales se destacan los dispositivos basados en biomoléculas y nanomateriales, tales como celdas biofotovoltaicas y los biosensores.

1.2. Descripción del Problema

Junto con el avance de la tecnología se han logrado obtener soluciones eficientes y de gran utilidad para la sociedad en el área de los dispositivos médicos y electrónicos. En los últimos años han empezado a destacar las prótesis de retina debido a su potencial para restaurar parte de la visión perdida por personas que sufren enfermedades de retina, y por ende han presentado una pérdida en sus fotorreceptores (Bloch et al., 2019).

Ahora bien, el principio de funcionamiento de una prótesis de retina se puede resumir en que a partir de un estímulo luminoso se genera un pulso eléctrico y se envía ese pulso a la retina a través de una matriz de microelectrodos. Sin embargo, la mayoría de estas matrices de electrodos no son capaces de enviar los impulsos por si solas, requieren de un sistema de cámara externo (Wu et al., 2023). Ante este problema, se ha logrado encontrar una manera de evitar el uso de elementos externos, y es mediante la adición de un arreglo de fotodiodos al sistema base, este sí es capaz de generar señales eléctricas, lo cual facilita en gran manera la aplicación de este tipo de implantes.

Por ende, acá es donde aparece el principal concepto a utilizar, los fotodiodos. Estos dispositivos semiconductores son capaces de convertir la luz del sol (fotones) en una corriente eléctrica (Medvedovici & David, 2005). Es un sistema similar al de las celdas solares, sin embargo, una celda solar tiene aplicaciones más relacionadas a la producción de

energía, mientras que el fotodiodo es frecuentemente utilizado como sensores o detectores de luz. Por tanto, este proyecto pretende utilizar un diseño de celda solar optimizado como fotodiodo y construir sobre este un arreglo de electrodos de Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) basados en la conversión fotoeléctrica del fotosistema I (PSI) de manera que se pueda demostrar que este tipo de dispositivos se pueden utilizar para transducción fotoeléctrica y futuras pruebas como prótesis de retina.

1.3. Justificación

Los avances en la microelectrónica y la nanofabricación permiten un incremento en la capacidad que tienen los dispositivos médicos para diagnosticar, tratar y monitorear algunas enfermedades. Actualmente se diseñan desfibriladores, marcapasos, implantes cocleares y prótesis de retina. Sin embargo, estos dispositivos deben tener una fuente de energía, o en sí, su principio de funcionamiento requiere generar pulsos eléctricos para lograr su función (Zhao et al., 2020). Por ende, es necesario encontrar opciones que suplan esta necesidad apegándose a la línea de trabajo a escala micro y nanométrica.

Para ello, la intensa investigación en los últimos años sobre la tecnología fotovoltaica ha encontrado algunas soluciones para este tipo de problemas. Particularmente, los dispositivos que aprovechan la energía del sol como las celdas solares o los fotodiodos para producir una corriente han sido mejorados considerablemente, de manera que su eficiencia permite su aplicación en una amplia diversidad de dispositivos. Por esta razón, los fotodiodos se convirtieron en un componente fundamental de las prótesis de retina (Loudin et al., 2011).

En cuanto al PEDOT respecta, su importancia se fundamenta en la aplicación de este desde hace algunos años para ser utilizado como componente en dispositivos fotovoltaicos. Este se utiliza tanto como de contraelectrodo, así como de capa transportadora de agujeros, y sus aplicaciones en celdas de perovskita, celdas biosensibilizadas y sensibilizadas con tinte, ha demostrado en gran cantidad de artículos una mejora sobre la eficiencia (Xia & Dai, 2021). Así como una disminución en cuanto a los costos de producción de las celdas, y favoreciendo el impacto medioambiental que presentan las celdas (Teodor et al., 2022).

1.4. Impacto Socioambiental

Sin duda, el diseño de un arreglo de electrodos basados en fotosistema I eficiente para aplicaciones de transducción eléctrica puede representar a largo plazo un aporte significativo para la sociedad, ya que permitiría el testeo de dispositivos médicos como las prótesis de retina, mismas que son de gran beneficio para la salud e integridad de las personas que padecen de enfermedades oculares degenerativas.

Asimismo, la transición hacía la fabricación de dispositivos que utilizan energías renovables para su funcionamiento como lo es el sol, permite mitigar el impacto medioambiental de este tipo de dispositivos. Igualmente, el uso de componentes como el PEDOT en sustitución de elementos metálicos como el platino representa una menor huella de carbono con respecto a los procesos convencionales. Así como el aprovechamiento de la evolución de la naturaleza en sistemas complejos como el PSI para conversión de energía solar impulsa el desarrollo de estos procesos en diversas aplicaciones.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Desarrollar un arreglo de fotodiodos basado en fotosistema I que permita generar una distribución espacial de la intensidad de luz.

1.5.2. Objetivos Específicos

1. Diseñar un arreglo de fotodiodos basados en fotosistema I.
2. Fabricar el arreglo discreto de electrodos del dispositivo mediante impresión de PEDOT:PSS.
3. Determinar el desempeño del dispositivo para transducción fotoeléctrica de una imagen de una señal de luz heterogénea.

1.6. Alcances y limitaciones

1.6.1. Alcances

Este proyecto de investigación se enfoca en desarrollar un dispositivo que mediante su arreglo de electrodos permita conocer su capacidad para funciones de transducción eléctrica como paso inicial en la investigación de sensores para la medición de prótesis de retina. Asimismo, la posible aplicación de polímeros conductores flexibles como lo es el PEDOT en dispositivos médicos como podría ser, su propia aplicación como el electrodo principal en una prótesis de retina.

El proyecto final de graduación se enfocará en la fabricación de la celda solar biosensibilizada y la impresión de electrodos de PEDOT en un arreglo que permita la medición de su funcionalidad en la transducción fotoeléctrica. Todo esto implica generar un protocolo de fabricación del dispositivo. Además, se logra estudiar una tecnología emergente como es la impresión de polímeros en capas muy delgadas manteniendo sus propiedades fundamentales. Finalmente, se va a realizar la caracterización del dispositivo para poder comprobar su efectiva funcionalidad como transductor.

1.6.2. Limitaciones

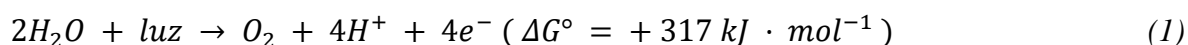
La tecnología utilizada para el sistema de impresión, así como el fotosistema I, no están presentes en el país, por tanto, las pruebas de impresión están sujetas a un periodo de tres meses en la Universidad de Montreal. Y el fotosistema I es proporcionado por el Ph.D. Barry Bruce desde la Universidad de Tennessee. Además, al ser pruebas de laboratorio no se considera ningún tipo de costo de producción o similar.

2. Marco Teórico

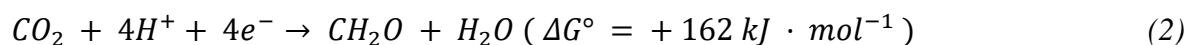
2.1. Fotosíntesis

Para iniciar es necesario retomar un concepto básico para toda persona desde la infancia, este es la fotosíntesis. Si bien es sabido, este proceso es la fuente fundamental para la vida terrestre y se da en la mayor parte de las células vegetales y algunos tipos de bacterias, donde el oxígeno producido como subproducto de este proceso permite la formación de la capa de ozono y la vida multicelular compleja (Bhatia, 2014; Johnson, 2016). La fotosíntesis implica la conversión de agua y CO₂ en moléculas orgánicas complejas. De manera sencilla, mediante este proceso se logra convertir la energía lumínica proveniente del sol en energía química que se almacena en compuestos orgánicos. Es un proceso vital que consta de dos fases o reacciones; las luminosas y las oscuras. Las reacciones correspondientes son las siguientes (Johnson, 2016):

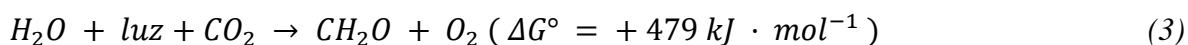
Reacción de la fase luminosa:



Reacción de la fase oscura:



En general:



La reacción luminosa de la fotosíntesis implica la transferencia de electrones y protones controlada por la luz, que se produce en la membrana tilacoide, mientras que la reacción oscura implica la fijación de CO₂ en carbohidratos a través del ciclo intersticial de Calvin-Benson. Durante la fotorreacción, los electrones se transfieren del agua al NADP⁺ para formar NADPH. Estas reacciones, junto con la transferencia de protones, dan como resultado la fosforilación del adenosín difosfato (ADP) en ATP. El ciclo de Calvin-Benson utiliza ATP y NADPH para convertir CO₂ en carbohidratos, regenerando así ADP y NADP⁺. Por tanto, las respuestas de luz y oscuridad son interdependientes (Johnson, 2016; Prakasham & Kumar, 2019).

2.1.1. Fotosistema I

De la mano del concepto anterior se presenta uno de los principales complejos proteicos presentes en el proceso de fotosíntesis; el fotosistema I. Se dice que este genera el potencial redox más negativo de la naturaleza y que presenta una elevada eficiencia en la transferencia de electrones impulsada por la luz desde la plastocianina en el lado luminal hasta la ferredoxina en el lado estromal de la membrana tilacoide (Jensen et al., 2007; Wang et al., 2021).

Su potencial radica en un par especial de clorofilas llamadas P700 por su pico máximo de absorción a 700 nm. En la **Figura 1** se puede observar como el electrón se transfiere desde P700* a través de la membrana mediante una cadena transportadora de electrones, donde pasa a la ferredoxina que posteriormente va a llevar al electrón a la ferredoxina-NADP⁺-reductasa, quien finalmente reduce la NADP⁺ a NADPH. El proceso se repite para volver a reducir la P700⁺ dando por completo el ciclo de la reacción (Fromme et al., 2006; Johnson, 2016). Asimismo, se nota como el fotosistema 2 también utiliza la luz del sol para llevar a cabo una reacción que en este caso se centra en oxidar el agua a oxígeno y reducir la plastoquinona a plastoquinol.

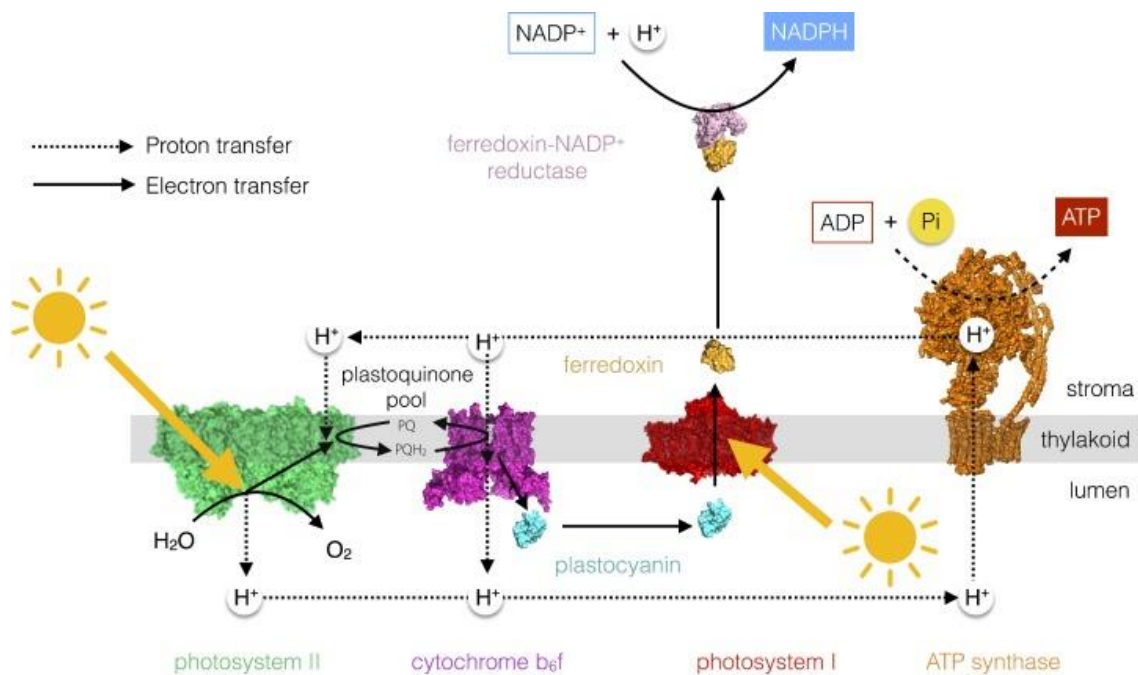


Figura 1. Diagrama de la cadena fotosintética de transferencia de electrones y protones (Johnson, 2016).

Ahora bien, ¿por qué la importancia del fotosistema I en este informe? Como se puede observar la propia naturaleza ha logrado desarrollar nanomateriales increíbles para la conversión de energía solar, uno de estos es el ya mencionado complejo proteico. Este funciona como fotodiodo capaz de generar una separación de carga impresionante, por ende, su uso en superficies de electrodos de dispositivos biofotovoltaicos ha captado la atención de la ciencia (LeBlanc et al., 2014).

2.2. Dispositivos fotónicos

Según (Li, 2006) los dispositivos fotónicos juegan un papel importante en una amplia variedad de aplicaciones en las áreas de generación de energía fotovoltaica, comunicaciones ópticas, transmisión de datos y procesamiento de señales, detección, sensores e imágenes ópticas, y pantallas y fuentes de luz. Dependiendo de estructuras de dispositivos y modos de funcionamiento, los dispositivos fotónicos en general se pueden dividir en tres categorías: (i) dispositivos fotovoltaicos (es decir, celdas solares), que convierten la luz solar directamente en electricidad generando pares de electrones-huecos en una célula solar a través de efecto fotovoltaico, (ii) fotodetectores, que detectan fotones o señales ópticas y convierte en señales eléctricas a través de efectos fotoeléctricos internos, y (iii) LED y LD, que convierten la energía eléctrica en incoherente (para LED) y coherente (para LD) radiación óptica por inyección eléctrica en la región de unión de un diodo de unión P-N.

