



Universidad Nacional
Autónoma de
México

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**“PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS CELDAS
SOLARES HÍBRIDAS A BASE
DE POLI3-OCTILTIOFENO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES
PRESENTA:

EDWIN ANDRES PINEDA DE LA O

DIRECTOR DE TESIS:
DRA. HAILIN ZHAO HU

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan

Secretario: Dra. Hailin Zhao Hu

Vocal: Dr. Xavier Mathew

1^{er}. Suplente: Dra. Maria Elena Nicho Díaz

2^{do}. Suplente: Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México.
CIE-UNAM.

TUTOR DE LA TESIS:

Dra. Hailin Zhao Hu

Índice

Resumen

Introducción

Conceptos básicos

Depósito de películas delgadas mediante baño químico

Polímeros conductores

Celdas solares orgánicas

Celdas solares híbridas

Corriente en oscuridad y eficiencia cuántica

Corriente en oscuridad y voltaje de circuito abierto

Eficiencia

Procedimiento Experimental

Baño químico

Caracterización estructural

Caracterización óptica

Caracterización eléctrica

Caracterización morfológica

Procedimiento de elaboración de celdas

Resultados de Caracterización

Caracterización óptica

Caracterización eléctrica

Caracterización estructural

Caracterización morfológica

Comportamiento de celdas híbridas

Dispositivos con estructura ITO/CdS(X)/P3OT(X)/Au

Influencia de la concentración de P3OT

Influencia de la película semiconductor inorgánica

Dispositivos con estructura ITO/Bi₂S₃(X)/P3OT(X)/Au

Conclusiones

Bibliografía

Resumen

Se construyeron celdas solares híbridas con sulfuro de bismuto o sulfuro de cadmio como película ventana y poli3-octiltiofeno como película absorbadora. Mediante depósito químico se obtuvieron películas de sulfuro de cadmio y de sulfuro de bismuto. La primera se depositó por una y dos horas a una temperatura de 80°C y otra por tres horas a 60°C. La segunda se depositó a 40°C por tiempos de media, una y dos horas. Todas depositadas sobre sustrato conductor. El poli3-octiltiofeno se disolvió en tolueno a concentraciones de 2.5, 5 y 10 miligramos por cada mililitro de solvente. Mediante goteo las diferentes concentraciones se depositaron sobre la película inorgánica. Además se evaporó oro sobre el polímero como electrodo de huecos. La caracterización de los dispositivos mostró que las celdas solares a base de sulfuro de cadmio fueron mejores parámetros de salida que los basados en sulfuro de bismuto. La película de sulfuro de cadmio, la combinación de la película depositada por tres horas a 60°C y la concentración de 10 mg/mL de poli3-octiltiofeno, fue la que mejor eficiencia reportó (0.0794%), esta misma con una concentración de 2.5 mg/mL presentó el mayor valor de factor de llenado (0.4707). Los dispositivos con sulfuro de bismuto presentaron parámetros muy por debajo que los de sulfuro de cadmio. El mejor desempeño observó una eficiencia de 0.0021%. Por lo que se buscaron alternativas para mejorar el desempeño de estas celdas, se optó por dispositivos con doble capa, primero una película de sulfuro de cadmio y sobre ésta otra de sulfuro de bismuto, pero con espesores menores. Se obtuvo una eficiencia una de 0.0061% para uno de estos dispositivos. La causa del éxito en las celdas con sulfuro de cadmio a 60°C es la lenta formación estructural y la poca existencia de estados trampa, que en las películas depositadas a 80°C es mayor. Acerca de los dispositivos con sulfuro de bismuto es probable la poca interacción interfacial entre el polímero y la película inorgánica.

Introducción

Cambio climático, incremento en los precios y escases del petróleo, crisis económica mundial, etcétera, existe un sin número de posibles causas para la búsqueda de nuevas alternativas para la generación de energía limpia y a bajo costo. La luz solar podría ser una de esas alternativas que reduzca en gran medida los problemas ambientales y la demanda energética que hoy se tiene. Se estima que para el año 2030 se van a requerir 10 TW [1] para satisfacer las necesidades de la humanidad, por lo que se debe de buscar tecnología que sea barata, eficiente, no tóxica, esté disponible, etc., sin embargo en esa búsqueda se ha encontrado que las celdas solares cumplen con algunos de estos requisitos hasta ahora.

Las celdas comerciales desafortunadamente no son muy económicas y sólo son accesibles para algunos, sin embargo se ha reportado un record en la eficiencia de celdas solares del 41.6% bajo la iluminación de 346 soles [2]. Se tiene la duda de si existe la cantidad suficiente de materiales semiconductores inorgánicos para cubrir la demanda de los próximos años. Se están examinando varias alternativas para la sustitución de materiales tradicionalmente usados en la elaboración de celdas solares. Una de las posibles opciones es el uso de polímeros conductores en la elaboración de dispositivos que aprovechen el recurso solar existente, a pesar de que este campo es relativamente nuevo, este año se han desarrollado dispositivos con una eficiencia de 6.77% [3], que está muy debajo del 41.6% que se obtuvo en celdas solares tradicionales. De los dispositivos desarrollados con polímeros conductores se tiene a aquellos que combinan las propiedades de los semiconductores inorgánicos y de los polímeros conductores, haciendo gran énfasis en la explotación de las características de ambos materiales, todo esto para obtener una configuración que cumpla con los requisitos indispensables para poder competir en el mercado de las celdas solares. Se debe estar consciente que esto no se logrará de la noche a la mañana, llevará un tiempo obtener estos dispositivos por lo que se requiere un esfuerzo considerable para su realización.

Hoy en día se puede ver una gran cantidad de dispositivos que tienen integrados polímeros conductores, por ejemplo se pueden usar como inhibidores de corrosión, ventanas inteligentes, capacitores compactos, transistores, diodos emisores de luz, etc., todos aprovechando las ventajas que da el bajo costo de su manufactura. Sin embargo la elaboración de dispositivos baratos y eficientes no es la única solución, ya que la elaboración de cualquier tipo de celda solar lleva consigo el uso de materiales y residuos contaminantes. Por lo que se debe poner atención a ese problema, ya que por una parte se está consiguiendo dispositivos con buen desempeño, pero por la otra se está

produciendo una cantidad de sustancias dañinas tanto para los seres vivos y para el medio ambiente, que muchas veces no se menciona ya que se considera más importante el éxito en los dispositivos fotovoltaicos.

La elaboración de celdas solares híbridas ha combinado películas delgadas semiconductoras de varios materiales tales como CdS, CdTe, TiO_x, entre otros con polímeros conductores como P3OT o P3HT. Es aquí donde es viable la investigación de este tipo de celdas solares, ya que en el Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM) se puede aprovechar la experiencia en la elaboración de las películas inorgánicas mediante una técnica muy simple que se puede usar para grandes áreas, el baño químico o depósito químico. Los grupos de trabajo de la Doctora Hailin Zhao Hu (CIE-UNAM) y de la Doctora María Elena Nicho (CIICAp-UAEM) han trabajado en la síntesis de polímeros conductores, con características que han sido perfeccionadas y que permiten su aplicación en dispositivos híbridos. También se han desarrollado dispositivos con CdS y P3OT, además se continúa con la mejora de heterouniones de TiO₂ con P3OT y P3HT. Con toda esta experiencia en el campo de las celdas solares híbridas se puede empezar la búsqueda de materiales usados con gran éxito en la elaboración de celdas solares clásicas para su aplicación en las celdas solares híbridas. Por lo que este trabajo tiene el objetivo de probar un nuevo material sulfuro de bismuto (Bi₂S₃) en celdas de este tipo y de comparar los resultados obtenidos con el CdS.

Con el sulfuro de bismuto se pretende la elaboración de celdas solares híbridas, usando como película ventana al primero y como material absorbedor al poli3-octiltiofeno. Se optó por la elaboración de sulfuro de bismuto mediante depósito químico, ya que se pueden obtener diferentes brechas de energía de acuerdo al espesor de la película. Este material presenta una brecha de energía de 1.3 a 1.7 eV [4], por lo que se espera una mayor absorción de la radiación solar. En el sulfuro de cadmio se estudió su desempeño en dispositivos elaborados a diferente tiempo de depósito y diferente temperatura, observando el efecto de estas modificaciones con el P3OT.

Los objetivos generales de este trabajo se pueden definir como la elaboración de dispositivos fotovoltaicos a partir de sulfuro de bismuto y sulfuro de cadmio como película ventana, y poli3-octiltiofeno como material absorbedor. Su caracterización y el cálculo de los parámetros de salida de cada uno de los dispositivos. Específicamente se depositará sulfuro de bismuto mediante depósito químico a media, una, dos y tres horas sobre ITO. El sulfuro de cadmio se depositará a una temperatura de 80°C por una y dos horas, y a una temperatura de 60°C de tres horas. El polímero disuelto en tolueno se depositará sobre éstas mediante goteo en diversas concentraciones. Como electrodo se usará oro, el cual

se evaporará térmicamente. Cada una de las películas se caracterizará óptica, eléctrica y morfológicamente.

Este trabajo está dividido en los siguientes capítulos: En el primer capítulo se abordaron algunos conceptos básicos de la técnica de depósito químico, de polímeros conductores, del funcionamiento de las celdas solares orgánicas así como la definición de celdas solares híbridas. En otro apartado de este mismo capítulo se trata de los parámetros de salida importantes para la evaluación del desempeño de las celdas solares.

En el segundo capítulo se describen los procesos mediante los cuales se elaboran las películas semiconductoras inorgánicas, las técnicas de caracterización de las películas, además del procedimiento de elaboración de las celdas solares híbridas, así como la caracterización de éstas.

En el tercer capítulo se muestran los resultados de la caracterización de las películas semiconductoras y poliméricas. En el cuarto capítulo se encuentran los resultados de la caracterización de las celdas solares híbridas, así como los parámetros de salida de cada uno de ellos. Se hace un análisis del efecto de la película semiconductor y de la película polimérica. Por último se resumen los hechos más notables de las películas semiconductoras inorgánicas y de los dispositivos solares elaborados en este trabajo en las Conclusiones.

Capítulo 1

Conceptos básicos

El sulfuro de cadmio (CdS) es uno de los semiconductores extensamente estudiados en películas delgadas y se han utilizado una gran variedad de técnicas de depósito para aplicaciones en dispositivos solares. Entre las técnicas usadas se encuentran: evaporación, spray pirólisis, sputtering, electrodeposición, screen printing, depósito químico, anodización, electroforesis entre otras [5].

El sulfuro de cadmio debido a su ancho de banda (2.42 eV), fotoconductividad, y su alta afinidad electrónica, es conocido por ser un excelente participante de heterouniones para el telurio de cadmio (tipo-p). Ha sido ampliamente usado como un material ventana en celdas solares de películas delgada con altas eficiencias basadas en CIGS. Además es notable su uso en otras aplicaciones incluyendo dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [7].

Una gran cantidad de trabajos ha sido dedicado al estudio de semiconductores binarios del tipo II-VI en vista de su potentes aplicaciones en el campo de dispositivos optoelectrónicos, fotosensibilidad y potencia termoelectrónico. Para celdas solares, el requerimiento principal es que el semiconductor usado, debería de tener un ancho de banda al máximo del espectro de energía solar visible. En otras palabras, la mayor eficiencia de conversión es esperado con un semiconductor que tenga un ancho de banda alrededor de 1.4 eV. El sulfuro de bismuto parece ser un material apropiado por su ancho de banda de 1.3 eV. Sin embargo, de acuerdo con algunos autores, en forma de película delgada, Bi_2S_3 tiene un ancho de banda entre 1.3 y 1.7 eV [4]. Estos diferentes valores de ancho de banda pueden ser explicados por el efecto del tamaño de cristal en la banda óptica de películas delgada policristalinas del semiconductor.