2.3. Celdas solares

Las celdas solares son un dispositivo fotovoltaico que ha captado la atención de los investigadores en los últimos años. Este se compone de un material semiconductor que cuando se expone a la luz absorbe la energía de la luz y la transfiere a partículas cargadas negativamente en el material (electrones) (Solar Energy Technologies Office, 2024). Esto permite que los electrones fluyan a través del material como una corriente eléctrica que es extraída a través de electrodos conductores y su eficiencia va a estar determinada por la cantidad de energía eléctrica que se obtiene en comparación con la cantidad de energía solar incidente.

Habitualmente las celdas se clasifican según su generación. Por ejemplo, las celdas de primera generación son las construidas a partir de silicio, estas a pesar de su excelente eficiencia representan un gran desafío para el ambiente por el impacto negativo de la producción de la materia prima. Las celdas de segunda generación incluyen telururo de cadmio, seleniuro de cobre, indio y galio mientras que en las de tercera generación empiezan a sobresalir las celdas orgánicas, las de perovskita y sensibilizadas por colorantes (DSSC; por sus siglas en inglés) (Villarreal et al., 2022).

2.3.1. Estructura de las celdas solares sensibilizadas

Dichas celdas están compuestas por un fotoánodo semiconductor y un contraelectrodo, conectados entre sí mediante una solución de un sistema redox y un electrolito (Sharma et al., 2018). Este tipo de celdas es un concepto es de suma importancia, porque a partir de esta tecnología se propone la investigación y uso de sistemas fototrópicos naturales como bionsesibilizadores. Los componentes, así como la construcción y el funcionamiento de los DSSC se muestran a continuación:

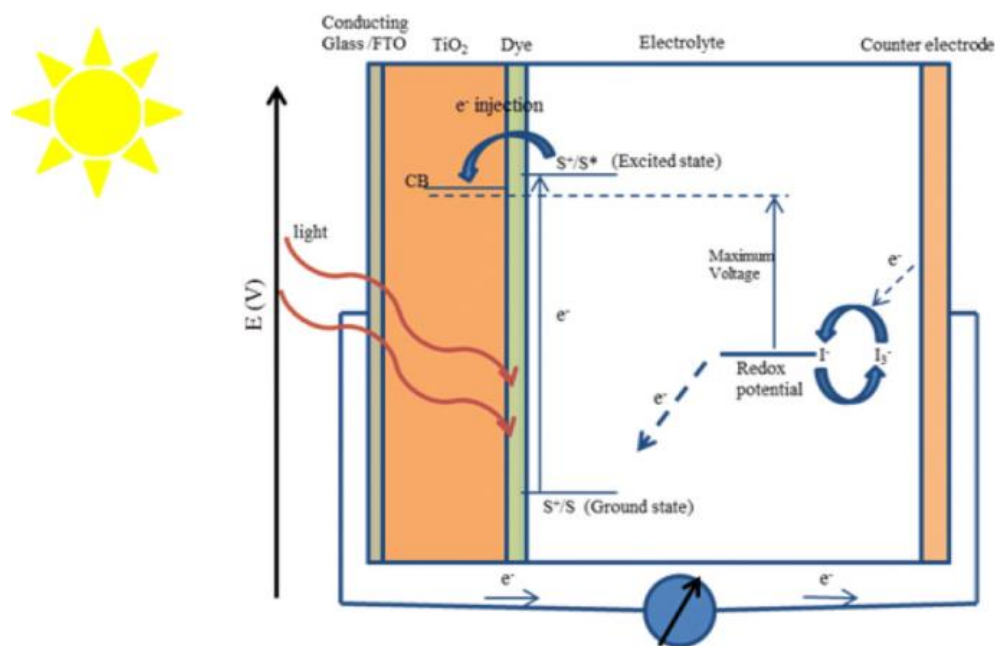


Figura 2. Construcción y principio de funcionamiento de las células solares nanocrystalinas sensibilizadas con colorantes (Sharma et al., 2018).

2.3.1.1. Sustrato conductor

Generalmente la estructura de las DSSC está compuesta con dos láminas de materiales conductores transparentes. Para esto se requiere que el sustrato posea al menos un 80% de transparencia y una transferencia de carga eficiente (Sharma et al., 2018). Comúnmente de utilizan los óxidos conductores transparentes, donde destaca el óxido de estaño dopado con indio (ITO) y el óxido de estaño dopado con flúor (FTO), sin embargo, por su estabilidad térmica suele preferirse el FTO (Latif et al., 2021).

2.3.1.2. Electrodo de trabajo

Este tipo de electrodos se preparan mediante la deposición de una fina capa de materiales semiconductores de óxido como el TiO_2 sobre el sustrato mencionado anteriormente. El dióxido de titanio suele preferirse por su alta estabilidad química y óptica, bajo costo, no toxicidad y su resistencia a la corrosión. La estructura anatase suele ser la preferida sobre sus otras fases debido al alto potencial de su banda de conducción de energía y su poca baja tasa de recombinación, que es uno de los principales factores que afecta la eficiencia de los DSSC (Sivaramalingam Anandhiand Thankaraj Salammal, 2021).

2.3.1.3. Fotosensibilizador o tinte

Este probablemente sea el factor más importante de la celda pues es el responsable de la máxima absorción de la luz que incide. Y debe cumplir una serie de requisitos, como: luminiscencia, el espectro de absorción debe cubrir las regiones ultravioleta visible y del infrarrojo cercano, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) debe ubicarse lejos de la banda de conducción del TiO_2 y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) debe ubicarse lo más cerca del TiO_2 (Sharma et al., 2018).

2.3.1.4. Electrolito

Un electrolito (como I^-/I_3^- , Br^-/Br_2 , $\text{SCN}^-/\text{SCN}_2$ y $\text{Co (II)}/\text{Co (III)}$) tiene cinco componentes principales, es decir, par redox, disolvente, aditivos, líquidos iónicos y cationes. Las siguientes propiedades deben estar presentes en un electrolito: El par redox debería poder regenerar el tinte oxidado de manera eficiente. Debe tener estabilidad química, térmica y

electroquímica a largo plazo. No debe ser corrosivo con los componentes DSSC. Debería poder permitir una rápida difusión de los portadores de carga, mejorar la conductividad y crear un contacto efectivo entre los electrodos de trabajo y los contraelectrodos. Los espectros de absorción de un electrolito no deben superponerse con los espectros de absorción de un tinte (Sharma et al., 2018).

2.3.1.5. Contraelectrodo

Principalmente, para este componente de la celda se había usado platino como contraelectrodo por excelencia. Sin embargo, problemas asociados a la distribución geopolítica de este tipo de metales hacen que ahora se busquen otras alternativas basadas en carbono. El contraelectrodo se sella junto al electrodo de trabajo y se incorpora el electrolito en medio de estas dos placas. En los últimos años el PEDOT se ha considerado una alternativa eficiente, barata y fácil de producir a gran escala para utilizarse como contraelectrodo (Ellis et al., 2013).

2.4. Fotodetectores

Los fotones pueden transformarse en señales eléctricas mediante dispositivos optoelectrónicos, y el fotodetector es uno de esos dispositivos que se utiliza comúnmente en diversas tecnologías (Chetia et al., 2022). Los fotodetectores se utilizan ampliamente en sistemas de comunicación óptica, interconexiones ópticas e imágenes biomédicas, y normalmente funcionan desde longitudes de onda visibles hasta infrarrojos cercanos (El-Batawy et al., 2016). A medida que crece la escala y la diversidad de las áreas de aplicación, surge la necesidad de tecnologías innovadoras de plataforma de fotodetección con mayor rendimiento en términos de velocidad, eficiencia o rango de longitud de onda, así como flexibilidad de materiales, transparencia e integrabilidad (Nasiri & Tricoli, 2019).

Los fotodetectores o fotosensores generalmente se clasifican como fotodiodos, fotoconductores y fototransistores. Los primeros dos se caracterizan por ser un dispositivo que consta de dos terminales donde el material fotoactivo se conecta a dos electrodos, esto se puede ver en la **Figura 3 (a, b)**. Asimismo, en esta figura se observa que el fotodiodo se

basa en uniones P-N o Schottky, mientras que el fotoconductor se basa en la unión óhmica. En cuanto al fototransistor, su estructura se compone de tres electrodos: fuente, drenaje y compuerta (Yoo et al., 2021). Este estudio se enfocará principalmente en los fotodiodos pues su estructura es similar al de una celda solar sensibilizada.

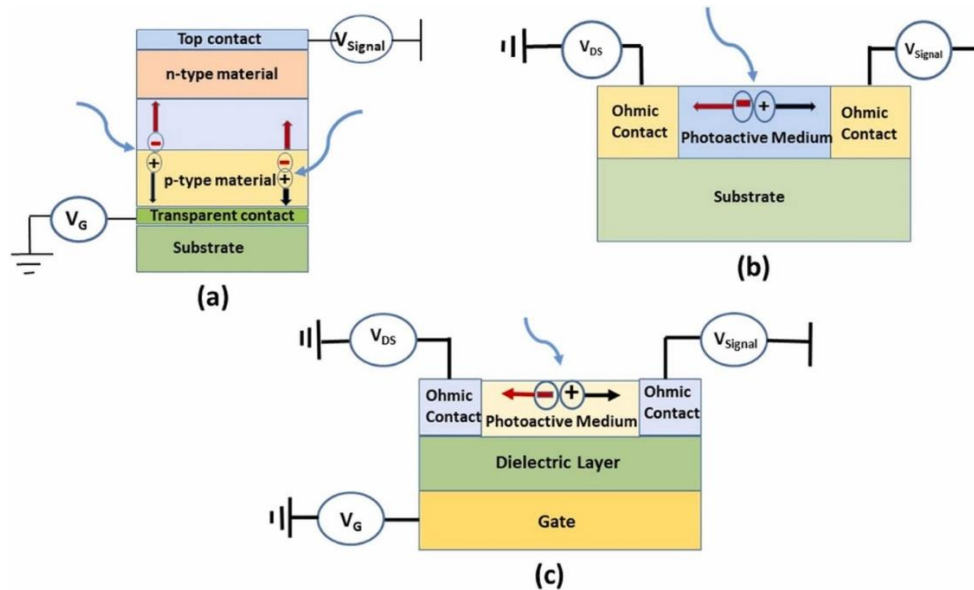


Figura 3. Esquema de (a) un dispositivo de fotodiodo (b) un dispositivo fotoconductor (c) un dispositivo de fototransistor (Chetia et al., 2022).

2.5. Fotodiodos

Un fotodiodo es un tipo de detector de luz que se utiliza para convertir la luz en corriente o voltaje según el modo de funcionamiento del dispositivo. Los fotodiodos son similares a los diodos semiconductores normales, pero pueden ser transparentes para permitir que la luz llegue a la parte delicada del dispositivo (Ren et al., 2021; Shan et al., 2022; Tkachenko, 2006).

2.5.1. Principio de funcionamiento

Este es un elemento sensible a la luz basado en semiconductores, que genera una corriente proporcional a la iluminación de la unión P-N. Y su principio de funcionamiento se basa en que cuando un fotón de amplia energía golpea el diodo, se forma un par de agujeros de electrones. Este mecanismo también se llama efecto fotoeléctrico interno.

Es decir, cuando la luz de baja energía incide sobre el fotodiodo, los electrones libres de la capa N son promovidos en la banda de conducción y los electrones unidos de la capa P son empujados al nivel de Fermi. Cuando la luz de mayor energía incide en el fotodiodo, los electrones del nivel de Fermi en la capa N son promovidos a la banda de conducción, mientras que los electrones de valencia de la capa N son forzados a superar el nivel de Fermi. Por tanto, el cristal se polariza debido a la concentración de electrones en la banda de conducción a través de la capa N y a la concentración de huecos en la banda de valencia a través de la capa P. En la capa de agotamiento, el campo eléctrico acelera los electrones hacia el N- capa y agujeros hacia la capa P, lo que da como resultado una carga positiva recogida en el ánodo y una negativa colocada en el cátodo del fotodiodo (Medvedovici & David, 2005).

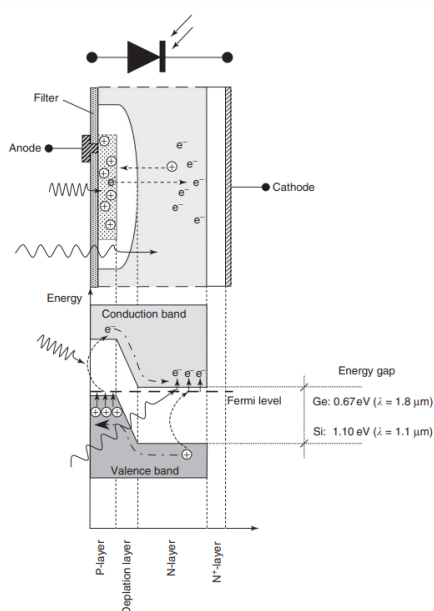


Figura 4. Principio de funcionamiento del fotodiodo (Medvedovici & David, 2005).

2.6. Fotodiodos orgánicos

En los últimos años de entre varias configuraciones de dispositivos fotodetectores orgánicos, el fotodiodo orgánico (OPD; por sus siglas en inglés) es más ampliamente investigado,

debido a su rápida respuesta, alta sensibilidad y al aprovechamiento completo de la base de investigación existente de fotovoltaica orgánica.

El mecanismo operativo básico de un OPD se ilustra en la **Figura 5**, e involucra cinco pasos según (Shan et al., 2022): (1) generación de excitones en la capa activa tras la iluminación luminosa; (2) difusión de excitones a la interfaz donante/aceptor; (3) disociación de excitones para liberar cargas (electrones y huecos); (4) transporte de carga a través de la capa transportadora de agujeros (HTL; por sus siglas en inglés) y capa transportadora de electrones (ETL; por sus siglas en inglés); y (5) recolección de carga por parte de los electrodos de contacto para formar la corriente generada por fotones.

Su estructura como se puede observar sigue los mismos principios y conceptos fotovoltaicos que se han venido mencionando. Y coincide en gran manera con la estructura presentada para las celdas solares.