Diversas técnicas han sido usadas para la preparación de Bi_2S_3 . Entre todas esas técnicas destacan interface solución-gas, electrodeposición, spray pyrolysis y baño químico. Esta última técnica es particularmente atractiva debido a su simplicidad. Es ampliamente usada en producción a gran escala de películas obtenidas a un bajo costo de producción [4]. Debido a la gran experiencia de este Centro de Investigación en el desarrollo de películas mediante esta técnica, es viable su uso para el desarrollo de películas semiconductoras.

1.1 Depósito de películas delgadas mediante baño químico

El baño químico es una técnica en la cual se depositan películas delgadas semiconductoras en sustratos inmersos en soluciones diluidas que contienen iones metálicos y una fuente de iones de hidróxido, sulfuro o selenuro. Con esta técnica se pueden producir grandes áreas de películas delgadas de colagenuros metálicos para aplicaciones relacionadas con la energía solar [5].

El depósito de películas delgadas por baño químico se lleva a cabo a partir de soluciones acuosas en ciertas temperaturas por una reacción química entre los precursores disueltos, con la ayuda de un agente complejante (ligante).

El proceso de depósito de películas delgadas puede ser considerado como la secuencia de los siguientes subprocesos. Los átomos y moléculas deben primero ser absorbidos por la superficie del sustrato (1), después se difunden (2) en distancias atómicas antes de incorporarse a la película. La incorporación (3) involucra la reacción de las especies absorbidas entre sí mismas y la superficie para formar los enlaces de la película. La agrupación inicial del material en película es llamada nucleación (4). Al crecer el espesor de la película (5), ésta desarrolla una estructura, o morfología, que incluye rugosidad y cristalinidad. Finalmente, las interacciones de difusión ocurren dentro del bulto de la película y la superficie del sustrato [6].

1.2 Polímeros conductores

Por tradición se tiene un concepto de que los polímeros (comercialmente conocidos como plásticos) no conducen electricidad. Pero este hecho cambió drásticamente cuando Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa hicieron conductor al poliacetileno. El cual era conocido por ser un polvo negro que en 1974 fue preparado como una película plateada por Shirakawa usando un catalizador Ziegler-Natta. Su apariencia metálica no fue suficiente para hacerlo conductor. Sin embargo en 1977, Shirakawa, MacDiarmid y Heeger descubrieron que la oxidación con vapor de cloro, bromuro o de yodo hacía las películas de poliacetileno hasta 10^9 veces más conductoras que eran originalmente. Este tratamiento con halógenos se llamó dopado por analogía con los semiconductores inorgánicos [8].

Una propiedad importante de los polímeros conductores es la presencia de enlaces dobles conjugados a lo largo de la cadena del polímero. Es decir los enlaces entre los átomos de carbón son alternadamente dobles y sencillos, pero esta conjugación no es suficiente para hacer al polímero un material conductor, por lo que necesita ser dopado

[8]. Esta alternación de enlaces se basa en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono. Esto lleva a un sistema de electrones π altamente deslocalizados. Haciendo posible tanto la absorción dentro de la región visible, debido a las transiciones $\pi-\pi$ entre los orbitales enlazantes y antienlazantes p_z y transporte de cargas eléctricas. Este dopado se puede hacer en el proceso de síntesis. [8].

Algunos de los polímeros conductores son insolubles en solventes comunes. Un método para hacerlos solubles es la adición de grupos laterales alquilo de cuatro o más átomos de carbono a la tercera posición del politiofeno, incrementando la solubilidad y procesabilidad del polímero en varios solventes orgánicos, como en el caso del poli3-octiltiofeno (P3OT), figura 1. El proceso de polimerización puede encontrarse en las referencias [9,10], el cual no será tratado aquí ya que no es el objetivo de este trabajo el discutirlo.

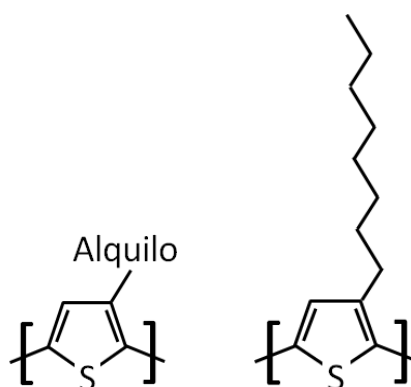


Figura 1. Estructura general de los politiofenos y del poli3-octiltiofeno (P3OT).

1.3 Celdas solares orgánicas

El interés en los polímeros conductores debido a su bajo costo y fácil manufactura se ha reflejado en las aplicaciones en diversos campos, desde inhibidores de corrosión hasta ventanas inteligentes. El campo de los dispositivos fotovoltaicos no es la excepción; se pueden encontrar configuraciones polímero-fullereno, polímero-polímero, polímero-nanoestructuras/inorgánico (híbridas) y polímero-nano tubos entre otros [11,12].

Casi todas las celdas solares orgánicas tienen una estructura de capas, donde la capa orgánica absorbidora de luz se encuentra entre dos diferentes electrodos. Uno de los electrodos deber ser semitransparente, con frecuencia ITO (Indium-tin-oxide), pero también una pequeña capa de metal puede ser usado. El otro electrodo puede ser Aluminio, Calcio, Magnesio, Oro dependiendo de la estructura energética de cada celda.

Cuando la luz es absorbida un electrón es promovido del HOMO (highest occupied molecular orbital) al LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) formando un excitón. En un dispositivo fotovoltaico este proceso es seguido por la disociación del excitón. El electrón debe alcanzar un electrodo mientras que el hueco debe de hacerlo en el otro. Para que la separación de carga se lleve a cabo un campo eléctrico es necesario, el cual es proveído por la ionización asimétrica de energía (funciones de trabajo) de los electrodos. Esta asimetría es la razón por la que el flujo de electrones es más favorecido desde el electrodo de baja función de trabajo al de alta función de trabajo (polarización directa), conocido como rectificación [12].

En estado sólido, los HOMOs y LUMOs de moléculas adyacentes pueden interactuar y formar una banda de conducción y una banda de valencia respectivamente. La forma de la banda de conducción y de valencia cambia cuando el material orgánico se pone en contacto con los electrodos, dependiendo de la conductividad del polímero y de si los electrodos están conectados o no. Si la celda está en corto circuito los niveles de Fermi de los electrodos se alinean y las bandas de conducción y valencia sufren doblamiento. Si el material es dopado o iluminado se generan portadores de carga. Esta fundamental diferencia de la mayoría de los semiconductores inorgánicos donde las fuerzas intermoleculares son demasiado débiles para formar una estructura cristalina. Consecuentemente los LUMOs y HOMOs no interactúan suficientemente fuertes para formar las bandas de conducción y valencia. Entonces el transporte de cargas se lleva a cabo en estados localizados, en lugar de llevarse a cabo dentro de la banda. Esto trae como consecuencia que la movilidad de cargas en semiconductores orgánicos y poliméricos sea generalmente baja en comparación con los semiconductores inorgánicos [12].

También la separación de cargas es más complicada en semiconductores orgánicos debido a la baja constante dieléctrica. En varios semiconductores inorgánicos la absorción de fotones produce un electrón o hueco libre (portadores de carga), mientras que en semiconductores orgánicos el electrón excitado está ligado al hueco (excitón). En general los excitones se consideran que están localizados en específicos segmentos de la cadena. Sin embargo, hay casos en donde los excitones parecen estar deslocalizados. En esos casos los excitones se refieren como polarones [12].

Los excitones no se disocian fácilmente en los semiconductores orgánicos. La idea de una heterounión es usar dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y potenciales de ionización. Esto favorecería la disociación de los excitones: electrón será aceptado por el material con la mayor afinidad electrónica y el hueco por el material con baja potencial de ionización. La producción de energía eléctrica en una heterounión

polímero-polímero a partir de la luz solar es el resultado de una cadena de procesos. Los fotones son absorbidos dentro del dispositivo (ver figura 2), donde se generan portadores de carga a partir de la disociación del par electrón-hueco, finalmente los portadores de carga se transportan hacia el ánodo (huecos) y al cátodo (electrones) [11,12,16]. En estos procesos también existe la posibilidad de recombinación, ya sea que el electrón promovido al LUMO regrese al HOMO, o ya que se llevo a cabo la separación de cargas desde el polímero aceptor.

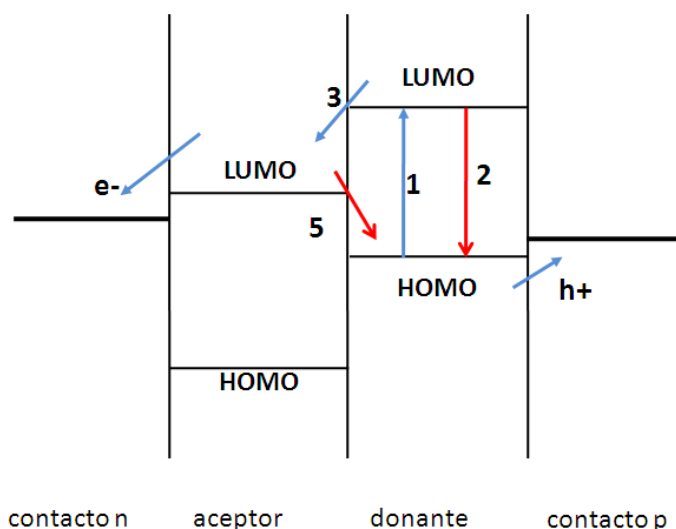


Figura 1. Estructura de bandas de una celda solar orgánica, (1) absorción del fotón, seguida por recombinación (2) o disociación del excitón (3), una vez separadas las cargas pueden recombinarse (5) [29].

1.4 Celdas solares híbridas

Las celdas solares híbridas son una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos, en donde se combinan las propiedades de los semiconductores inorgánicos (generalmente nanopartículas) con la de materiales orgánicos/poliméricos. En adición a eso, su bajo costo de síntesis, su procesamiento y versatilidad de las películas los hacen muy atractivos. También nanopartículas de semiconductores inorgánicas pueden tener altos coeficientes de absorción e inducir el tamaño de partícula del ancho de banda. Es así como el concepto híbrido orgánico/inorgánico para celdas solares fotovoltaicas está consiguiendo un gran interés en años recientes. Además de que la absorción de fotones en la mayoría de los dispositivos orgánicos solamente un pequeño porcentaje de la luz incidente es absorbida debido a que la brecha de energía es grande. Un material con un ancho de bando de 1.1 eV absorbe el 77% de la radiación solar en la Tierra cuando la mayoría de los polímeros

semiconductores tienen anchos de banda mayores a 2.0 eV, limitando la absorción posible alrededor de 30%. Por lo que la combinación con un material semiconductor inorgánico es viable.

Se ha reportado en la literatura el uso del concepto de celdas solares híbridas usando nanopartículas tales como TiO_x , ZnO , CdSe , CdS , PbS , y CuInS_2 [16, 22]. Se ha puesto una gran atención a las nanopartículas de materiales semiconductores.

Sariciftci et al. reportaron un alto factor de llenado de 0.48 y una eficiencia de 0.04% bajo luz monocromática en celdas solares híbridas de fullereno y poliméricos conjugados, y explicaron la mejora en la rápida inyección de electrones de un estado fotoexcitado de un polímero al fullereno [21]. E. Kymakis et al también investigaron heterouniones donde una sola pared de nanotubos debería ser el camino para los electrones [16]. Este dispositivo tiene la ventaja de reducir el número de dopado entre los fullerenos para transporte de electrones.

Otras mejoras para las celdas solares híbridas fueron reportados por Alivisatos et al. al combinar nanobarras de CdSe con poly3-hexiltiofeno [20]. El dispositivo mostró un voltaje de circuito abierto de 0.7 V, una corriente de corto circuito de 5.7 mA, un factor de llenado de 0.4 y una eficiencia de 1.7%. Comparado con los primeros dispositivos híbridos, éstos tienen la ventaja de haber mejorado la absorción óptica en el rango visible mediante las nanobarras. Coakley et al. propusieron una heterounión orgánico-inorgánico que combinara un polímero conjugado absorbedor con una nanoestructura, con semiconductores inorgánicos de ancha brecha de energía como el TiO_2 y ZnO [18]. Estos dispositivos mostraron una eficiencia de alrededor de 0.5%.

H. Hu et al. han trabajado sobre diversas configuraciones de celdas híbridas solares, que incluyen el CdS , CdS dopado con HgCl_2 [23,24], CdS depositado química/electroquímicamente, obteniendo en este último una eficiencia de 0.015% [25]. En un trabajo reciente mostraron el comportamiento de dispositivos de CdS con diferentes espesores de la película de P3OT depositados por spin coating y drop casting, obteniendo un factor de llenado de .038 y una eficiencia de .06% [26].

Existen un sin número de combinaciones posibles de celdas solares híbridas con una gran cantidad de resultados, pero en junio del 2009 se reportó una celda con una eficiencia de 6.1% [27] con una configuración ITO/PEDOT.PPS/PCDTBT:PC70BM/ TiO_x /Al. Otra publicación interesante fue una que obtuvo una eficiencia de 6.77% con el uso de PBD TTT-VF/PCBM [28] en su configuración. A pesar de los esfuerzos realizados en el desarrollo de este tipo de dispositivos se encuentran muy lejos para competir con las celdas solares basadas en semiconductores inorgánicos, las bajas eficiencias se deben de

incrementar para una competencia real, cabe mencionar que este campo ha sido el más desarrollado en los últimos años. Por lo que se espera que en los próximos años el uso de celdas orgánicas en la generación de energía eléctrica mediante la luz solar sea una realidad.

1.5 Corriente en oscuridad y eficiencia cuántica

La fotocorriente generada por una celda solar bajo iluminación en corto circuito depende de la luz que se hace incidir. Para relacionar la densidad de fotocorriente, J_{sc} , con el espectro incidente se necesita la eficiencia cuántica de la celda (QE). $QE(E)$ es la probabilidad que un fotón incidente de energía E lleve un electrón a un circuito externo. Entonces

$$J_{sc} = q \int b_s(E)QE(E)dE, \quad (1)$$

donde $b_s(E)$ es la densidad de flujo de fotones del haz incidente, el número de fotones de energía en el rango de E a $E + dE$ que inciden en una unidad de área en unidad de tiempo y q es la carga eléctrica. QE depende del coeficiente de absorción del material de la celdas solar, la eficiencia de la separación y recolección de carga en el dispositivo pero no depende del espectro incidente. Por lo tanto es un parámetro importante al describir el desempeño de una celda solar bajo diferentes condiciones. La eficiencia cuántica y el espectro pueden ser dados como funciones de la energía del fotón E o de la longitud de onda λ . La relación entre E y λ está definido por

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en vacío. Se puede convertir entre energía del fotón en electro-Volts, y longitudes de onda, en nanómetros usando la expresión $E(eV) = 1240/(\lambda(nm))$ [29].

1.6 Corriente en oscuridad y voltaje de circuito abierto

Cuando una carga está presente, una diferencia de potencial se origina entre las terminales de la celda. Esta diferencia de potencial genera una corriente que actúa en dirección opuesta a la fotocorriente, y la corriente total es reducida de su valor de corto circuito. La corriente inversa es llamada corriente en oscuridad en analogía con la corriente I_{dark} (V) que fluye a través del dispositivo bajo un voltaje aplicado. La mayoría de las celdas solares se comportan como un diodo en oscuridad, admitiendo una mayor corriente bajo polarización directa $V > 0$ que bajo polarización inversa $V < 0$. Este

comportamiento rectificante es una característica de los dispositivos fotovoltaicos, ya que una unión simétrica es necesaria para la separación de cargas. Para un diodo ideal la densidad de corriente en oscuridad está dada por

$$J_{dark}(V) = J_o \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right), \quad (3)$$

donde J_o es una constante, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin [29].

La respuesta de voltaje corriente de la celda, su corriente-voltaje característica, puede ser aproximada como la suma de la fotocorriente de corto circuito y la corriente en oscuridad. Este paso es conocido como la aproximación de superposición. A través de la polarización inversa que fluye en respuesta al voltaje en una celda iluminada no es formalmente igual a la corriente que fluye en la oscuridad, la aproximación es razonable por muchos materiales fotovoltaicos y puede ser usado para la presente discusión. La convección de signos para corriente y voltaje en fotovoltaico es como la fotocorriente, positivo. Esto es lo opuesto a la convención usual para dispositivos electrónicos. Con esta convención de signos la densidad de corriente de una celda es [29]

$$J(V) = J_{sc} - J_{dark}(V). \quad (4)$$

Para un diodo ideal, se tiene

$$J(V) = J_{sc} - J_o \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right). \quad (5)$$

Cuando los contactos son aislados, la diferencia de potencial tiene su máximo valor, el voltaje de corto circuito V_{oc} . Esto es equivalente a la condición cuando la corriente en oscuridad y la fotocorriente de corto circuito exactamente se cancelan [29]. Para el diodo ideal, se tiene

$$V = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_o} + 1 \right). \quad (6)$$

1.7 Eficiencia

El régimen de operación de la celda solar está en el rango de polarización directa, de 0 a V_{oc} , en que la celda produce potencia. La densidad de potencia de una celda está dado por

$$P = JV, \quad (7)$$

P alcanza un máximo en el punto de operación de la celda o máxima potencia. Esto ocurre en algún voltaje V_m con una correspondiente densidad de corriente J_m [29], ver figura 3. El factor de llenado está definido por

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}}, \quad (8)$$

y describe la cuadratura de la curva J-V.

La eficiencia η de la celda es la densidad de potencia obtenida en el punto de operación como una fracción de la densidad de potencia de la luz incidente, P_s , y se expresa

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_s}. \quad (9)$$

La eficiencia está relacionada con J_{sc} y V_{oc} , usando el factor de llenado

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_s}. \quad (10)$$

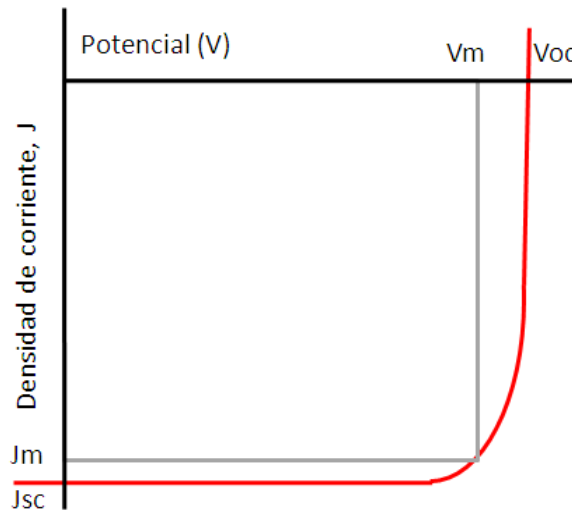


Figura 3. Curva típica de densidad de corriente contra potencial.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

En esta parte se presentarán los procedimientos que se llevaron a cabo para la elaboración de las celdas solares. Se presentan los reactivos para el depósito químico del CdS y el Bi₂S₃, así como las ecuaciones para hacer los cálculos necesarios y técnicas para la caracterización de las películas y celdas solares híbridas.

2.1 Baño químico

El depósito químico del CdS se llevó a cabo empleando los reactivos de la referencia [37]. El depósito se realizó durante una y dos horas en una temperatura de 80°C. Se emplearon los mismos reactivos para un depósito de tres horas en una temperatura de 60°C. A continuación se muestran los reactivos utilizados:

Reactivo	Concentración	Volumen
Nitrato de Cadmio Cd(NO ₃) ₂	0.1 M	25 ml
Citrato de sodio HOC(COONa)(CH ₂ COONa) ₂	1 M	15 ml
Hidróxido de Amonio NH ₄ OH	28-30%	2 ml
Tiourea (NH ₂) ₂ CS	1 M	5 ml
Agua		53 ml

Las películas de sulfuro de bismuto (Bi₂S₃) se obtuvieron mediante un depósito media, una y dos horas, empleando los reactivos de la referencia [30,37]. El depósito se realizó a una temperatura de 40°C. Enseguida se enlistan los reactivos usados para este depósito:

Reactivo	Concentración	Volumen
Nitrato de Bismuto Bi(NO ₃) ₃	0.5M	10 ml
Trietanolamina N(C ₂ H ₄ OH) ₃	50%	8 ml
Tiourea (NH ₂) ₂ CS	1 M	8 ml
Agua		74 ml

Las películas usadas para la caracterización se depositaron sobre un sustrato aislante (vidrio Corning), para el caso de los dispositivos se realizó en sustratos ITO.

2.2 Caracterización estructural

Se empleó la técnica de difracción de rayos X (XRD) para conocer la estructura cristalina de las películas delgadas. Se utilizó un difractómetro Rigaku DMAX-2000 con una radiación Cu-K α ($\lambda=1.5405$ Å) en un ángulo incidente de 0.5° . Se identificaron las fases cristalinas presentes en las películas comparándolas con las tarjetas de PDF (Powder Diffraction Files). El software del difractómetro calcula el tamaño de grano a partir de la ecuación de Debye Scherrer [31]

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (11)$$

donde D es el diámetro promedio del cristal, λ longitud de onda (1.5405 Å), β ancho total del pico en radianes medido a la mitad de la altura máxima, θ ángulo de Bragg.

2.3 Caracterización óptica

Al incidir un haz de luz sobre una película delgada con un espesor d una fracción es reflejada R , otra es transmitida T o absorbida A . La suma de las tres fracciones es igual a la intensidad del haz original incidido $1 = T + R + A$. Se obtuvieron los espectros de transmitancia y reflectancia mediante el espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR en un rango de longitud de onda de 250 a 2500 nanómetros. A partir de los espectros de reflectancia y transmitancia y tomando en cuenta la aproximación [31]

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (12)$$

donde α es el coeficiente de absorción en $(\text{cm})^{-1}$ se calculó el coeficiente de absorción con la expresión (deducida de la Ec. (12))

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right]. \quad (13)$$

Al tener el coeficiente de absorción de las películas delgadas se puede estimar su brecha de energía (E_g) mediante la siguiente relación [29, 32]

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g), \quad (14)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es la brecha de energía, A es una constante y n depende del tipo de transición electrónica que ocurre en el material. En el caso de la brecha directa con transiciones permitidas $n = 2$ y para transiciones prohibidas $n = 2/3$. Para brechas indirectas y transiciones permitidas $n = 1/2$ y en caso de prohibidas $n = 1/3$ [30]. A partir de la extrapolación de la gráfica $(\alpha h\nu)^n$ contra $h\nu$ en la intersección $\alpha = 0$ se obtiene el valor de la brecha de energía.