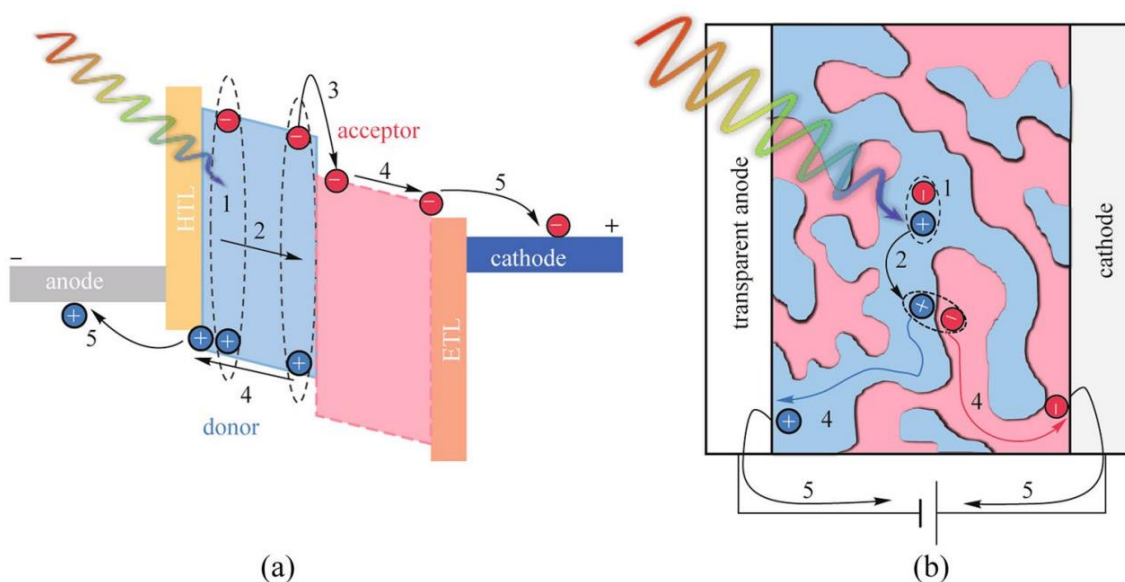


Figura 5. a) Diagramas de energía y b) mecanismos de trabajo para un OPD de tipo general (Shan et al., 2022).

2.6.1. Métricas de rendimiento

Para evaluar el rendimiento de los fotodiodos orgánicos se utilizan distintas métricas, entre estas destacan las siguientes:

2.6.1.1. Eficiencia cuántica externa y responsividad

La eficiencia cuántica externa (EQE; por sus siglas en inglés), hace referencia a la relación entre las cargas extraídas y el número de fotones incidentes con un sesgo y una longitud de onda específicos. Para los fotodetectores, el EQE a menudo se expresa mediante la capacidad de respuesta del dispositivo (R ; en unidades de amperios por Watts), que es la relación entre la fotocorriente (J_{photo}) y la intensidad de la luz incidente (P_{in}).

$$R = \frac{J_{photo}}{P_{in}} \quad (4)$$

$$EQE = \frac{R h \nu}{q} \quad (5)$$

Donde q corresponde a la carga elemental y $h \nu$ a la energía del fotón.

2.6.1.2. Rango espectral

La dependencia espectral del EQE y la capacidad de respuesta está determinada por el perfil de absorción del material fotoactivo involucrado y las propiedades electroópticas relacionadas con la estructura del dispositivo. Por ende, va a depender directamente de si la aplicación requiere de detección de banda ancha o estrecha para seleccionar el rango del bandgap.

2.6.1.3. Potencia equivalente de ruido y detectividad específica (D^*)

La potencia equivalente de ruido (NEP; por sus siglas en inglés) es la métrica común que cuantifica la sensibilidad de un fotodetector midiendo la señal óptica más débil que se puede detectar.

La NEP se puede definir como la potencia óptica de entrada que da como resultado una relación señal-ruido de 1 para un ancho de banda de 1 Hz y se expresa como:

$$NEP = \frac{i_{noise}}{R} \quad (6)$$

La detectividad (D) de un fotodetector es el recíproco de su NEP. La detectividad a menudo se normaliza con la raíz cuadrada del área del dispositivo (A) para permitir la comparación directa del rendimiento de la fotodetección entre diferentes dispositivos. La detectividad específica (D*, en unidades de $\text{cm Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ o Jones) viene dada por:

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} = \frac{R\sqrt{A}}{i_{noise}} \quad (7)$$

2.6.1.4. Tiempo de respuesta

2.6.1.5. Rango dinámico

El rango dinámico representa el rango de intensidad de la luz operativa de un fotodetector y está dado por la relación entre la fotorespuesta máxima y mínima detectable. Dentro del rango dinámico total, el rango en el que la fotorespuesta escala linealmente con la intensidad (EQE constante) se conoce como rango dinámico lineal (LDR; por sus siglas en inglés). Los fotodiodos orgánicos con corriente de ruido suprimida generalmente muestran un LDR grande que cubre de 8 a 11 órdenes de magnitud.

2.7. Polímeros conductores

Los polímeros son creados por largas cadenas de moléculas conocidas como monómeros. Los polímeros se pueden combinar con otros materiales para crear polímeros conductores (PC) (Nasajpour-Esfahani et al., 2023). Los PC se perciben como parte de materiales orgánicos con notables propiedades ópticas y eléctricas. Uno de los PC más importantes es el Poli (3,4-etilendioxitiofeno): poli (ácido estireno sulfónico) (PEDOT: PSS), el cual es de gran interés para aplicaciones comerciales e investigación.

2.7.1. PEDOT:PSS

PEDOT:PSS es un conductor orgánico que está recibiendo atención en electrónica y textiles inteligentes. Es un semiconductor tipo p dopado en el que los aniones sulfonato en las cadenas PSS compensan los agujeros en las cadenas PEDOT. Es un conductor mixto de iones y electrones en el que los electrones se transportan en los dominios ricos en PEDOT y los cationes en los dominios ricos en PSS (Alhashmi Alamer et al., 2022). PEDOT:PSS es relativamente altamente conductor, muy estable en su forma dopada con p, soluble en agua, en gran medida translúcido, fácil de depositar, ambientalmente estable y disponible comercialmente (Seiti et al., 2023). La estructura química de PEDOT:PSS se muestra en la **Figura 6**.

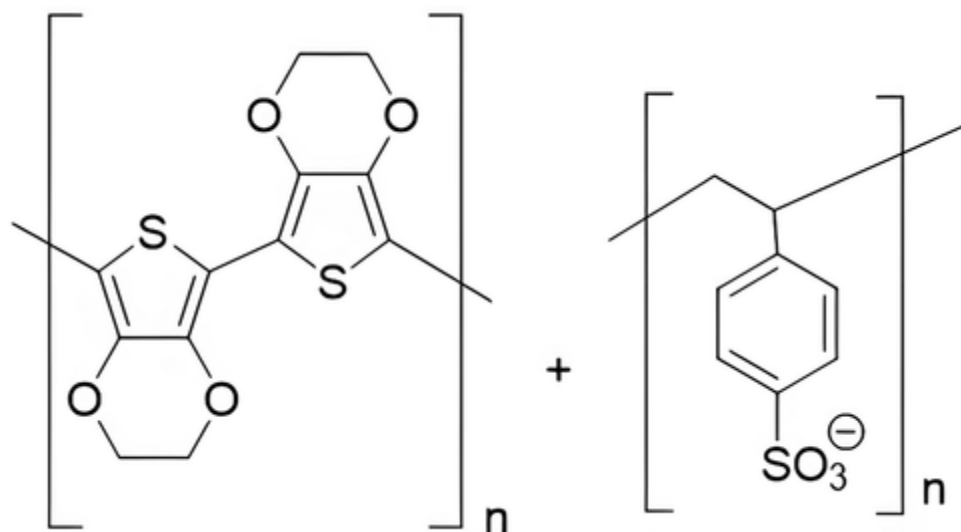


Figura 6. Estructura química del PEDOT:PSS (Alhashmi Alamer et al., 2022).

2.7.2. Métodos de deposición

2.7.2.1. Electrodeposición

La electrodeposición se puede llevar a cabo mediante uno de cuatro métodos comunes: deposición potenciostática, donde el potencial del electrodo se mantiene constante, deposición potenciodinámica, donde el potencial del electrodo varía generalmente de forma lineal o cíclica, por ejemplo, en voltamperometría cíclica, deposición galvanostática, donde la corriente del electrodo se mantiene constante y deposición galvanodinámica donde la

corriente del electrodo varía con el tiempo de manera controlada. Además de formar capas en las superficies, la electrodeposición puede formar fibras conductoras y microcables de PEDOT entre las puntas de electrodos afilados o en condiciones controladas de electrodeposición (Niederhoffer et al., 2023).

2.7.2.2. Spincoating

El procesamiento de soluciones forma películas o recubrimientos de PEDOT a partir de PEDOT: suspensiones, mezclas y soluciones de coiones. El recubrimiento por rotación (o fundición por rotación) forma una película delgada uniforme a partir de una suspensión viscosa de PEDOT sobre un sustrato plano al girar el sustrato para extender la suspensión de PEDOT mediante fuerza centrífuga (Jiang et al., 2022; Niederhoffer et al., 2023).

Este proceso permite una formación de películas uniforme, reproducible y rápida en la que la composición y el espesor de las películas compuestas se pueden ajustar fácilmente hasta unos pocos cientos de nanómetros. Además, de que se puede mezclar con elementos biosensibilizadores como el PSI para depositar una capa mixta de ambos elementos (Nabhan et al., 2023).

2.7.2.3. Impresión

Las soluciones PEDOT también se pueden procesar imprimiendo en 2 o 3 dimensiones. La viscosidad de la suspensión PEDOT es importante para lograr una formulación imprimible que no fluya una vez transferida al sustrato. Se han agregado dimetilsulfóxido (DMSO), Triton X-100, metilcelulosa y poli(dimetilsiloxano-b-óxido de etileno) para lograr reologías de serigrafía apropiadas (Niederhoffer et al., 2023). Las películas PEDOT:PSS de polímero conductor impreso por inyección de tinta han proporcionado una nueva dirección de desarrollo para realizar electrodos transparentes estirables en dispositivos optoelectrónicos (Hou et al., 2023a; Lo et al., 2021).

3. Metodología

3.1 Fabricación del dispositivo

El aislamiento y purificación del trímero PSI de *Thermosynechococcus elongatus* (*T. elongatus* BP-1) se realizó siguiendo un procedimiento previamente establecido (Flores et al., 2023). En resumen, se resuspendieron células de *T. elongatus* congeladas en tampón de lavado (MES 20 mM, MgSO₄ 10 mM, CaCl₂ 10 mM, pH 6,4) y se homogeneizaron utilizando un homogeneizador Dounce. Se introdujo lisozima y la suspensión se incubó para facilitar la degradación de la pared celular. La suspensión se granuló y posteriormente se enjuagó con tampón de lavado nuevo antes de someterla a dos pasadas a través de una prensa francesa.

Después de la centrifugación del lisado, los fragmentos de membrana obtenidos se lavaron nuevamente. Al precipitado resuspendido, se añadió N-dodecil β-D-maltósido (β-DDM) al 0,4% y se incubó durante 1 h a 37 °C. Se centrifugó nuevamente para eliminar el contenido insoluble y el material solubilizado del precipitado de membrana se aisló mediante ultracentrifugación en gradiente de densidad de sacarosa durante 14 h; posteriormente, se recogió la banda más baja que contenía PSI trimérica. El PSI recogido se purificó adicionalmente mediante HPLC, se repartió en alícuotas y se almacenó (Flores et al., 2023).

La fabricación del fotoánodo comenzó con la preparación de una pasta de TiO₂, siguiendo un procedimiento previamente documentado (Espinoza-Araya et al., 2023; Flores et al., 2023). Inicialmente, se administraron 300 mg de dos tipos de NP de TiO₂, una con un tamaño <100 nm (Sigma-Aldrich P634662) y otra <21 nm (Sigma-Aldrich P718467), se mezclaron en una proporción de 1:1. A esta mezcla se le añadieron 9 mg de polietilenglicol (PEG) con un peso molecular de 10.000 MW (Sigma-Aldrich P6667), junto con 1 ml de una solución acuosa de HNO₃ 1M (JT BAKER, 9601-05). Esta combinación se sometió a sonicación durante 1 hora en un baño de ultrasonidos Branson B-221. Después de esta sonicación inicial, se introdujeron en la mezcla 126 μl de acetilacetona (Sigma-Aldrich, P7754) y 240 μl de Triton X-100 (Sigma-Aldrich, X100). Se realizó otra ronda de sonicación durante 1 hora, seguida de agitación durante 24 horas.

Para la deposición de la pasta de TiO₂, se utilizó vidrio FTO de baja resistencia superficial con una resistencia aproximada de ~7 Ω/sq (Sigma Aldrich, P735159) se utilizó como sustrato. El proceso de deposición se llevó a cabo utilizando el método de fundición en cinta

con la ayuda de una cinta espaciadora de película de celofán escocés 3M, que tenía un espesor de aproximadamente 58 μm . En este trabajo la velocidad de calentamiento y enfriamiento para el recocido de la pasta de TiO_2 seleccionada fue 8 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Todas las muestras se recocieron a 450 $^\circ\text{C}$ durante 30 min. El área activa de las muestras se delimitó a un rectángulo de $\sim 2 \text{ cm}^2$. Finalmente, 30 μL de una suspensión de PSI de 1,0 mg/mL las concentraciones se vertieron en el sustrato de TiO_2 con una lenta evaporación del agua en la oscuridad durante 5 días.

3.2. Diseño y fabricación del arreglo de electrodos

Una vez la proteína termina su proceso de secado se procede a imprimir el arreglo de electrodos de PEDOT:PSS utilizando el equipo Dimatix Materials Printer DMP-2850. Para ello en primera instancia se utiliza la tinta de PEDOT:PSS (Sigma Aldrich 655201), este polímero va a someterse a un proceso de filtrado utilizando un filtro con poros de 0.45 μm de tamaño (Sigma Aldrich SLHA025NB) para asegurar que no se produzcan aglomeraciones en los nozzles durante el proceso de impresión. Por último, se almacena en el cartucho para impresión y se sónica por una hora en el equipo Branson CPX1800H.

Teniendo la tinta preparada se procede a ensamblarla junto con los nozzles y se coloca en su respectiva posición dentro de la impresora, asimismo se coloca el sustrato alineado horizontalmente con el área de impresión. Se seleccionan los parámetros de impresión, tales como el patrón de impresión, el punto de impresión, altura y temperatura del sustrato, voltaje en los nozzles y la forma de onda que se ajusta a este polímero. Una vez todos estos parámetros sugieren una calidad de impresión adecuada, se procede con la impresión de los electrodos.

La distribución, forma y tamaño de los electrodos se dividen en dos arreglos distintos, tal y como se muestra en la siguiente figura. Inicialmente, se imprime el arreglo más sencillo, que consta únicamente de dos electrodos de 3 mm de ancho por 8 mm de longitud. Este diseño se utiliza para determinar la manera de realizar las mediciones y determinar la configuración de montaje para realizar las pruebas eléctricas. Posteriormente, el otro diseño de impresión de electrodos se emplea para las pruebas usando una iluminación selectiva de los electrodos.

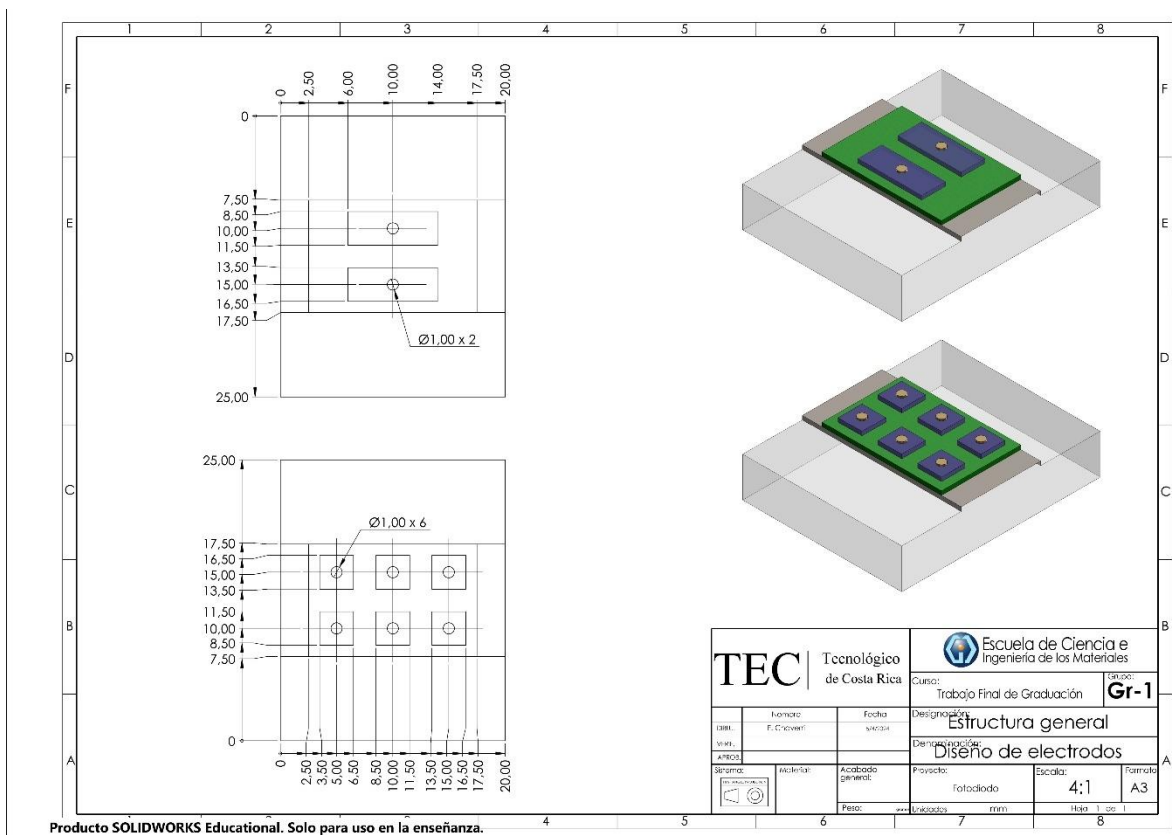


Figura 7. Esquema de arreglo de electrodos de PEDOT impresos sobre la proteína.

3.3. Caracterización del dispositivo

3.3.1. Caracterización I-V

El propósito de la caracterización mediante curvas características I-V es evaluar el comportamiento eléctrico de los fotodiodos en el dispositivo. En este caso se utilizó una estación de trabajo Lab Assistant Semiprobe conectada a una fuente y unidad de medición Keysight B2902A de dos canales. Ambos equipos permiten realizar mediciones I-V con una gran precisión. Y el uso de sondas equipadas con cables metálicos flexibles y finos, permite realizar una conexión sumamente específica.

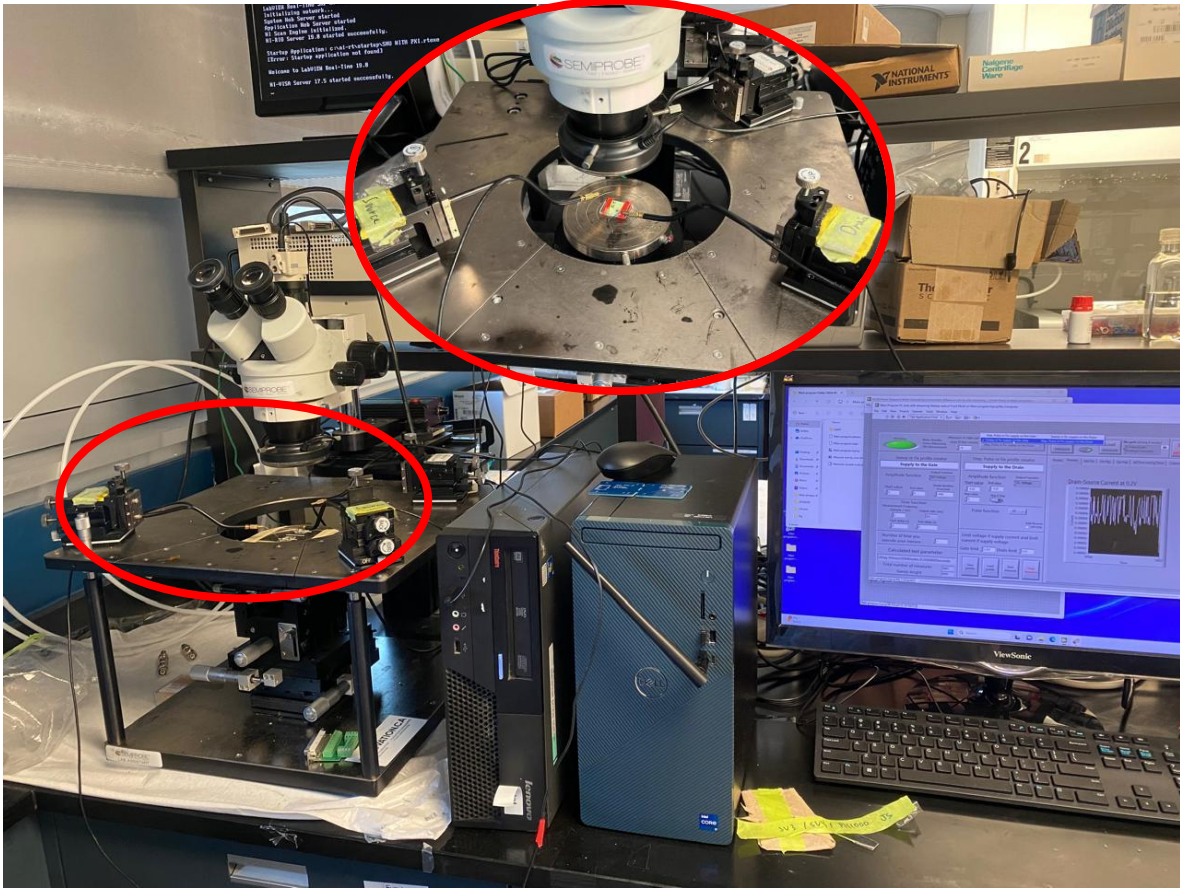


Figura 8. Estación de pruebas Lab Assistant SemiProbe.

4. Resultados

Inicialmente se diseña un dispositivo fotovoltaico basado en la estructura de la celda solar estudiada por (Flores et al., 2023), variando la capa de PEDOT electrodepositado por PEDOT:PSS utilizando la técnica de spincoating. Además, se crean tres diseños distintos a partir de variantes en la forma de utilizar el mediador redox. Para el primero se diseñan dos dispositivos sin hacer uso del mediador redox (PSI035-PSI036), para los siguientes dos dispositivos se incorpora el mediador redox junto con el polímero y se prepara la capa por spincoating (PSI037-PSI038), para el último par de dispositivos se deposita por goteo el mediador redox antes de aplicar la capa de PEDOT:PSS, además se realiza la conexión eléctrica utilizando un vidrio conductor en vez de oro (PSI039-PSI040).

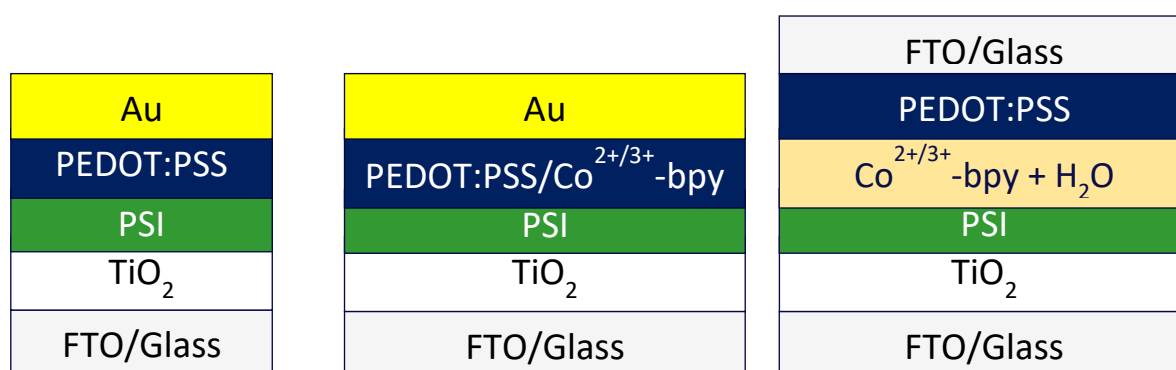


Figura 9. Estructura de tres diseños de celda solar.

Como se mencionó anteriormente se realizan 6 dispositivos en total, sin embargo, en la siguiente gráfica se presentan únicamente los mejores resultados para cada uno de los diseños. Para el dispositivo que no presentaba mediador redox se puede observar de la Figura 9 que presentaba una densidad de corriente de aproximadamente 0.5 mA/cm^2 en condiciones de luz, lo cual indica que pese a la ausencia del mediador redox el dispositivo estaba mostrando un valor de fotocorriente mayor si se contrasta con la densidad de corriente que se aprecia de la gráfica b) en condiciones de oscuridad, donde todos los dispositivos presentaban una densidad de corriente cercana a 0.

Recalcar, además, que para todos los dispositivos en la región entre -0.5 y -1 voltios, aparece un pico de corriente que no se atribuye a la capacidad del dispositivo de generar corriente en sí, sino más bien a que el dispositivo actúa ligeramente como un capacitor por ende se da una absorción de energía a este punto de la prueba y se presenta un pico notable en términos de corriente. Sin embargo, para analizar el comportamiento base del dispositivo únicamente

considerando la generación de corriente se considera principalmente la primera sección de la curva.

Ahora, bien, para la prueba de cronovoltametría el dispositivo se expone a condiciones de oscuridad y luz de manera intermitente para analizar el tiempo de reacción y el tiempo de vida del electrón, así como el voltaje asociado. De esta grafica claramente se nota la capacidad de cambiar según el entorno del dispositivo sin mediador redox son considerablemente inferiores a las de los demás dispositivos. Mientras que el dispositivo que presentaba el mediador redox en la superficie del fotosistema generaba un tiempo de vida del electrón casi nulo, donde el cambio de condiciones era sumamente definido, en comparación al dispositivo donde se combina el mediador con el PEDOT:PSS que sí realizaba un cambio más paulatino al volver a las condiciones de oscuridad.

De la cronoamperometría se puede observar que los dispositivos siguen el mismo comportamiento en cuanto a forma, sin embargo, nuevamente la mezcla del mediador y el PEDOT:PSS genera un mayor potencial eléctrico en el dispositivo.

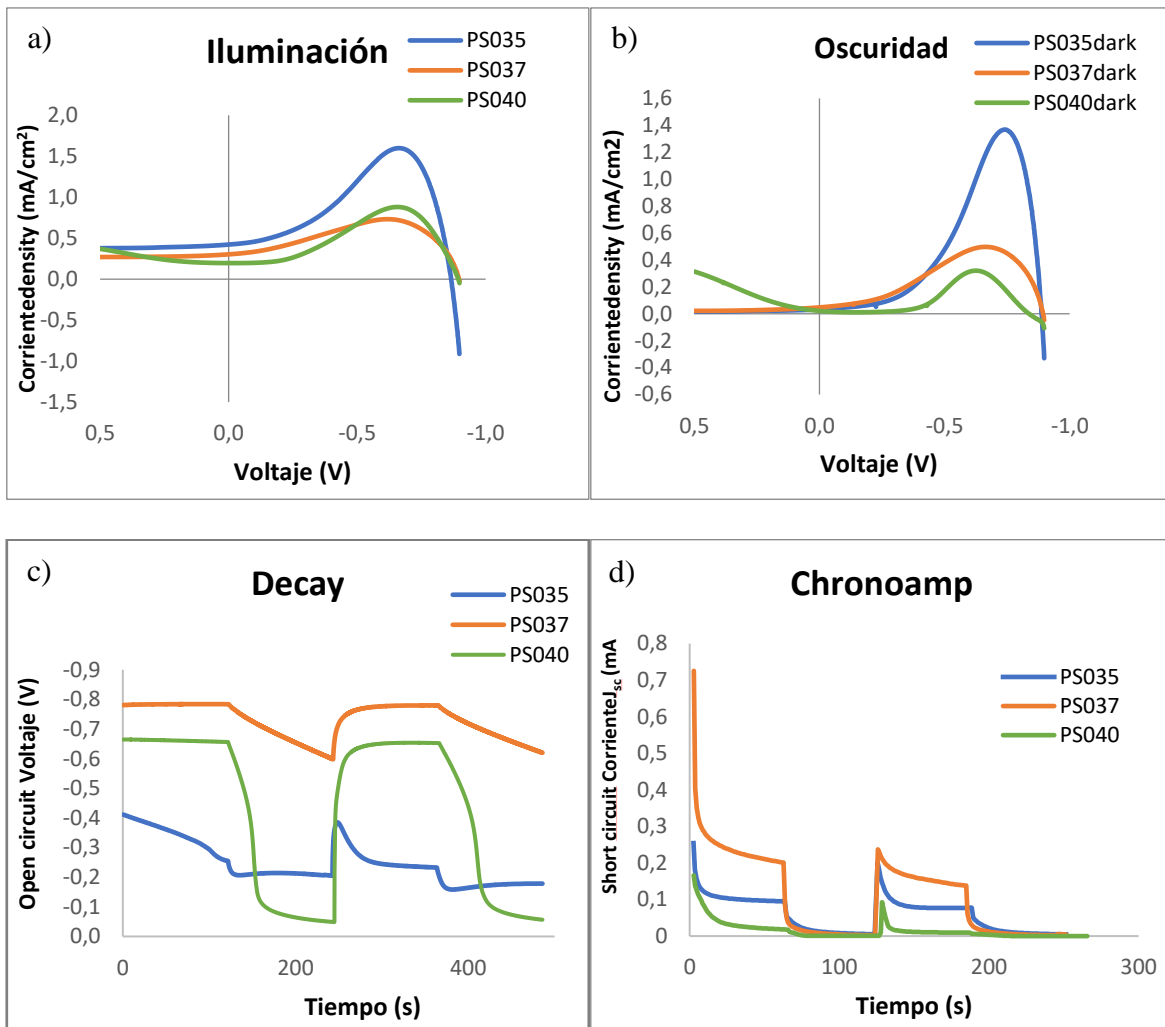


Figura 10. Gráfica de a) curva J-V en condiciones de oscuridad, b) curva J-V en condiciones de luz, c) cronovoltametría y d) cronoamperometría.