2.4 Caracterización eléctrica

Para la caracterización eléctrica se utilizó un sistema de medición acoplada a una computadora personal con una fuente de voltaje Keithley 230 y un multímetro digital 619 bajo la iluminación de un simulador solar (Oriol), la intensidad de la lámpara (halógeno-tungsteno) fue ajustada a 100 mW/cm^2 , esta intensidad se usó también para la caracterización de las celdas solares. Se pintaron dos electrodos de Plata con dimensiones de 5 mm por 1 mm a una distancia de 5 mm cada uno sobre la superficie de la película. Se midió la corriente en oscuridad por 20 segundos, inmediatamente después se midió la corriente bajo iluminación por otros 20 segundos, y finalmente se realizó una última medición en oscuridad por el mismo tiempo que las anteriores. Se aplicó un potencial de 1V para la medición de fotocorriente. La medición se realizó bajo temperatura ambiente y a presión atmosférica.

A partir de los datos obtenidos por la medición de fotocorriente se puede calcular la conductividad de las películas semiconductoras. Para semiconductores con huecos y electrones como portadores de carga, se tiene que la resistividad ρ está dada por

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)}. \quad (15)$$

Si $n \gg p$, como en un semiconductor tipo-n, se tiene

$$\rho = \frac{1}{q\mu_n n} \quad (16)$$

$$\sigma = q\mu_n n, \quad (17)$$

donde ρ es la resistividad, μ es la movilidad, n, p concentración de portadores [33]. Para este cálculo se requiere el valor de movilidad para las dos películas, para CdS $\mu = .03 \text{ m}^2/\text{Vs}$ y para Bi_2S_3 $\mu = .02 \text{ m}^2/\text{Vs}$ [30,33]. A partir de las ecuaciones anteriores se puede

calcular la concentración de portadores de los semiconductores. Con lo que se facilita el cálculo de los niveles de Fermi con las ecuaciones

$$E_{Fn} = E_F + k_B T \ln \left(\frac{n_n}{n_i} \right), \quad (18)$$

$$E_{Fp} = E_F + k_B T \ln \left(\frac{p_p}{n_i} \right), \quad (19)$$

donde E_{Fp}, E_{Fn} es el nivel de fermi para un semiconductor tipo p o n , E_F es el nivel de Fermi del material intrínseco, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura en grados Kelvin, p_p, n_n es la concentración de portadores mayoritaria tipo p o tipo n y n_i es la concentración de portadores intrínseco y está dado por: $n_i = \sqrt{n_n p_p} e^{-\frac{E_g}{2T k_B}}$ [29].

2.5 Caracterización morfológica

El microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope) provee un número de ventajas sobre las técnicas convencionales microscópicas. Esta técnica explora la muestra a presión atmosférica y hace mediciones en las direcciones x , y y z , haciendo posible la presentación de imágenes en tres dimensiones de la superficie de la muestra. En muestras con baja rugosidad se puede obtener rangos de resolución de 0.1 a 1 nanómetro en el plano x - y , y de alrededor de 0.01 en dirección z [34,35].

El modo de contacto es una de los más usados en la exploración de muestras, y opera mediante el arrastre de una punta afilada (hecha de Si o Si_3N_4 adherida a un cantiléver de baja constante de resorte) a través de la muestra. Una fuerza extremadamente baja ($\sim 10^{-9}$ N) es mantenida en el cantiléver, presionando la punta contra la muestra cuando ésta se arrastra. La fuerza repulsiva entre la punta y la muestra o la deflexión de la punta es grabada en una variación espacial y después es convertido en una imagen análoga de la superficie de la muestra.

La punta del microscopio es puesta manualmente cerca de la superficie de la muestra, y después el escáner hace los ajustes finales en la distancia punta-muestra basadas en las especificaciones hechas por el usuario. La punta en contacto con la superficie de la muestra, se barre a través de ella bajo la acción de un actuador piezoeléctrico, ya sea moviendo la muestra o la punta relativa una de la otra. Un haz de láser apunta a la parte trasera del ensamble punta-cantiléver que refleja la superficie del cantiléver a un fotodiodo, que detecta las deflexiones del cantiléver. El otro modo es el de no contacto, que usa un cantiléver oscilante donde la punta está muy cerca de la muestra (como su nombre lo indica no toca la muestra) por lo que las fuerzas entre la punta y la

muestra son muy bajas del orden de picoNewtons), es esta interacción que produce la imagen de la superficie correspondiente [35]. El procedimiento de medición es similar al del caso de contacto, excepto por el principio de operación [34,35].

La operación del microscopio electrónico de barrido (SEM) consiste en la aplicación de un voltaje entre una muestra conductiva y un filamento, obteniendo emisión de electrones del filamento a la muestra. Esto sucede en vacío en un rango de 10^{-4} a 10^{-10} Torr. Los electrones son guiados a la muestra por una serie de lentes electromagnéticas en la columna de electrones. La resolución y profundidad del campo de la imagen son determinados por el haz de corriente y tamaño final de punto, que son ajustados con una o más lentes condensadores. Los lentes también son usados para dar forma al haz para minimizar los efectos de distorsión esférica, cromática, difracción y astigmatismo [35].

Los electrones interactúan con la muestra en unos pocos nanómetros o a varias micras de la superficie, dependiendo de los parámetros del haz y del tipo de muestra. Los electrones son emitidos de la muestra principalmente como electrones secundarios. Éstos son las señales más comunes usadas por investigadores de la morfología superficial. Son producidos como resultado de las interacciones entre el haz de electrones y los enlazados débilmente en la banda de conducción de la muestra. Cierta energía es transferida del haz de electrones a los electrones de la banda de conducción, suministrando energía suficiente para su escape de la superficie de la muestra como electrones secundarios [35].

Los electrones secundarios son de baja energía (<50eV), por lo que sólo aquellos formados dentro de los primeros nanómetros de la superficie de la muestra tienen energía suficiente para escapar y ser detectados. Electrones del haz de alta energía que son quitados de la muestra también pueden formar electrones secundarios cuando dejan la superficie.

Ya que estos electrones viajan más lejos dentro de la muestra que los electrones secundarios, pueden emerger de la muestra a una distancia mucho más larga del impacto del haz incidente que hace la distribución espacial larga. Alguno de esos electrones escapa de la superficie que son detectados por un detector Everhart-Thornley. La imagen de SEM es el resultado de la intensidad de la emisión de los electrones secundarios de la muestra en cada punto x,y durante el arrastre del haz de electrones a través de la superficie [35].

Se utilizaron ambas técnicas en este trabajo para analizar la morfología de las películas de sulfuro de cadmio y sulfuro de bismuto.

2.6 Procedimiento de elaboración de celdas

Las películas semiconductoras se depositaron sobre ITO, previamente se removió una parte de ésta con una mezcla de ácido clorhídrico con ácido nítrico. El ITO después fue lavado con una solución de agua con jabón. Los reactivos para el depósito fueron preparados con las especificaciones mencionadas en la sección 2.1. El depósito se llevó a cabo a diferentes temperaturas y diferente tiempo. Para el CdS se hizo a una y dos horas a 80°C y tres horas a 60°C. En el caso del Bi₂S₃ el depósito se lleva a cabo a 40°C Después del depósito las películas se sonicaron en agua destilada. Se disolvió polímero en concentraciones de 2.5, 5 y 10 miligramos por 1 mililitro de tolueno. El depósito del polímero se realizó por goteo sobre las películas semiconductoras. Posteriormente el secado de las películas poliméricas se llevó a cabo a una temperatura alrededor de 60° C. Después la película recibió un tratamiento térmico en vacío por una hora a 150°C. Se evaporó oro sobre el polímero a 10⁻⁵ Torr, usando un tipo de mascarilla de papel aluminio para que el oro no cubriera toda la película de polímero. El espesor de la capa de oro es aproximadamente de 15 a 25 nanómetros. El área de oro sobre el polímero fue 0.05 a 0.1 cm² siendo diferente para cada muestra. Finalmente se obtuvieron las cuervas de densidad de corriente contra potencial de los dispositivos con el sistema correspondiente, y se calcularon los parámetros de salida. A continuación se muestran un diagrama de la estructura de la celda ITO/CdS/P3OT/Au y un diagrama de los procesos para la elaboración de las celdas solares híbridas.

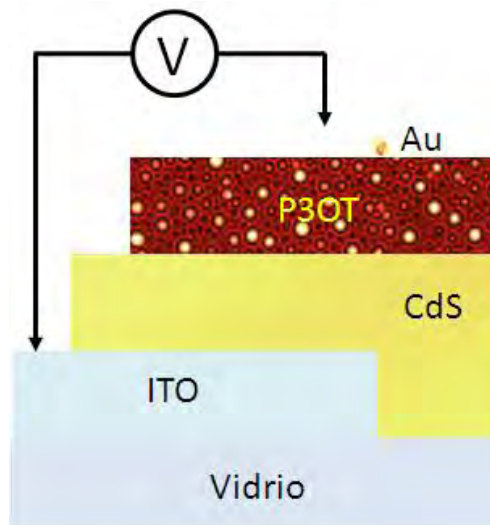
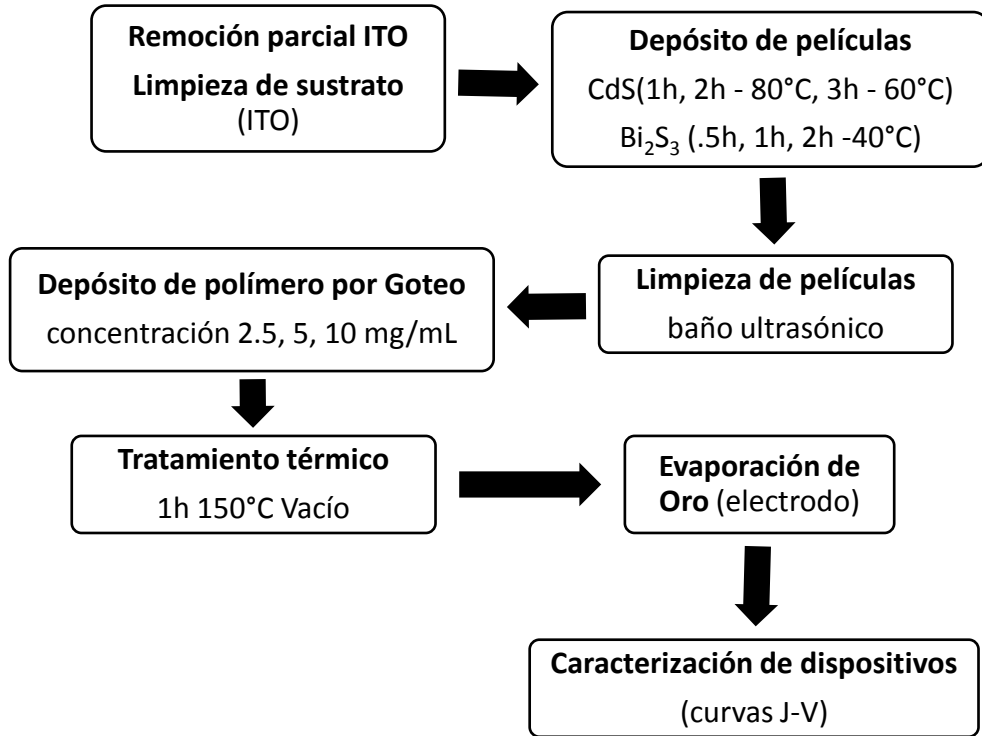


Figura 4. Estructura de las celdas solares híbridas elaboradas en este trabajo.