A partir de lo anterior, se logra definir que a pesar de que el dispositivo con mejores resultados en cuanto a producción de energía respecta era el que presentaba el mediador redox combinado con el polímero conductor, el dispositivo sin mediador también respondía de manera correcta en condiciones de luz de y oscuridad, por ende, se continúa trabajando con este por un tema de impacto ambiental.

4.1. Impresión de arreglo de electrodos

En cuanto a los electrodos de PEDOT:PSS es importante mencionar que se realizaron varias pruebas para determinar la respuesta que presentaba el dispositivo ante diferentes variables de electrodos.

En la siguiente figura se puede observar una secuencia del mismo patrón de impresión variando la cantidad de capas impresas. Esta impresión se realizó directamente sobre el dióxido de titanio para utilizar este como una muestra blanca. Es evidente que el dióxido de titanio presenta una gran cantidad de microfracturas en su superficie por tanto esto permite tener una buena impresión en cuanto a la forma se refiere, sin embargo, estas mismas generaron que la tinta se introdujera de manera que el espesor de los electrodos no se pudo medir, mismo caso para la conductividad.

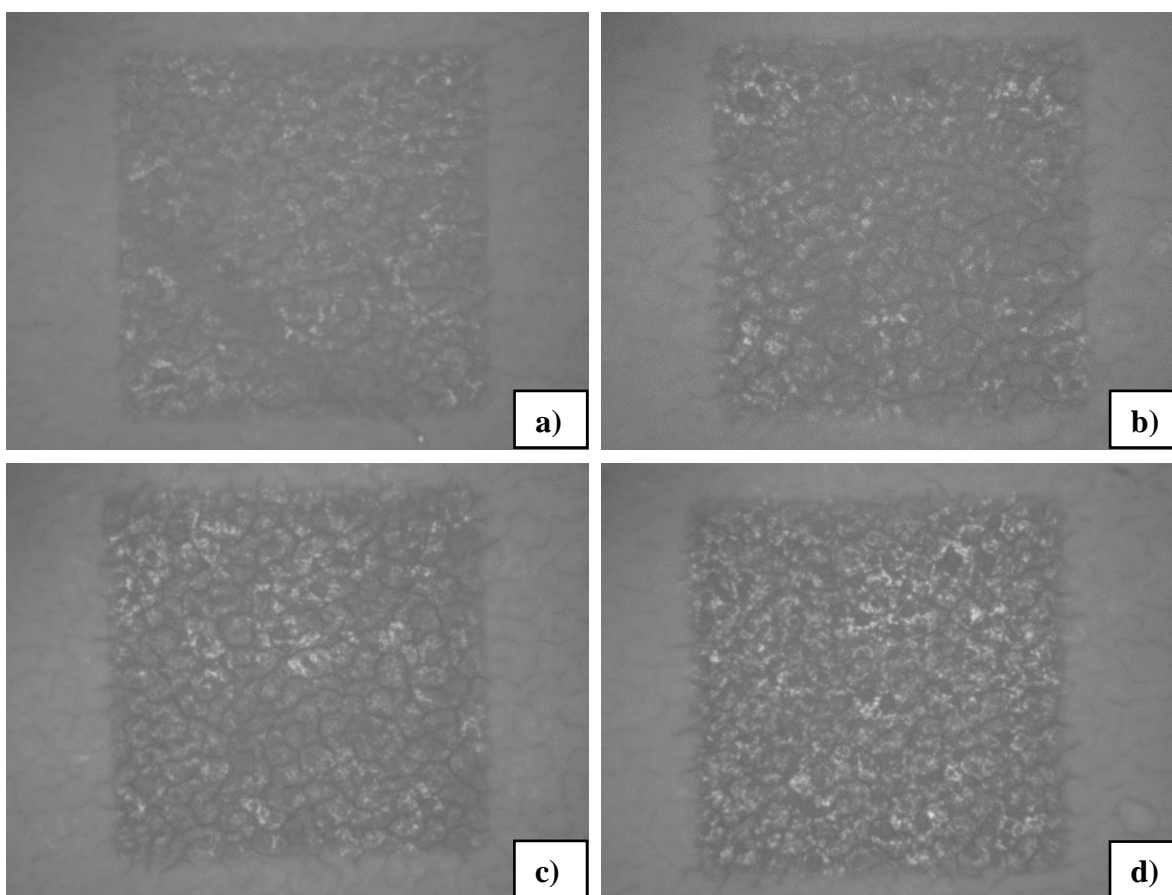


Figura 11. Imagen digital de un electrodo 1 mm^2 de PEDOT:PSS utilizando a) una capa b) dos capas c) tres capas d) 4 capas.

Por ende, para realizar una correcta medición del espesor de los electrodos según la cantidad de capas se utilizó como substrato vidrio de laboratorio. La superficie de este se limpió con abundante acetona, isopropanol y agua, se secó utilizando aire y se sometió a una limpieza nuevamente, esta vez con ozono en el equipo UVO-Cleaner, esto por 20 minutos. Los electrodos una vez impresos se secaron por 60 minutos en un hot plate a 120°C .

Es importante destacar que, si bien las 5 impresiones utilizaron el mismo sustrato y la misma tinta, para los electros de una y dos capas se hizo una variación de 5 μm en el espaciamiento de la gota generada por los nozzles al momento de la impresión. Es decir, las muestras a) y b) presentan un espaciamiento de 5 μm mientras que en las demás corresponde a 10 μm . En la Figura 12 se puede observar como la muestra de tres capas presenta una apariencia muy similar a la de que solamente posee una capa. Lo mismo para las muestras de dos y cuatro capas, sin embargo, se puede resaltar que el borde de la impresión presenta una mejor calidad en las muestras de tres, cuatro y 5 capas.

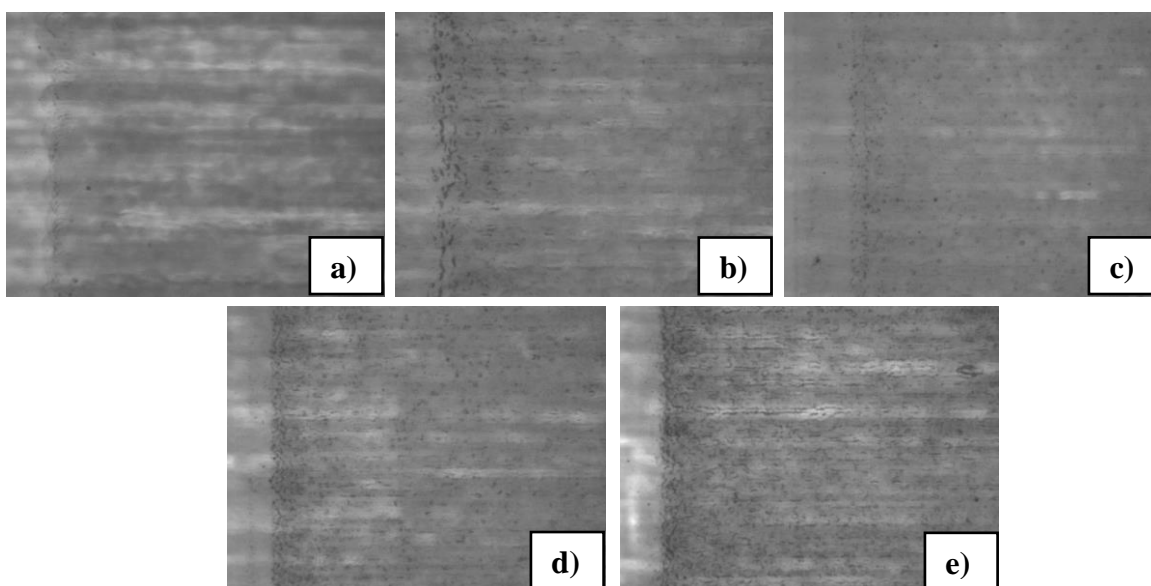


Figura 12. Imagen digital parcial de un electrodo 5 mm² de PEDOT:PSS utilizando a) una capa b) dos capas c) tres capas d) 4 capas e) 5 capas.

Para corroborar lo que mostraba la cámara de la impresora, se realizaron las pruebas de espesor en un perfilómetro. En la Tabla 1 se presenta el promedio de los valores para cada electrodo, y se puede ver claramente que las muestras a) y b) al tener un espaciamiento de gota equivalente a la mitad del utilizado en las demás, presenta un mayor espesor. Aun así, la calidad de la impresión se ve ligeramente afectada. Por esta razón para los demás electrodos se utilizó un espaciamiento de 10 μm y solamente tres capas, ya que según lo mencionado por (Carter et al., 2024) conforme a un mayor espesor aumenta la conductividad de la capa de PEDOT:PSS.

Tabla 1. Espesor promedio de 5 electrodos de PEDOT:PSS.

Número de capas	1	2	3	4	5
Esesor (μm)	345.80	412.37	290.35	358.66	471.70

Posteriormente, como se contaba con las mediciones del espesor de cada una de las muestras impresas según el número de capas, se procede a realizar una medición de la conductividad de cada una de estas para determinar cuál se ajustaba más a las necesidades requeridas para el dispositivo que se estaba diseñando. Para ello se utiliza la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot t} \quad (7)$$

Donde, σ es la conductividad en S/cm, R_s es la resistencia en Ω/sq y t es el espesor en cm.

Tabla 2. Conductividad promedio de 5 electrodos de PEDOT:PSS.

Número de capas	1	2	3	4	5
Resistencia (Ω/sq)	7.07	5.58	8.35	5.92	3.42
Conductividad (S/cm)	0.41	0.43	0.41	0.47	0.62

Conforme lo que se puede observar en la Tabla 2, se nota que los valores de conductividad de cada de una de las capas es relativamente similar, sin embargo, como se mencionó anteriormente, conforme más gruesa y homogénea la capa impresa mayor será la conductividad. Aun así, los valores de conductividad son relativamente bajos en comparación con lo reportado por (Basak et al., 2020), donde se obtiene 6.6 S/cm, así como los 1050 S/cm de (Hou et al., 2023). Sin embargo, se utiliza la mayor cantidad de capas para asegurar la máxima conductividad posible.

4.2. Caracterización de la proteína

Para analizar la integridad de la proteína, así como verificar su composición se realizó una prueba de absorbancia en el espectro visible. Se señalan tres picos, de los cuales el primero

y el tercero corresponden a los picos principales para este tipo de fotosistema. Donde el pico a aproximadamente 450 nm demuestra la presencia de clorofila en el sistema, y el pico cerca de los 690 nm está relacionado con el par de clorofilas P700 que es el principal determinante del potencial del fotosistema y generalmente presenta su pico de absorción máximo cerca de los 700 nm (Bos et al., 2023; Caffarri et al., 2014; M. Li et al., 2014).

Ahora bien, la importancia del pico señalado como número dos, es demostrar la ausencia de la clorofila b, que principalmente es un componente de mayor abundancia en el fotosistema II y está relacionado con un menor potencial eléctrico. Si la intensidad de este se aproximase al tercer pico representaría sin duda un mal desempeño en la conversión eléctrica al exponerse a la luz solar (Caffarri et al., 2014).

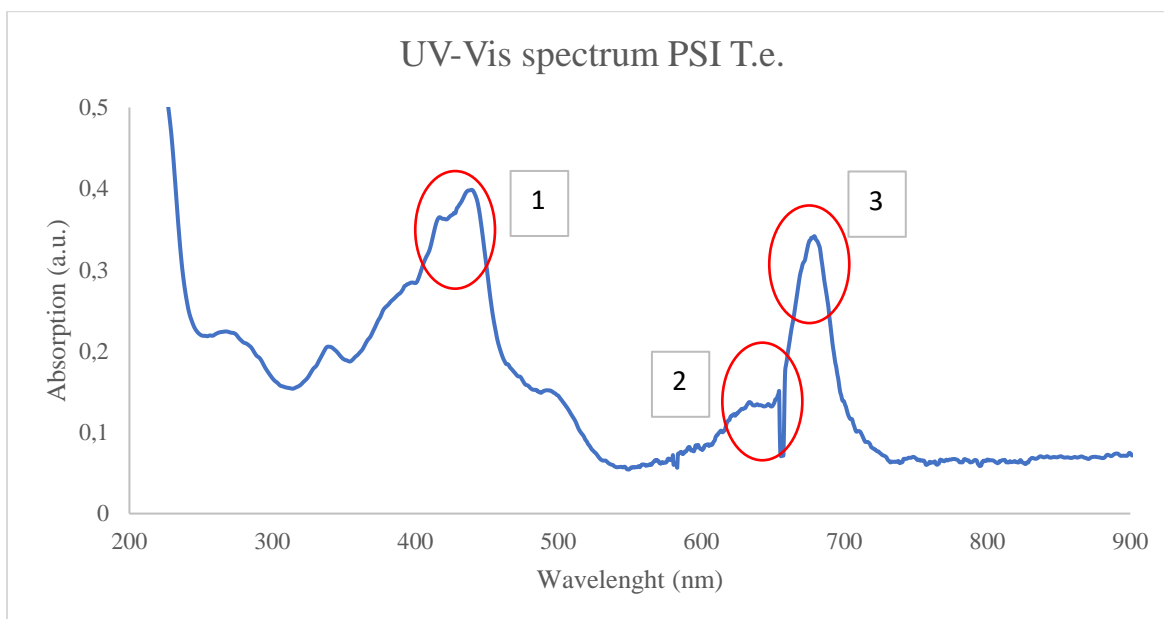


Figura 13. Espectro de absorción para el PSI *T. Elongatus*.

4.3. Caracterización del dispositivo

Inicialmente, se analiza una muestra blanco sin el elemento fotoactivo. Esto con el fin de analizar el comportamiento de los demás elementos dentro del dispositivo. Para ello se conecta a las gotas de metal líquido que se pueden observar en la siguiente figura. Se puede resaltar la presencia de una goto de fotosistema, recalcar que esta se agregó posterior a la medición y no tiene relevancia en el presenta análisis.



Figura 14. Estructura de la muestra blanco.

Ahora, bien, al caracterizar este dispositivo se encontró con un error asociado al momento de la medición. Se puede notar claramente en las primeras dos curvas que existe la presencia de un cortocircuito, este fenómeno se produce debido a que al momento de presionar las sondas de medición se aplicó un exceso de presión y estas entraron en contacto directo con la capa de FTO lo que incurre en un cortocircuito dentro del dispositivo. Sin embargo, como se tiene la presencia de dos electrodos impresos, se utiliza el restante para realizar la nueva medición y se genera una curva, misma que corresponde con el comportamiento habitual de un fotodiodo, y no genera un cambio en condiciones de luz u oscuridad pese a que (Etacheri et al., 2015) comentan acerca de la actividad fotocatalítica del TiO₂ en condiciones de luz. Aun así, este potencial no es considerable como para considerar extraño la ausencia de una respuesta ante la iluminación.

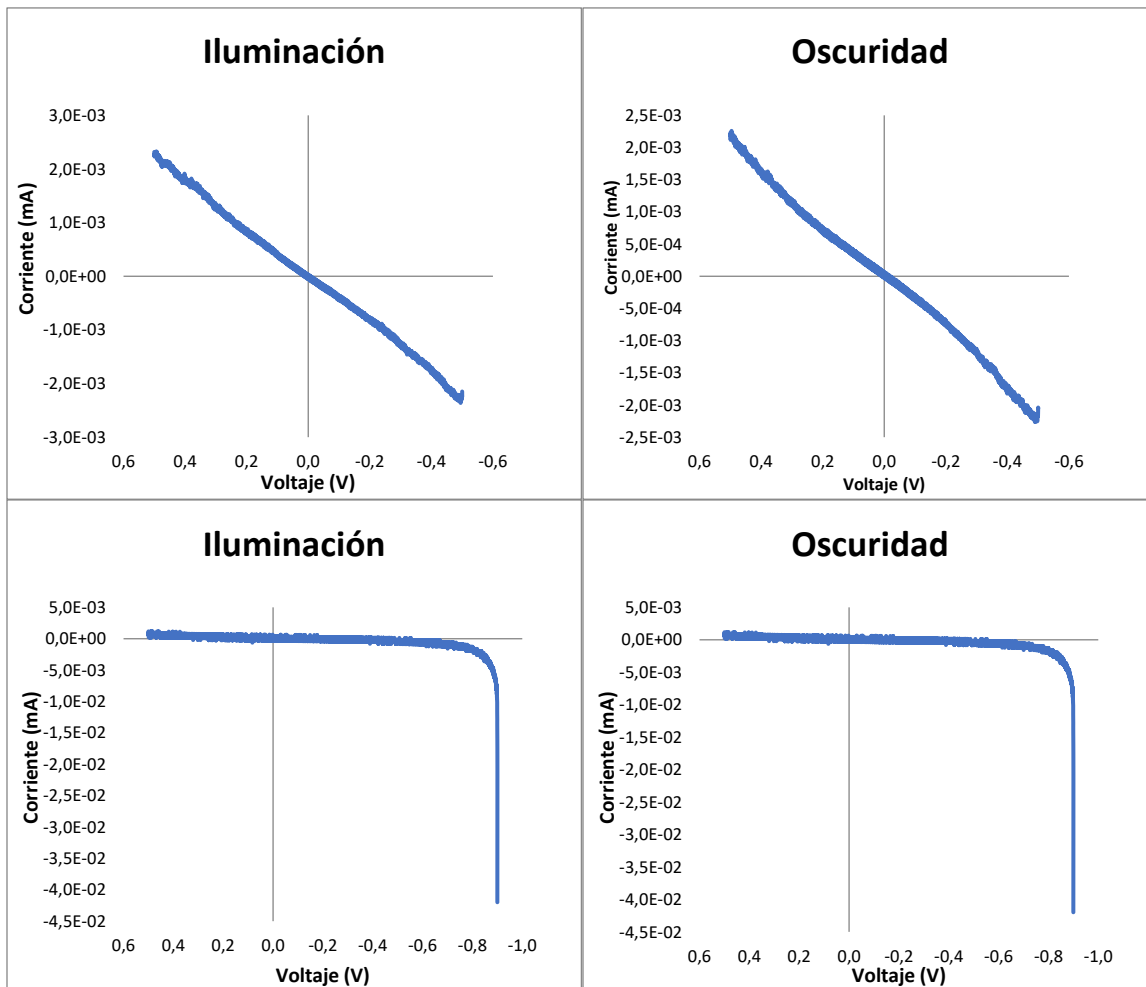


Figura 15. Curvas I-V para el dispositivo de control o blanco.

Posteriormente se procede con el diseño y testeo de una muestra incluyendo el material fotoactivo, en este caso se utiliza el fotosistema I para verificar la presencia de la fotoreacción. Sin embargo, como se puede observar en la **Figura 17** la gráfica o curva que muestra este dispositivo corresponde al particular de un fotodiodo, sin embargo, sigue existiendo una ausencia de la fotocorriente al exponerse en condiciones de luz.

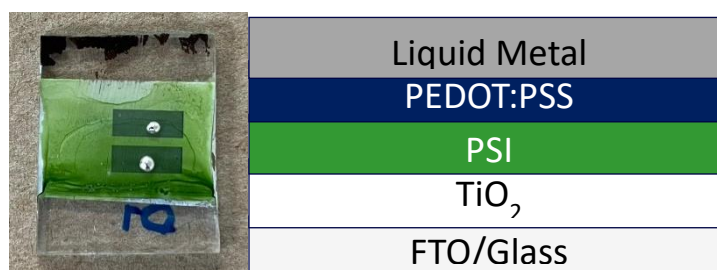


Figura 16. Estructura de la muestra con PSI.

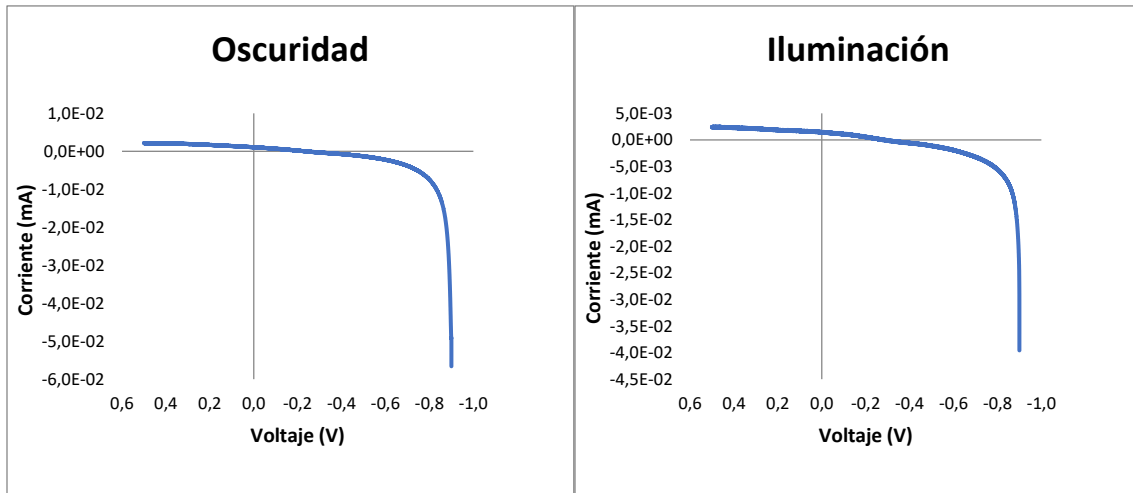


Figura 17. Curvas I-V para el dispositivo con PSI.

Ante el problema de la ausencia de fotocorriente, se genera una diagrama de Ishikawa que enlista cuatro problemas generales que podrían ser la razón de la ausencia de una fotoreacción. Entre estos destacan la iluminación; tanto el tipo de luz como la dirección de iluminación, el contacto eléctrico; entiéndase por la conexión entre el electrodo y el elemento que mide la corriente, parámetros de medición; velocidad de barrido que pueda incurrir en una sobrecarga de la muestra y por último el diseño como tal del dispositivo; se pueden resaltar aspectos como el tamaño o área de los electrodos, el tipo de deposición utilizado, y la presencia un mediador redox.

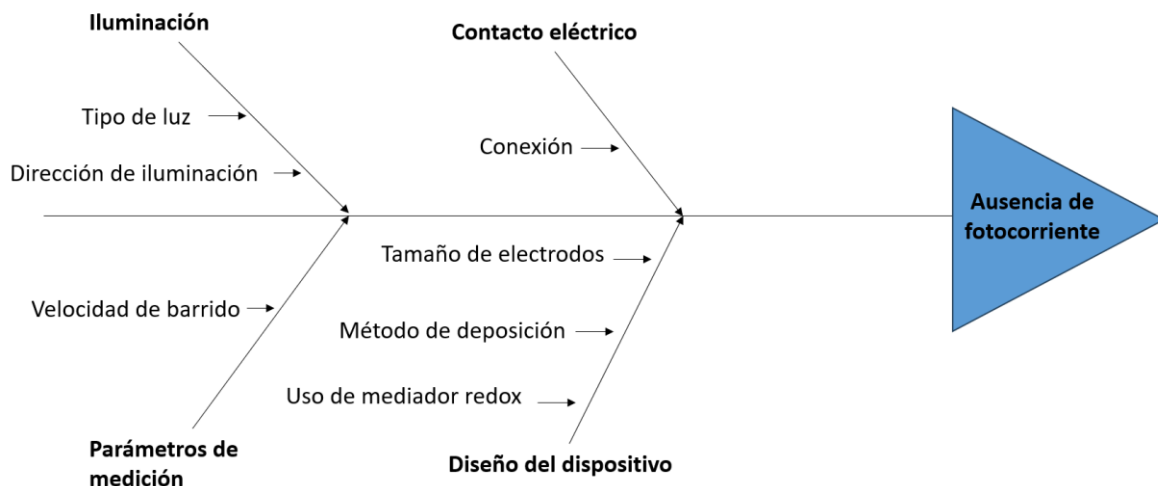


Figura 18. Diagrama de Ishikawa para la ausencia de fotocorriente.

Primeramente, se tienen los dos cambios a nivel de iluminación, estos se describen en conjunto debido a que como se puede observar en la **Figura 19** y **Figura 20** ambas curvas exhiben el mismo problema que se viene buscando solventar; la ausencia de fotocorriente en condiciones de iluminación. Considerando que este no tiene un impacto sobre la condición original se sigue utilizando una luz LED de tipo amarillo, y al final de las pruebas un simulador solar parametrizado a 1Sun.

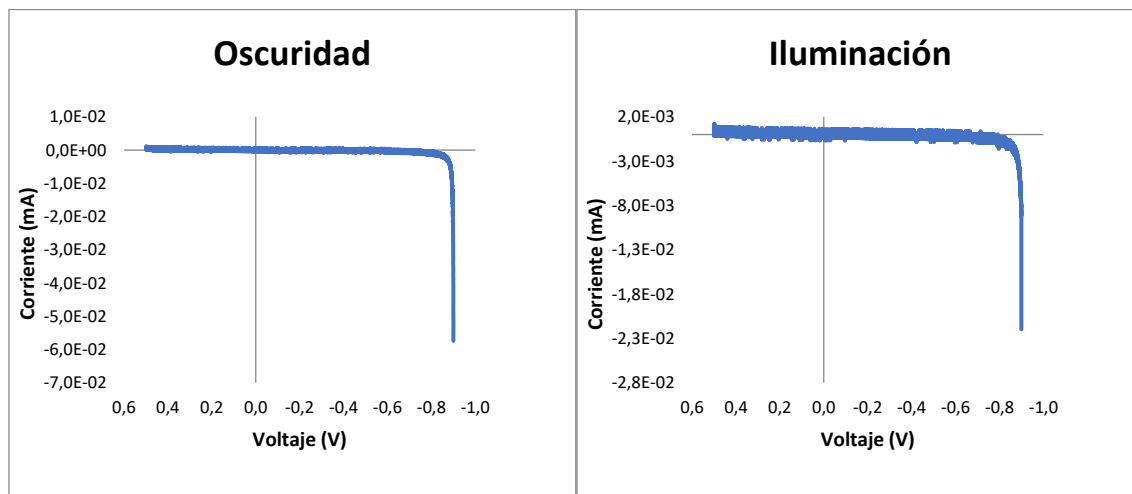


Figura 19. Curvas I-V para el dispositivo con PSI variando el tipo de iluminación.