Figura 5. Diagrama del proceso de elaboración de las celdas solares híbridas.



Capítulo 3

Caracterización

En esta parte se discutirán los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización que se describieron en el capítulo del procedimiento experimental.

3.1 Caracterización óptica

El primer paso hacia el cálculo de la brecha de energía de las diferentes películas fue la obtención de los espectros de transmitancia y reflectancia especular. En la Fig. 6 se muestran los estos espectros para las tres películas de CdS depositadas a 80°C por una y dos horas, y a 60°C por tres horas. En general se observa un comportamiento similar para las tres películas, pero claramente se nota el efecto de la temperatura y tiempo de depósito en las películas obtenidas. Los mismos espectros también se tomaron para las películas de Bi₂S₃ y de P3OT, los cuales se muestran en las figuras 7 y 8. Con los espectros de transmitancia especular y reflectancia en mano, se procedió a hacer el cálculo del coeficiente de absorción de las películas de los materiales empleando la ecuación (13).

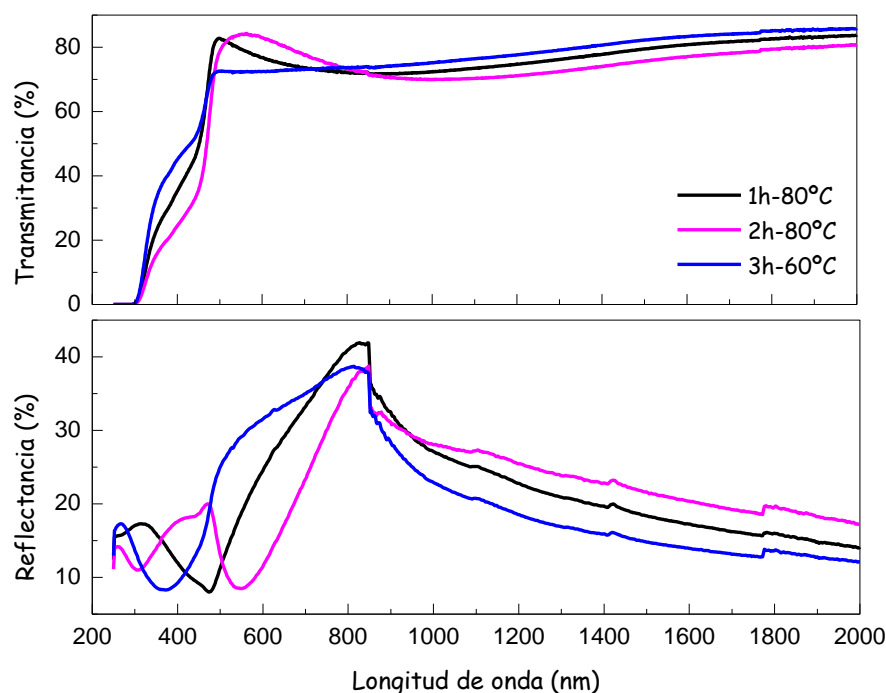


Figura 6. Espectros de transmitancia y reflectancia especular de las películas de CdS.

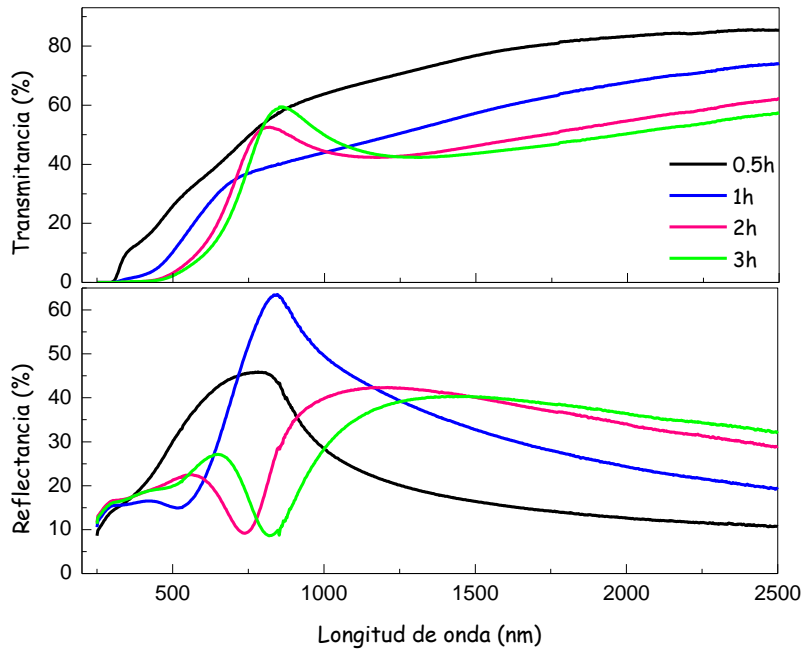


Figura 7. Espectros de transmitancia y reflectancia especular de las películas de Bi_2S_3 .

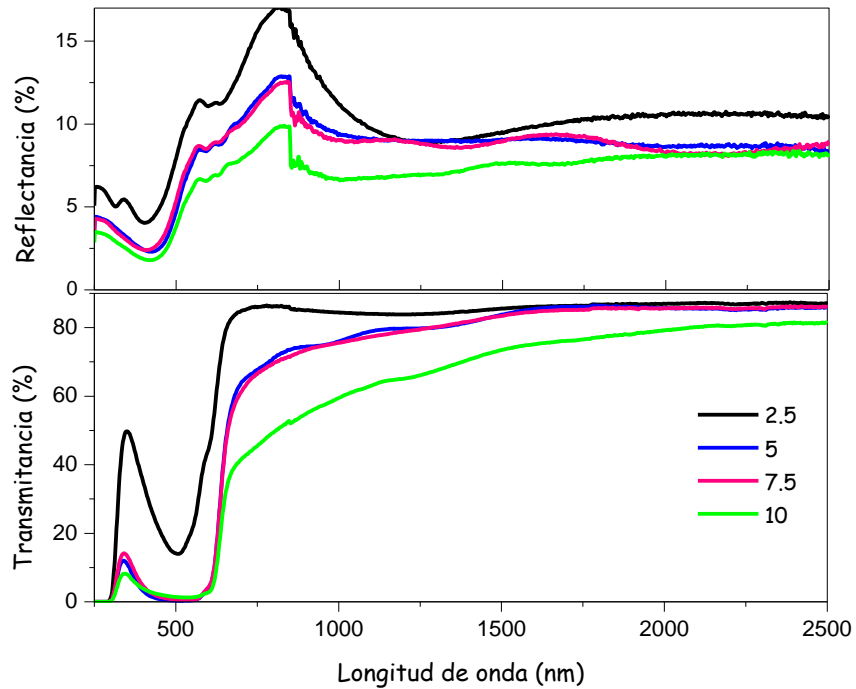


Figura 8. Espectros de reflectancia especular y transmitancia de las películas de P3OT.

Para realizar este cálculo se requirió el espesor de cada una de las películas, que fueron obtenidos mediante AFM. Los espesores fueron:

Tabla 1. Espesores de las películas obtenidas mediante AFM.

CdS	Espesor (nm) ¹	Bi ₂ S ₃	Espesor (nm)	P3OT (mg/mL)	Espesor (nm)
1h (80°C)	90	0.5 h	50	2.5	300
2h (80°C)	200	1h	100	5	500
3h (60°C)	100	2h	200	7.5	700
		3h	200	10	900

La gráfica del comportamiento de los coeficientes de absorción para las películas de CdS se muestran la en Fig. 9. Se observa un patrón similar para las tres películas. En la Fig. 10 se muestra el coeficiente de absorción para las películas de Bi₂S₃, donde se muestra el efecto de tiempo de depósito. Respecto al comportamiento de α para estas películas no se tiene la certeza de si son totalmente correctas, sólo se puede confirmar para el caso de dos horas de depósito con el obtenido en la referencia [30], el error probablemente viene de las diferentes referencias de medición para los espectros de transmitancia y reflectancia especular (aire y espejo, respectivamente), o a algún corrimiento de los picos de los espectros.

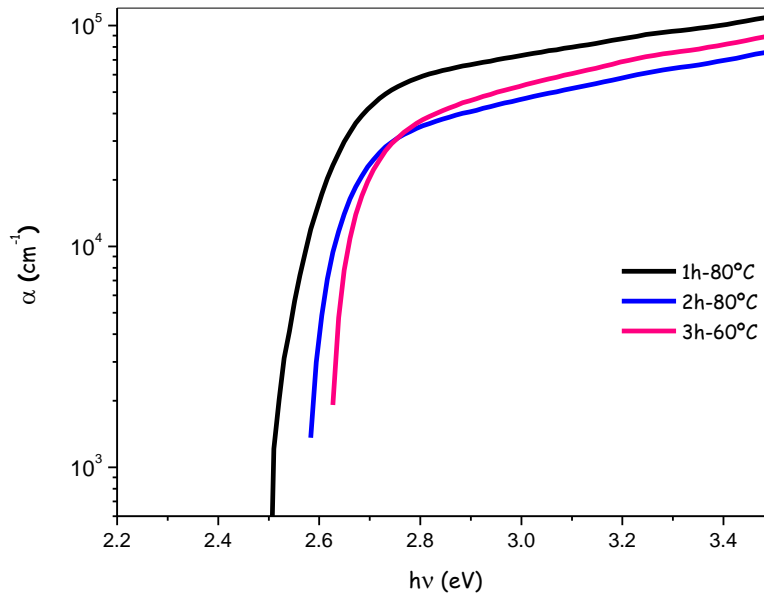


Figura 9. Coeficientes de absorción de las películas de CdS.

¹ Los espesores son un promedio de varias mediciones que se hicieron a las películas.

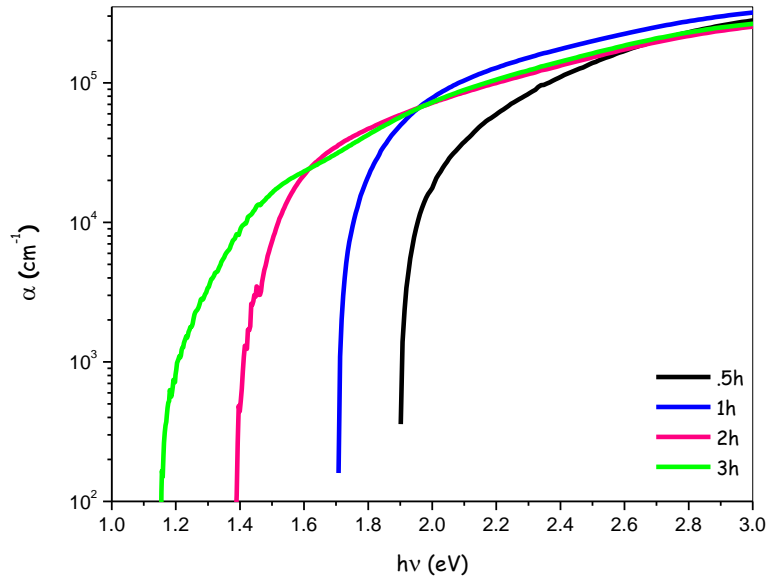


Figura 10. Coeficientes de absorción de películas de Bi_2S_3 .

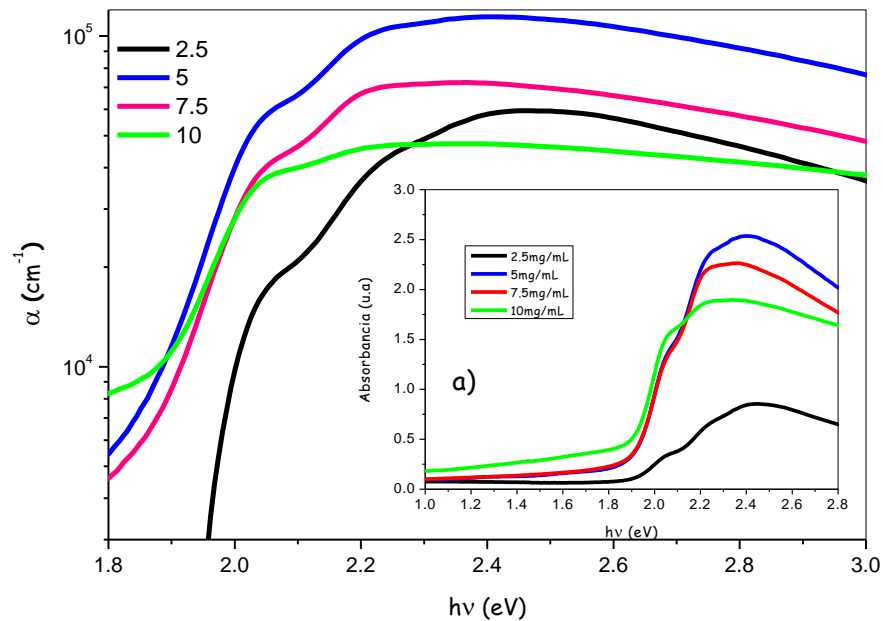


Figura 11. Coeficientes de absorción y a) absorbancia de las películas poliméricas.

En la figura 11 se muestra α para las películas de P3OT, donde se observa el efecto de la concentración. Se obtuvo el valor de la brecha de energía al graficar $h\nu$ contra $(\alpha h\nu)^n$, de acuerdo con la Ec. 14, en el caso de CdS, se presenta una brecha de energía directa con transiciones permitidas por lo que se usó $n = 2$ para el cálculo. El caso de Bi_2S_3 también presenta una brecha de energía directa, pero con transiciones prohibidas, por lo que $n = 2/3$. En la Fig. 12 se presentan las gráficas de $h\nu$ contra $(\alpha h\nu)^2$ para CdS. En el

caso del depósito a 80°C, la intersección con el eje $h\nu$ para una hora fue de 2.57 eV y 2.59 eV para el dos horas. Para 60°C la intersección se localizó en 2.64 eV.

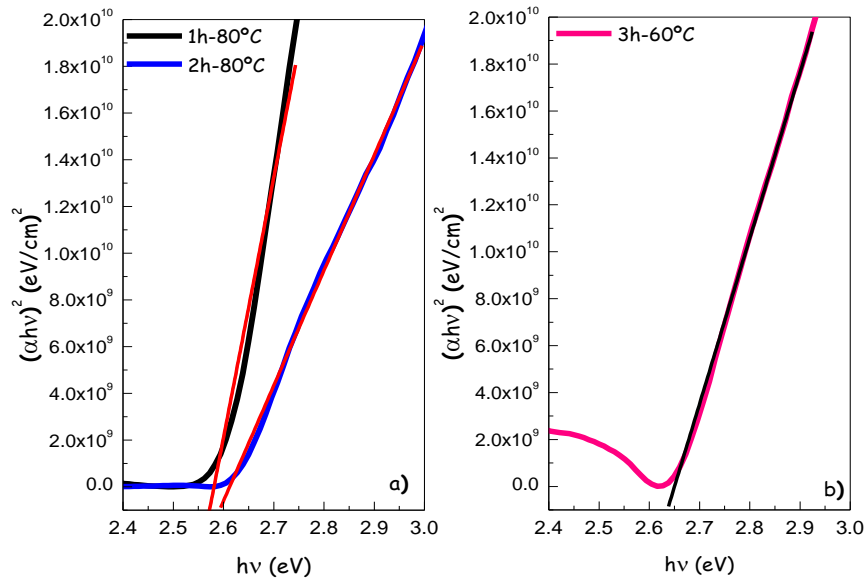


Figura 12. Gráficas para estimar la brecha de energía de las películas de CdS.

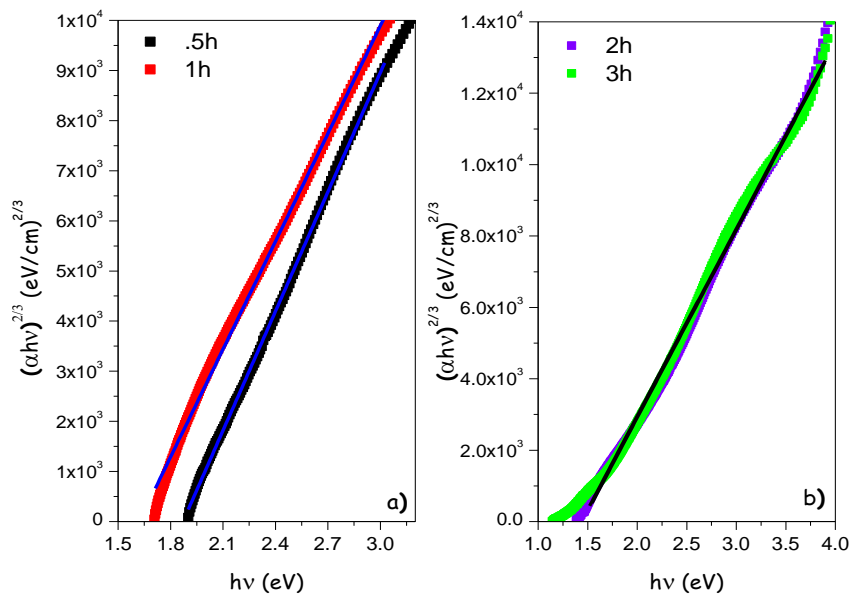


Figura 13. Cálculo de la brecha de energía de las películas de Bi_2S_3 de a) .5 y 1 horas y b) 2 y 3 horas.

En la Fig. 13 se presentan las gráficas de $h\nu$ contra $(\alpha h\nu)^{2/3}$ para Bi_2S_3 , para media y una hora se obtuvo una brecha de energía de 1.95 y 1.7 eV, respectivamente. 1.63 y 1.64 eV para las dos restantes, dos y tres horas, de hecho se puede considerar que

estas últimas presentaron el mismo ancho de banda, ya que el espesor de la película es muy parecido.

El cálculo de las brechas de energía para cada uno de los materiales está cerca de lo que se ha reportado en la literatura, en el caso de CdS, se tiene una referencia teórica de 2.45 eV [33]. En el caso de Bi_2S_3 , se han reportado de 1.3 a 1.7 eV [4], a excepción de la película de media hora, las tres restantes están en el rango de los valores encontrados en la literatura. Para el caso del polímero no se calculó el valor de la brecha de energía debido a que las ecuaciones que se aplicaron a los materiales inorgánicos no se puede generalizar para el P3OT ya que no forman bandas de conducción ni de valencia, por lo que se tomará un valor de la literatura para la brecha de energía.

3.2 Caracterización eléctrica

La medición de fotorrespuesta se realizó como se indicó en el procedimiento experimental. En la Fig. 14 se muestra el comportamiento de las películas de CdS, la corriente en oscuridad se puede decir que es del mismo orden para las películas de una y tres horas de depósito, mientras que la de dos horas es un orden de magnitud mayor que las dos anteriores. Las películas depositadas a 80 °C presentaron mayor sensibilidad, ya que el cambio de corriente fue de cinco y cuatro órdenes de magnitud para una y dos horas respectivamente. En el caso de la película depositada a 60 °C presentó un cambio de 4 órdenes de magnitud (similar a la película de dos horas), pero la corriente alcanzó un orden menor que la de las películas depositadas a 80 °C. Cabe destacar que el comportamiento en los últimos veinte segundos en oscuridad las películas depositadas a 80 °C no presentaron un relajamiento rápido al nivel inicial, causado probablemente por la existencia de estados trampa en la estructura de las películas; en la película depositada a 60 °C se observó que el cambio de corriente a su nivel inicial se alcanzó en los veinte segundos.

La fotocorriente de las películas de Bi_2S_3 se muestra en la Fig. 15, en general la corriente en oscuridad para las cuatro películas es muy parecida, el depósito de una hora fue el que presentó el mayor valor de corriente durante los primeros veinte segundos de la medición. Las películas de media, dos y tres horas presentaron un comportamiento muy parecido un cambio en la corriente de cerca dos órdenes de magnitud, aunque la corriente es menor para el caso de media hora. El caso de depósito de una hora es muy diferente a los casos anteriores ya que sufrió un cambio de valores de corriente de dos órdenes de magnitud, siendo éste el caso de la película más sensible al cambio de oscuridad a iluminación, cabe destacar que el espesor de esta película es el doble de la de media hora y es la mitad de las otras dos. En los últimos veinte segundos de la medición el

comportamiento de todas las películas es el mismo, sólo en el caso de la película de una hora que los valores son mayores que las otras.

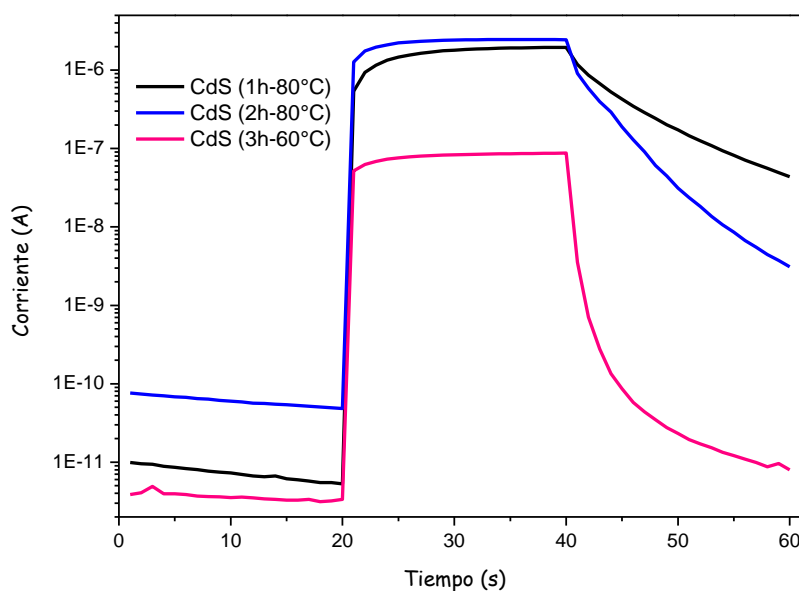


Figura 14. Comportamiento de la fotocorriente en las películas de CdS al aplicar 1V.