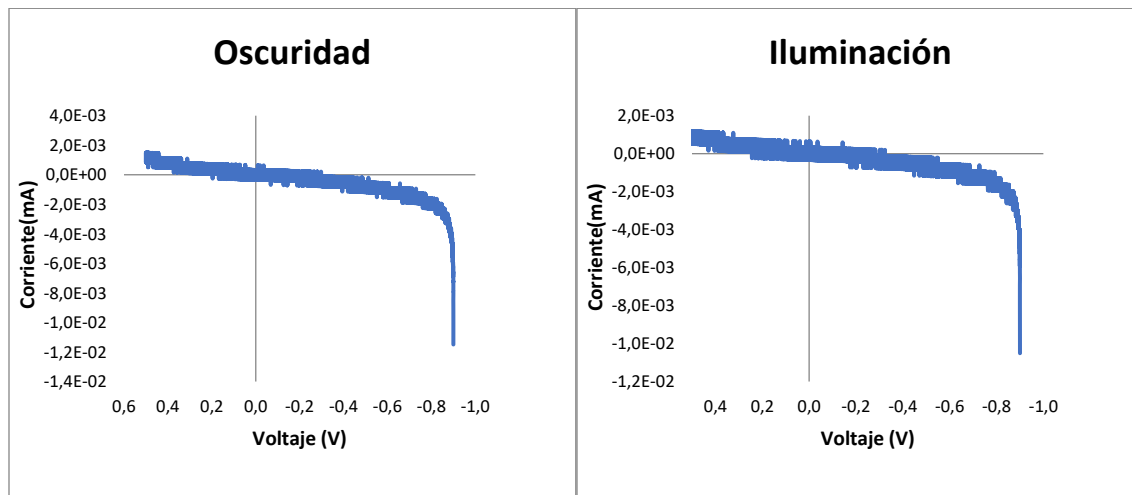


Figura 20. Curvas I-V para el dispositivo con PSI variando la dirección de iluminación.

Posteriormente se procede con el cambio en el tipo de conexión partiendo de una conexión de un metal líquido que consta de la mezcla de indio y galio. Sin embargo, al ser un metal líquido este presenta dos características que podrían ser contraproducentes, las cuales son que se la capa superficial externa se oxida sumamente rápido y se crea una tensión superficial fuerte, por ello, realizar la conexión podría parecer complejo. En su remplazo se utiliza plata en forma de pasta sólida, considerando que la plata suele tener este tipo de aplicaciones.

De la **Figura 21** se puede observar que hay presencia de un cortocircuito, esto se atribuye a la dificultad de aplicación de la pasta sobre la celda. Ya que esto podría generar que durante la aplicación de la misma se entre en contacto con la capa de FTO.

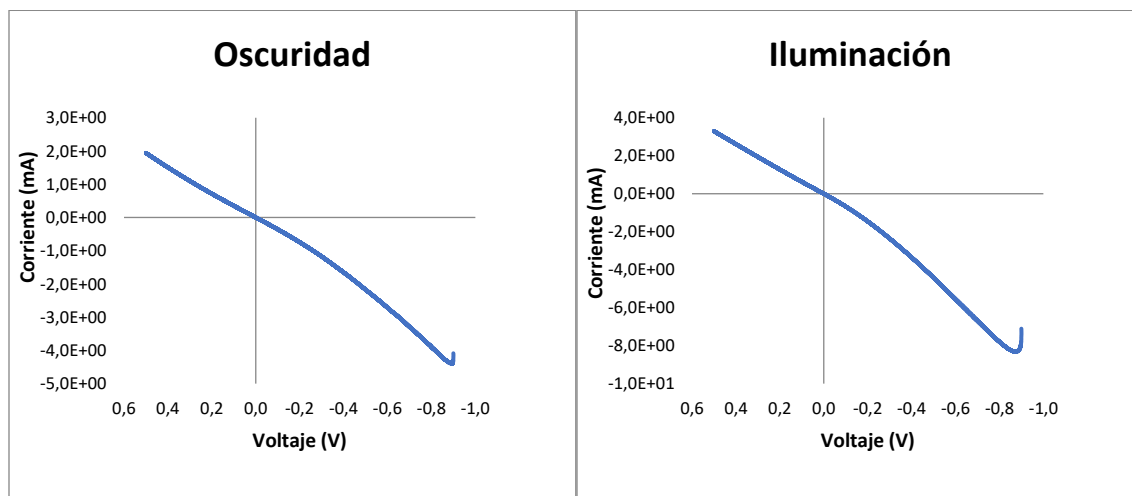


Figura 21. Curvas I-V para el dispositivo con PSI variando el tipo de conexión.

Con respecto a la velocidad de barrido, se aumenta y disminuye considerando una posible carga eléctrica de las capas. Sin embargo, se sigue con la misma línea de tendencia, donde hay ausencia de fotocorriente.

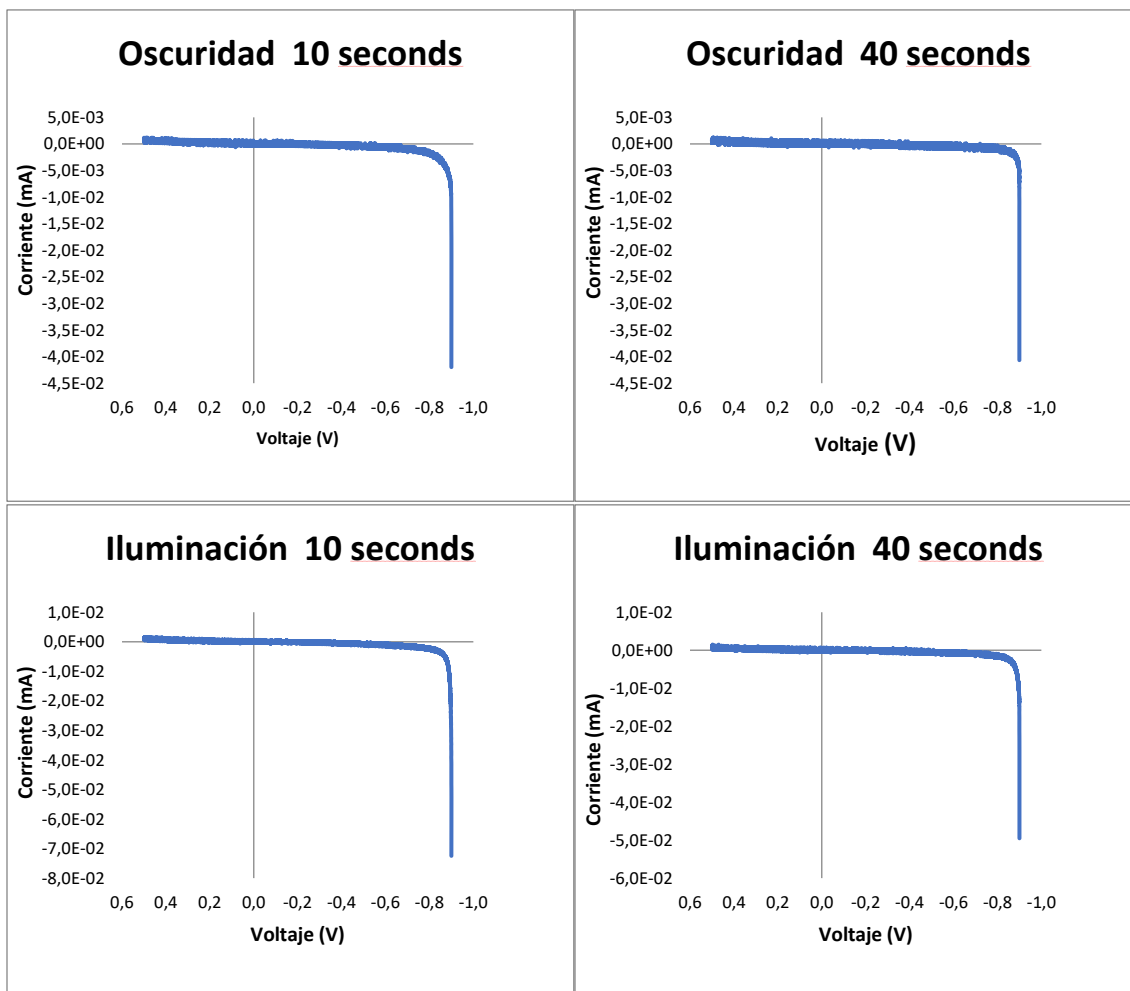


Figura 22. Curvas I-V para el dispositivo con PSI variando la velocidad de barrido.

Por último, en cuanto al diseño de los electrodos se procede a realizar un cambio a nivel de tamaño de electrodos, adicionar un mediador redox, y se cambió la técnica de spin coating. Estos tres cambios se realizan con el sentido de volver a un diseño más similar al inicial, que mostraba buenos resultados. Entonces se consideró que estos podrían tener mucho impacto sobre la producción de la fotocorriente. Sin embargo, al final una vez más se tiene una ausencia de fotocorriente.

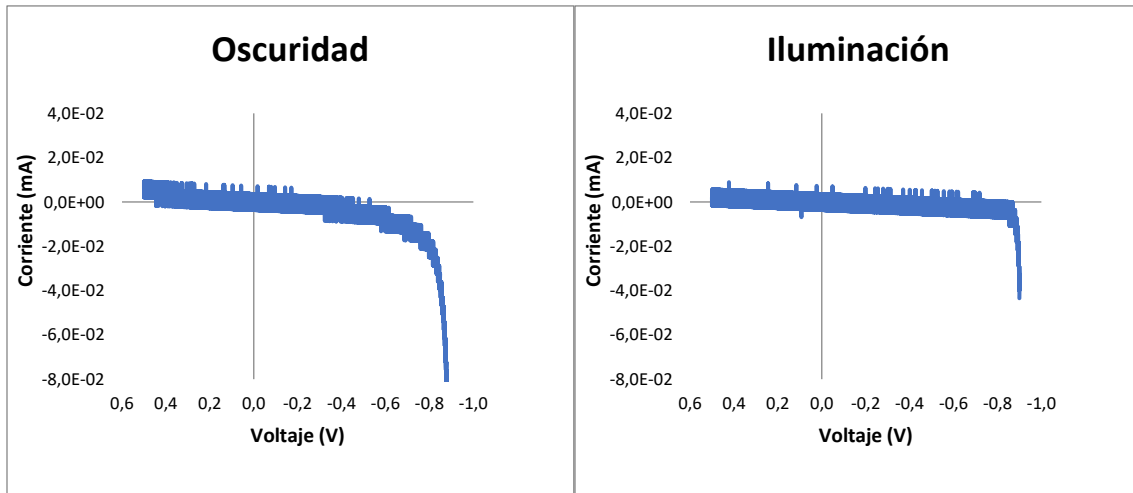


Figura 23. Curvas I-V para el dispositivo con PSI variando el tamaño de los electrodos.

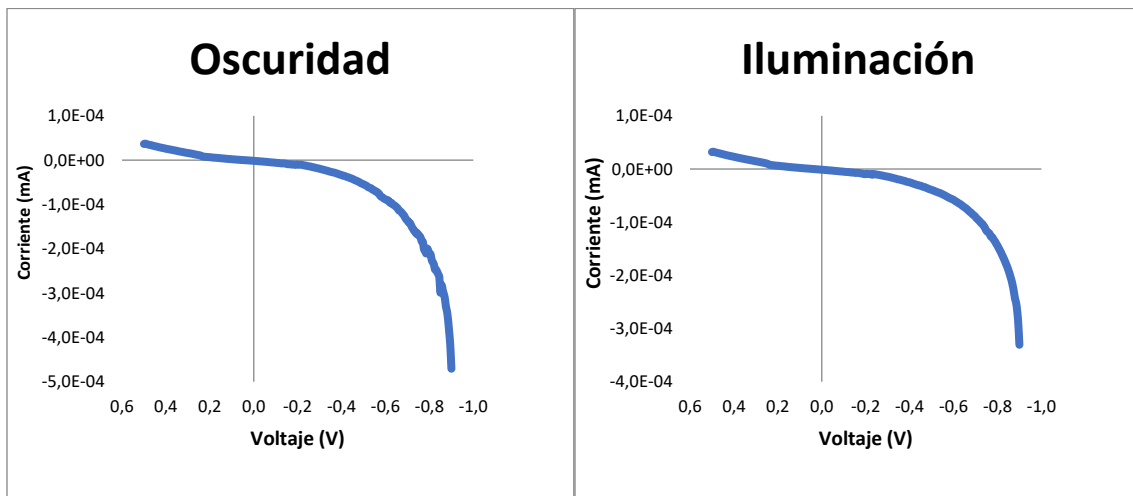


Figura 24. Curvas I-V para el dispositivo con PSI haciendo uso de mediador redox.

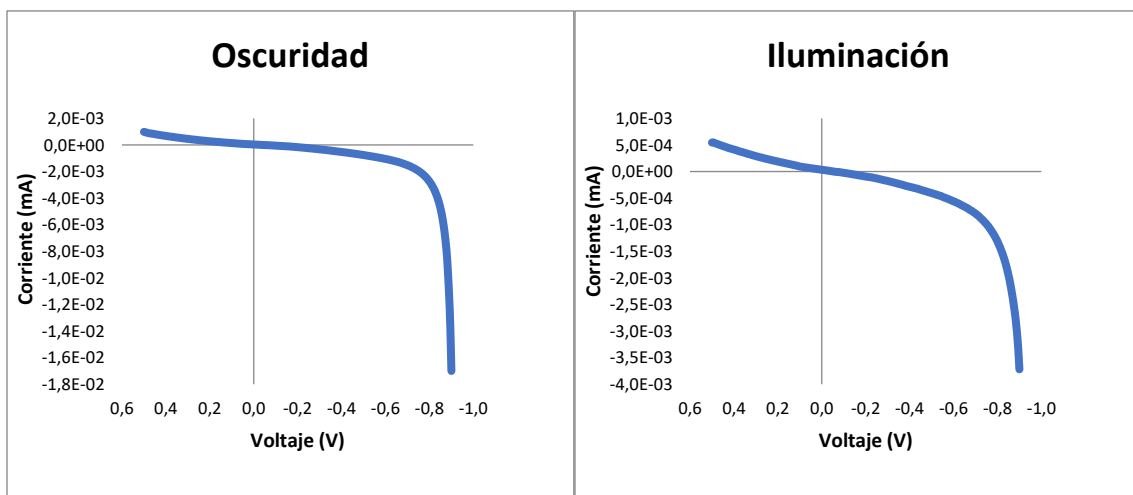


Figura 25. Curvas I-V para el dispositivo con PSI utilizando deposición por spin coating.