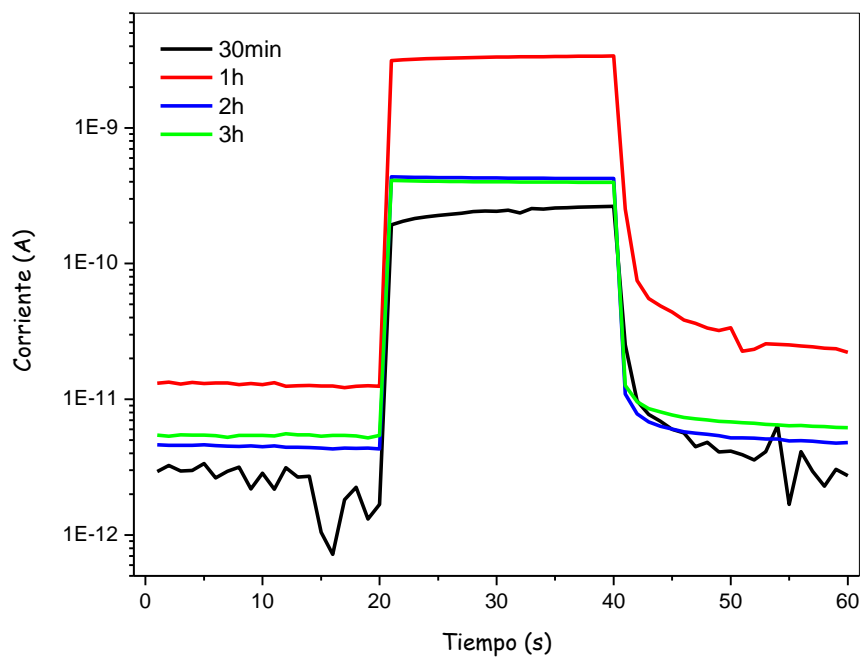


Figura 15. Fotocorriente de las películas de Bi₂S₃ al exponerse a una intensidad de 100 mW/cm².

Con los datos de fotocorriente de los dos materiales se calculó la conductividad σ promedio para los 20 segundos de oscuridad y para los otros 20 segundos bajo iluminación. En la tabla 2 se muestran valores mencionados.

Tabla 2. Conductividades de las películas en iluminación y bajo oscuridad.

Muestra	$\sigma_{\text{oscuridad}} (\Omega\text{cm})^{-1}$	$\sigma_{\text{iluminación}} (\Omega\text{cm})^{-1}$
CdS(1h80°C)	7.30038E-07	3.30E-01
CdS(2h,80°C)	3.02411E-06	4.57E-01
CdS(3h,80°C)	3.625E-07	1.60E-02
Bi₂S₃ (0.5h)	4.882E-07	4.80562E-05
Bi₂S₃ (1h)	1.2837E-06	6.6589E-04
Bi₂S₃ (2h)	2.23515E-07	8.55223E-05
Bi₂S₃ (3h)	2.7035E-07	8.02406E-05

Se observó que las películas de CdS son más conductoras que las de Bi₂S₃. Tomando en cuenta la Ec. (18), los anchos de banda y los datos de conductividad en iluminación se calcularon los niveles de Fermi para todas las películas, obteniéndose los valores presentados en la tabla 3.

Tabla 3. Niveles de Fermi calculados a partir de la conductividad en iluminación.

Muestra	E_g (eV)	E_{Fn} (eV)
CdS(1h80°C)	2.57	2.036
CdS(2h,80°C)	2.59	2.064
CdS(3h,80°C)	2.64	2.028
Bi₂S₃ (.5h)	1.95	1.198
Bi₂S₃ (1h)	1.7	1.016
Bi₂S₃ (2h)	1.63	0.8932
Bi₂S₃ (3h)	1.64	0.9015

Con estos datos y con el valor de afinidad electrónica se puede sugerir una estructura de bandas para los dos materiales. En la figura 16 se muestran los niveles energéticos para las películas de CdS, en general el diagrama no difiere uno del otro entre las películas, sin embargo cabe destacar que sólo la película de tres horas mostró el mayor valor para la brecha de energía. En la figura 17 se pueden observar los diagramas de banda para las películas de Bi₂S₃, donde se ve que las películas de una, dos y tres horas presentar pequeñas diferencias entre cada una, destacando que para estas últimas el nivel de Fermi está más hacia la mitad de la brecha de energía. La película de media hora

presentó el mayor valor de brecha de energía pero el nivel de Fermi se localizó más cerca de la banda de conducción.

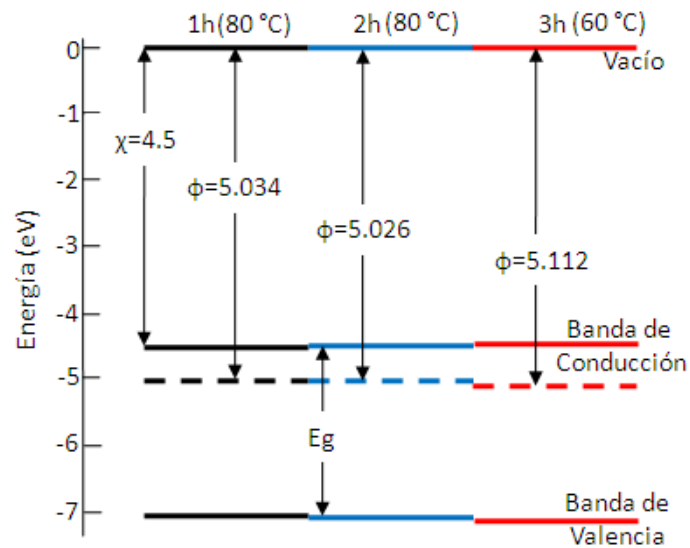


Figura 16. Diagrama de bandas energéticas para las películas de CdS.

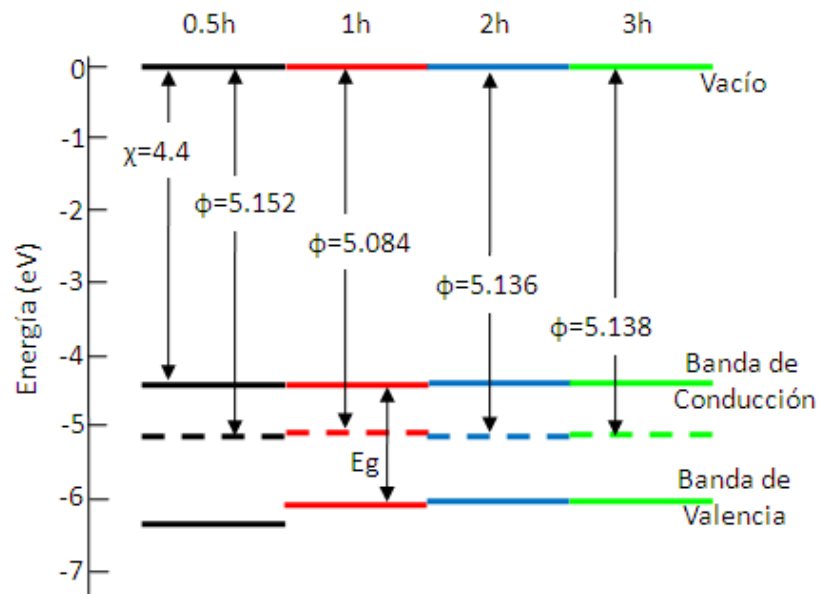


Figura 17. Diagrama de bandas energéticas de las películas de Bi_2S_3 .

En la figura 18 se muestra el diagrama de bandas para la configuración ITO/CdS(1h)/P3OT/Au, la que se puede generalizar para las otras películas. De acuerdo con lo que se discutió en la sección 1.3 para las celdas orgánicas, el mismo proceso se puede aplicar a las celdas híbridas que se realizaron en este trabajo. La única diferencia de la figura 18 con la 2 es que la película polimérica tipo n se cambia por una película delgada

semiconductora inorgánica, CdS y Bi₂S₃ se usó para el desarrollo de las celdas aquí elaboradas. Para los parámetros del P3OT se tomaron valores de la literatura, obteniéndose una brecha de energía de 1.9-2 eV y 3.4 eV para la afinidad electrónica [23,24], además al ser un material no dopado, no se puede calcular el nivel de Fermi.

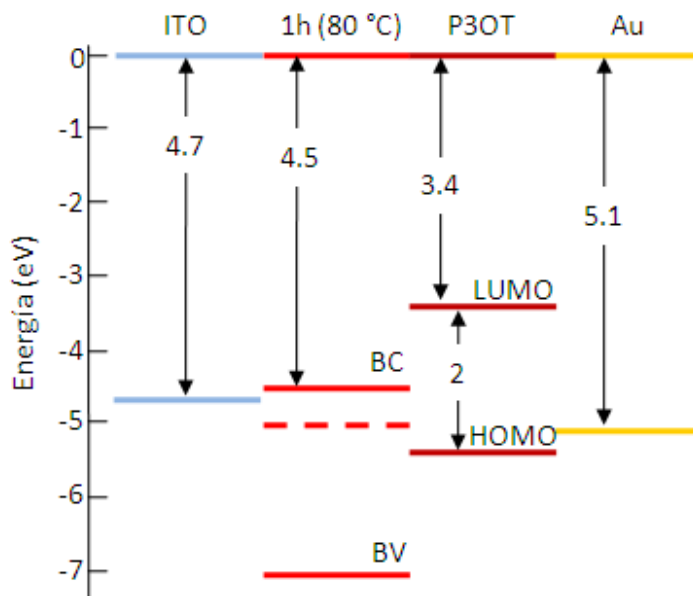


Figura 18. Diagrama de bandas para la celda ITO/CdS(1h)/P3OT/Au.

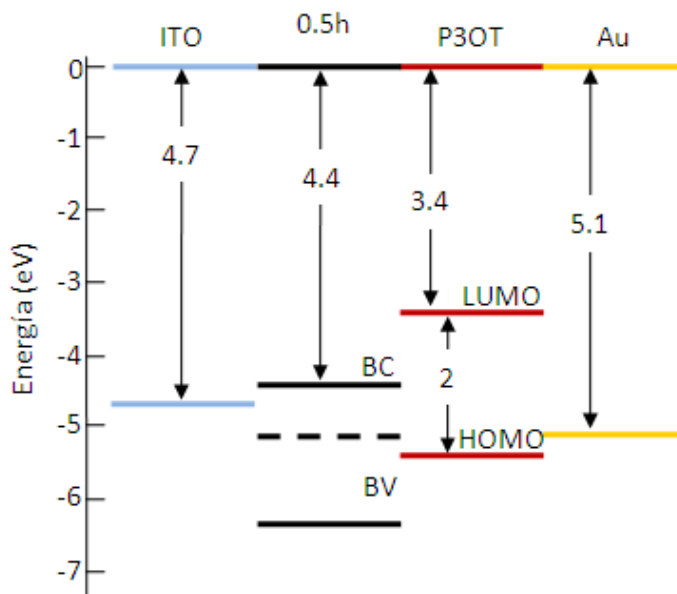


Figura 19. Diagrama de bandas para la celda ITO/Bi₂S₃(0.5h)/P3OT/Au.

El CdS actuó como película ventana y el polímero como material absorbedor, ITO recolectó los electrones mientras que el Au lo hizo con los huecos. En la figura 19 se

muestra la estructura de bandas para la heterounión ITO/Bi₂S₃(0.5h)/P3OT/Au, donde la película del Bi₂S₃ se uso como película ventana y el P3OT como material absorbedor.

3.3 Caracterización estructural

De acuerdo con los resultados de las pruebas de XRD, las tres películas de CdS presentan una policristalinidad baja, no se pudo identificar cuál de las dos estructuras cristalinas reportadas (Greenockite-Hexagonal PDF#41-1049 y Hawleyite-Cubic PDF#10-0454) se presenta en la película, de hecho se puede decir que existe una combinación de las dos estructuras sin que una u otra sea dominante. Como se observa en la Fig. 20, sólo algunos picos de intensidades se pueden identificar. De las tres películas la depositada a 60 °C por tres horas presenta picos con menores intensidades en comparación con las otras dos, por lo que tiende a ser más amorfa.