5. Conclusiones

El proyecto consistió en diseñar un arreglo de fotodiodos utilizando dos configuraciones distintas, que permitieron la separación adecuada de la luz para realizar pruebas de distribución espacial. La fabricación del dispositivo mediante la impresión de electrodos de PEDOT resultó ser un método eficiente y reproducible, demostrando que las propiedades y características del polímero eran apropiadas para el diseño.

No obstante, ninguno de los dispositivos generó una respuesta de fotocorriente, lo cual impide la creación de una distribución espacial basada en la intensidad de la luz. A pesar de este inconveniente, la mayoría de los dispositivos exhibieron el comportamiento esperado en condiciones de oscuridad, lo que sugiere un buen funcionamiento parcial del diseño bajo esas circunstancias.

6. Recomendaciones

Desarrollar un protocolo de transporte y almacenamiento del elemento fotoactivo que asegure la integridad del mismo en condiciones contraproducentes.

Aprovechar el espacio de cada dispositivo de manera que se puedan realizar la mayor cantidad de pruebas y modificaciones sin la necesidad de utilizar uno nuevo.

Explorar nuevas tecnologías de impresión que permitan la impresión del elemento fotoactivo, así como los materiales para el contacto eléctrico generando un diseño más eficiente.

7. Bibliografía

- Alhashmi Alamer, F., Althagafy, K., Alsalmi, O., Aldeih, A., Alotaiby, H., Althebaiti, M., Alghamdi, H., Alotibi, N., Saeedi, A., Zabarmawi, Y., Hawsawi, M., & Alnefaie, M. A. (2022). Review on PEDOT:PSS-Based Conductive Fabric. *ACS Omega*, 7(40), 35371–35386. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01834>
- Basak, I., Nowicki, G., Ruttens, B., Desta, D., Prooth, J., Jose, M., Nagels, S., Boyen, H.-G., D'Haen, J., Buntinx, M., & Deforme, W. (2020). Inkjet Printing of PEDOT:PSS Based Conductive Patterns for 3D Forming Applications. *Polymers*, 12(12). <https://doi.org/10.3390/polym12122915>
- Bhatia, S. C. (2014). 20 - Photosynthesis. In S. C. Bhatia (Ed.), *Advanced Renewable Energy Systems* (pp. 509–522). Woodhead Publishing India. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-269-3.50020-6>
- Bloch, E., Luo, Y., & da Cruz, L. (2019). Advances in retinal prosthesis systems. In *Therapeutic Advances in Ophthalmology* (Vol. 11). SAGE Publications Ltd. <https://doi.org/10.1177/2515841418817501>
- Bos, P. R., Schiphorst, C., Kercher, I., Buis, S., de Jong, D., Vunderink, I., & Wientjes, E. (2023). Spectral diversity of photosystem I from flowering plants. *Photosynthesis Research*, 155(1), 35–47. <https://doi.org/10.1007/s11120-022-00971-2>
- Caffarri, S., Tibiletti, T., Jennings, R. C., & Santabarbara, S. (2014). A Comparison Between Plant Photosystem I and Photosystem II Architecture and Functioning. In *Corriente Protein and Peptide Science* (Vol. 15).
- Carter, J. L., Kelly, C. A., Marshall, J. E., & Jenkins, M. J. (2024). Effect of thickness on the electrical properties of PEDOT:PSS/Tween 80 films. *Polymer Journal*, 56(2), 107–114. <https://doi.org/10.1038/s41428-023-00854-w>
- Chetia, A., Bera, J., Betal, A., & Sahu, S. (2022). A brief review on photodetector performance based on zero dimensional and two dimensional materials and their hybrid structures. *Materials Today Communications*, 30, 103224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103224>
- El-Batawy, Y., Mohammedy, F. M., & Deen, M. J. (2016). 13 - Resonant cavity enhanced photodetectors: Theory, design and modeling. In B. Nabet (Ed.), *Photodetectors* (pp. 415–470). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-445-1.00013-0>
- Ellis, H., Vlachopoulos, N., Häggman, L., Perruchot, C., Jouini, M., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2013). PEDOT counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by aqueous micellar electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 107, 45–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.005>
- Espinoza-Araya, C., Starbird, R., Prasad, E. S., Renugopalakrishnan, V., Mulchandani, A., Bruce, B. D., & Villarreal, C. C. (2023). A bacteriorhodopsin-based biohybrid solar cell using carbon-based electrolyte and cathode components. *Biochimica et Biophysica*

Acta (BBA) - Bioenergetics, 1864(4), 148985.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2023.148985>

- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-Illuminación activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1–29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
- Flores, S. C., Araya, C. E., Segura, F. C., Pineda, L. W., Bruce, B. D., & Villarreal, C. C. (2023). Microfractures in TiO₂ Enhance the Photoelectrochemical Properties of Photosystem I Bio-Sensitized Solar Cells. *2023 IEEE 5th International Conference on BioInspired Processing (BIP)*, 1–7. <https://doi.org/10.1109/BIP60195.2023.10379376>
- Fromme, P., Yu, H., DeRuyter, Y. S., Jolley, C., Chauhan, D. K., Melkozernov, A., & Grotjohann, I. (2006). Structure of photosystems I and II. *Comptes Rendus Chimie*, 9(2), 188–200. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.06.039>
- Hou, S., Chen, H., Lv, D., Li, W., Liu, X., Zhang, Q., Yu, X., & Han, Y. (2023a). Highly Conductive Inkjet-Printed PEDOT:PSS Film under Cyclic Stretching. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(23), 28503–28515. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c03378>
- Hou, S., Chen, H., Lv, D., Li, W., Liu, X., Zhang, Q., Yu, X., & Han, Y. (2023b). Highly Conductive Inkjet-Printed PEDOT:PSS Film under Cyclic Stretching. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(23), 28503–28515. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c03378>
- Jensen, P. E., Bassi, R., Boekema, E. J., Dekker, J. P., Jansson, S., Leister, D., Robinson, C., & Scheller, H. V. (2007). Structure, function and regulation of plant photosystem I. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1767(5), 335–352. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2007.03.004>
- Jiang, Y., Minett, M., Hazen, E., Wang, W., Alvarez, C., Griffin, J., Jiang, N., & Chen, W. (2022). New Insights into Spin Coating of Polymer Thin Films in Both Wetting and Nonwetting Regimes. *Langmuir*, 38(41), 12702–12710. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02206>
- Johnson, M. P. (2016). Photosynthesis. *Essays in Biochemistry*, 60(3), 255–273. <https://doi.org/10.1042/EBC20160016>
- Latif, H., Liu, J., Mo, D., Wang, R., Zeng, J., Zhai, P. F., & Sattar, A. (2021). Effect of Target Morphology on Morphological, Optical and Electrical Properties of FTO Thin Film Deposited by Pulsed Laser Deposition for MAPbBr₃ Perovskite Solar Cell. *Surfaces and Interfaces*, 24, 101117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101117>
- LeBlanc, G., Gizzie, E., Yang, S., Cliffel, D. E., & Jennings, G. K. (2014). Photosystem I Protein Films at Electrode Surfaces for Solar Energy Conversion. *Langmuir*, 30(37), 10990–11001. <https://doi.org/10.1021/la500129q>

- Li, M., Semchonok, D. A., Boekema, E. J., & Brucea, B. D. (2014). Characterization and evolution of tetrameric Photosystem I from the thermophilic cyanobacterium *Chroococcidiopsis* sp TS-821. *Plant Cell*, 26(3), 1230–1245. <https://doi.org/10.1105/tpc.113.120782>
- Li, S. S. (2006). Solar Cells and Photodetectors. In S. S. Li (Ed.), *Semiconductor Physical Electronics* (pp. 381–457). Springer New York. https://doi.org/10.1007/0-387-37766-2_12
- Lo, L.-W., Zhao, J., Wan, H., Wang, Y., Chakrabartty, S., & Wang, C. (2021). An Inkjet-Printed PEDOT:PSS-Based Stretchable Conductor for Wearable Health Monitoring Device Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(18), 21693–21702. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c00537>
- Loudin, J. D., Cogan, S. F., Mathieson, K., Sher, A., & Palanker, D. V. (2011). Photodiode circuits for retinal prostheses. *IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, 5(5), 468–480. <https://doi.org/10.1109/TBCAS.2011.2144980>
- Medvedovici, A. V., & David, V. (2005a). SPECTROPHOTOMETRY | Diode Array. In P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (Second Edition, pp. 321–334). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00716-0>
- Medvedovici, A. V., & David, V. (2005b). SPECTROPHOTOMETRY | Diode Array. In P. Worsfold, A. Townshend, & C. Poole (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)* (Second Edition, pp. 321–334). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00716-0>
- Nabhan, M. A., Silvera Batista, C. A., Cliffler, D. E., & Jennings, G. K. (2023). Spin Coating Photoactive Photosystem I–PEDOT:PSS Composite Films. *ACS Applied Polymer Materials*, 5(5), 3278–3288. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c02126>
- Nasajpour-Esfahani, N., Dastan, D., Alizadeh, A., Shirvanisamani, P., Rozati, M., Ricciardi, E., Lewis, B., Aphale, A., & Toghraie, D. (2023). A critical review on intrinsic conducting polymers and their applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 125, 14–37. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.013>
- Nasiri, N., & Tricoli, A. (2019). Chapter 5 - Nanomaterials-based UV photodetectors. In S. Thomas, Y. Grohens, & Y. B. Pottathara (Eds.), *Industrial Applications of Nanomaterials* (pp. 123–149). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815749-7.00005-0>
- Niederhoffer, T., Vanhoestenbergh, A., & Lancashire, H. T. (2023). Methods of poly(3,4)-ethylenedioxythiophene (PEDOT) electrodeposition on metal electrodes for neural stimulation and recording. *Journal of Neural Engineering*, 20(1), 11002. <https://doi.org/10.1088/1741-2552/acb084>

- Prakasham, R. S., & Kumar, B. S. (2019). Chapter 2.1 - Bacterial Metabolism–Coupled Energetics. In S. V. Mohan, S. Varjani, & A. Pandey (Eds.), *Microbial Electrochemical Technology* (pp. 227–260). Elsevier.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64052-9.00009-1>
- Ren, H., Chen, J.-D., Li, Y.-Q., & Tang, J.-X. (2021). Recent Progress in Organic Photodetectors and their Applications. *Advanced Science*, 8(1), 2002418.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202002418>
- Seiti, M., Giuri, A., Corcione, C. E., & Ferraris, E. (2023). Advancements in tailoring PEDOT: PSS properties for bioelectronic applications: A comprehensive review. *Biomaterials Advances*, 154, 213655.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2023.213655>
- Shan, T., Hou, X., Yin, X., & Guo, X. (2022). Organic photodiodes: device engineering and applications. *Frontiers of Optoelectronics*, 15(1), 49.
<https://doi.org/10.1007/s12200-022-00049-w>
- Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and CorrienteStatus. In *Nanoscale Research Letters* (Vol. 13). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
- Sivaramalingam Anandhi and Thankaraj Salammal, S. and S. A. and S. T. and P. D. S. and S. B. (2021). Role of TiO₂ in Highly Efficient Solar Cells. In H. and Q. J. and L. E. Rajendran Saravanan and Karimi-Maleh (Ed.), *Metal, Metal-Oxides and Metal Sulfides for Batteries, Fuel Cells, Solar Cells, Photocatalysis and Health Sensors* (pp. 147–168). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63791-0_5
- Solar Energy Technologies Office. (2024, March 1). *Solar Photovoltaic Cell Basics*. <https://www.energy.gov/eere/solar/solar-photovoltaic-cell-basics>
- Teodor, A. H., Monge, S., Aguilar, D., Tames, A., Nunez, R., Gonzalez, E., Montero Rodríguez, J. J., Bergkamp, J. J., Starbird, R., Renugopalakrishnan, V., Bruce, B. D., & Villarreal, C. (2022). PEDOT-Carbon Nanotube Counter Electrodes and Bipyridine Cobalt (II/III) Mediators as Universally Compatible Components in Bio-Sensitized Solar Cells Using Photosystem I and Bacteriorhodopsin. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(7). <https://doi.org/10.3390/ijms23073865>
- Tkachenko, N. V. (2006). Chapter 4 - Optical measurements. In N. V TKACHENKO (Ed.), *Optical Spectroscopy* (pp. 61–87). Elsevier Science.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-044452126-2/50028-9>
- Villarreal, C. C., Monge, S., Aguilar, D., Tames, A., Araya, N., Aguilar, M., Ramakrishna, S., Thavasi, V., Song, Z., Mulchandani, A., & Venkatesan, R. (2022). Bio-sensitized solar cells built from renewable carbon sources. *Materials Today Energy*, 23, 100910.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100910>

- Wang, P., Zhao, F., Frank, A., Zeria, S., Lielpetere, A., Ruff, A., Nowaczyk, M. M., Schuhmann, W., & Conzuelo, F. (2021). Rational Design of a Photosystem I Photoanode for the Fabrication of Biophotovoltaic Devices. *Advanced Energy Materials*, 11(47), 2102858. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.202102858>
- Wu, K. Y., Mina, M., Sahyoun, J.-Y., Kalevar, A., & Tran, S. D. (2023). Retinal Prostheses: Engineering and Clinical Perspectives for Vision Restoration. *Sensors*, 23(13). <https://doi.org/10.3390/s23135782>
- Xia, Y., & Dai, S. (2021). Review on applications of PEDOTs and PEDOT:PSS in perovskite solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(10), 12746–12757. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03473-w>
- Yoo, H., Lee, I. S., Jung, S., Rho, S. M., Kang, B. H., & Kim, H. J. (2021). A Review of Phototransistors Using Metal Oxide Semiconductors: Research Progress and Future Directions. *Advanced Materials*, 33(47), 2006091. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202006091>
- Zhao, J., Ghannam, R., Htet, K. O., Liu, Y., Law, M., Roy, V. A. L., Michel, B., Imran, M. A., & Heidari, H. (2020). Self-Powered Implantable Medical Devices: Photovoltaic Energy Harvesting Review. *Advanced Healthcare Materials*, 9(17), 2000779. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adhm.202000779>

8. Anexos