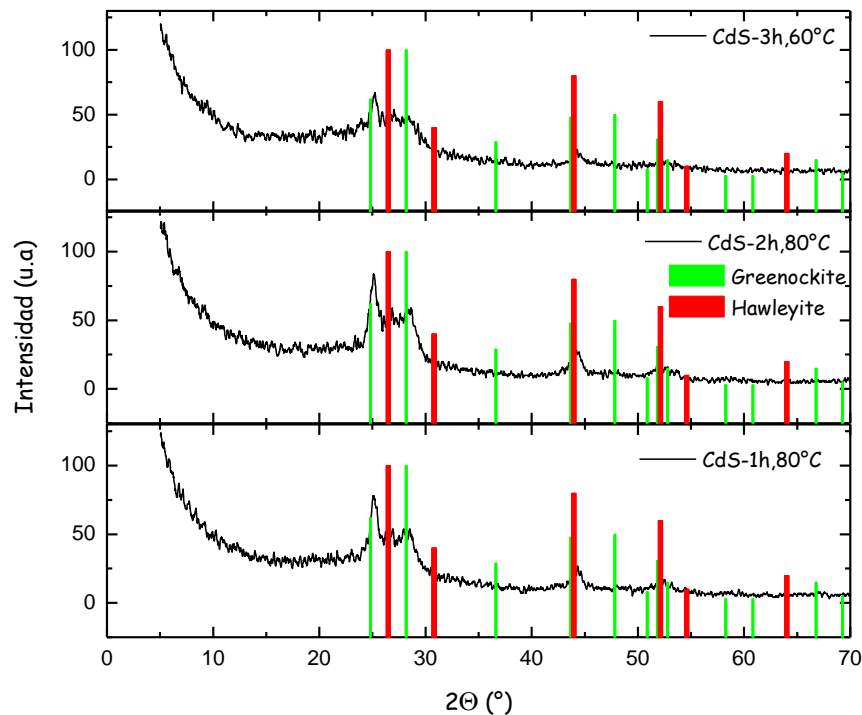


Figura 20. Patrón de rayos X de las películas de CdS.

En el caso de las películas de Bi₂S₃ la historia no es muy diferente ya que todas presentaron un alto grado de amorfismo, ver figura 21. Para el caso de estas películas se hicieron algunos tratamientos térmicos (no mostrados aquí) y se encontró que se incrementaron los picos característicos de acuerdo con la tarjeta PDF#17-0320 que corresponde a la Bismuthinite que presenta una estructura ortorrómbica. Las películas de media y una hora se midieron después de haber realizado el depósito químico. En el caso

de la de dos y tres horas se trataron térmicamente a una temperatura de 150°C en vacío por una hora (este tratamiento se dio a los dispositivos ya elaborados), para ver si esta temperatura tenía un efecto sobre la estructura de Bi_2S_3 , ya que se ha reportado que la temperatura de transición de esta película se encuentra en el rango de 170 a 200 °C [37], de hecho no se observó un cambio drástico al exponer las películas al tratamiento térmico indicado.

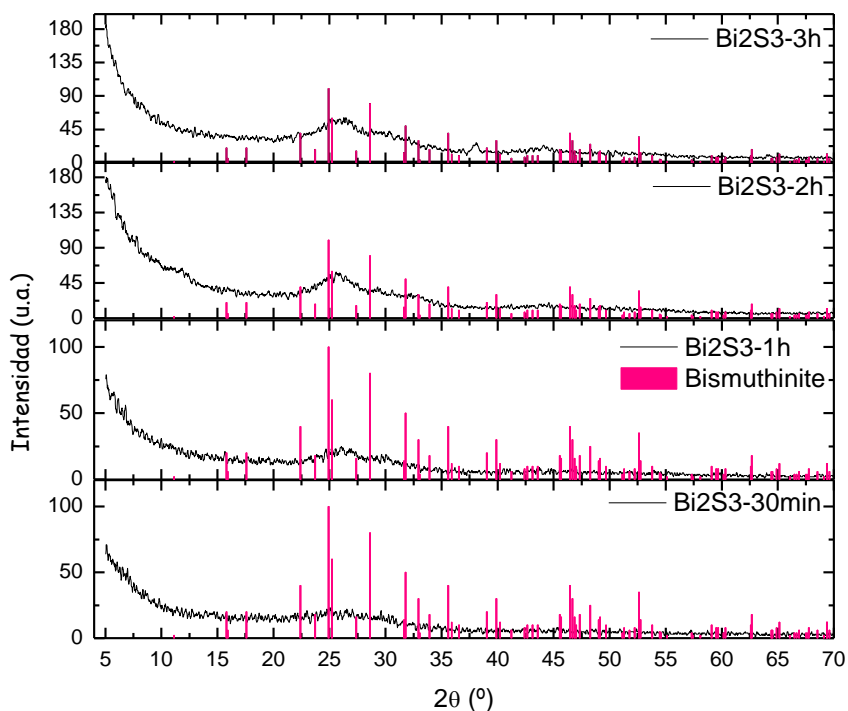


Figura 21. Patrón de rayos X para las películas de Bi_2S_3 .

3.4 Caracterización morfológica

Se obtuvieron imágenes de la morfología mediante AFM para algunas de las películas. Éstas se pueden observar de en dos y tres dimensiones de la Fig. 22 a la 27. Para cada una de las películas se muestra una figura de 1 μm por 1 μm o .75 μm por .75 μm , sólo para el caso de la película de CdS depositada por tres horas se muestra una medición adicional de 2 μm por 2 μm . Entre los parámetros que se pueden obtener mediante esta técnica se encuentra el tamaño de grano y la rugosidad de la superficie, en la tabla 4 se muestran los valores mencionados.

Tabla 4. Parámetros obtenidos mediante AFM.

CdS	Tamaño de grano (nm ²)	Rugosidad (nm)
1h	62.307	8.163
2h	8.777	3.589
3h	15.138	5.788

Bi ₂ S ₃	Tamaño de grano (nm) ²	Rugosidad (nm)
.5 h	21.57	7.093
1h	12.875	6.686
2h	8.07	6.403
3h	17.955	6.891

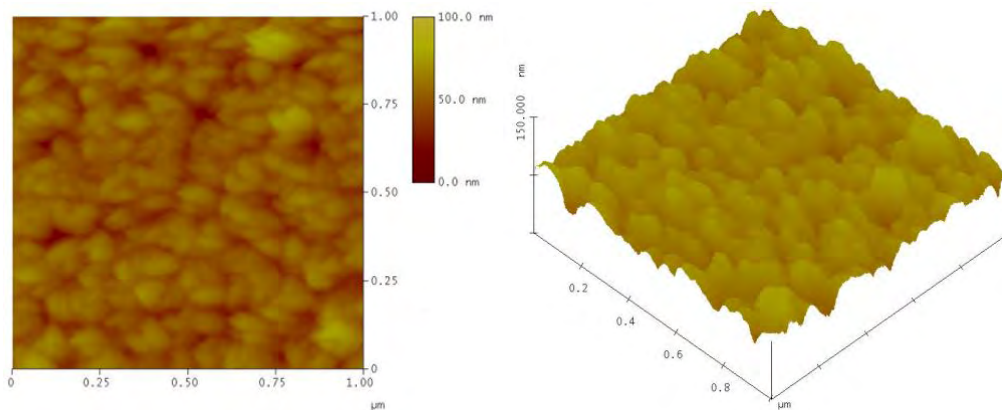


Figura 22. Imágenes obtenidas mediante AFM para la película de CdS de 1 hora.

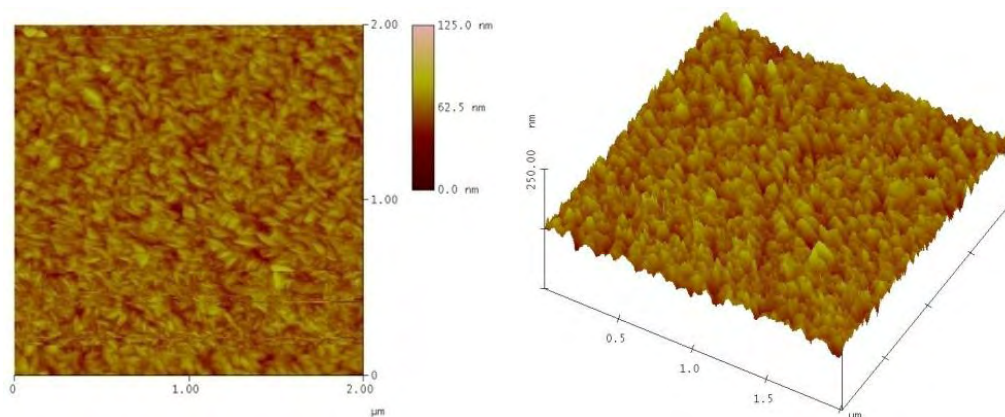


Figura 23. Imágenes obtenidas mediante AFM para la película de CdS de 3 horas

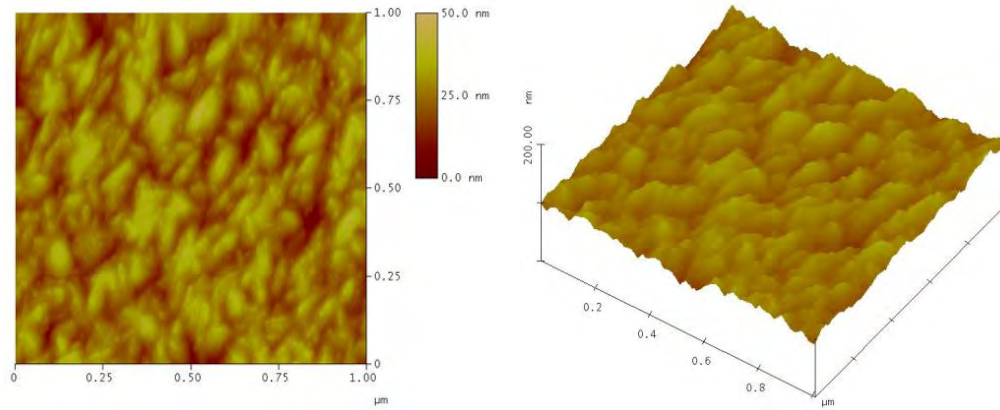


Figura 24. Imágenes obtenidas mediante AFM para la película de CdS de 3 horas.

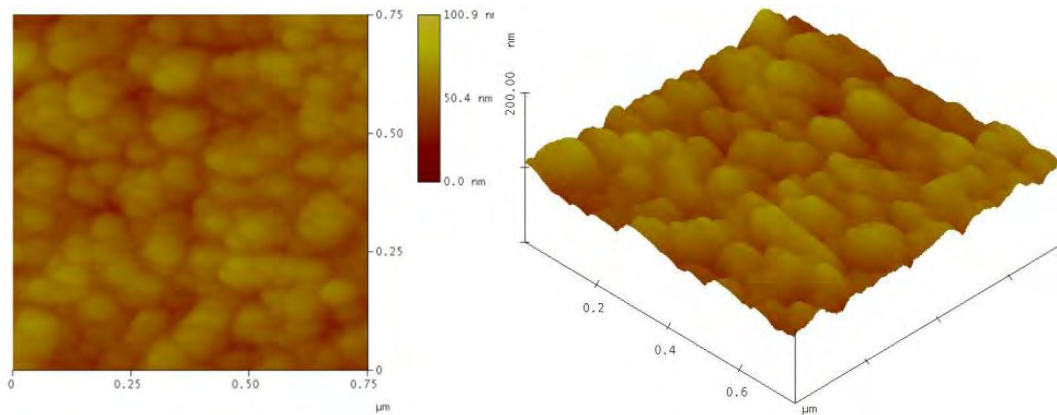


Figura 25. Imágenes obtenidas mediante AFM para la película de Bi_2S_3 de media hora.

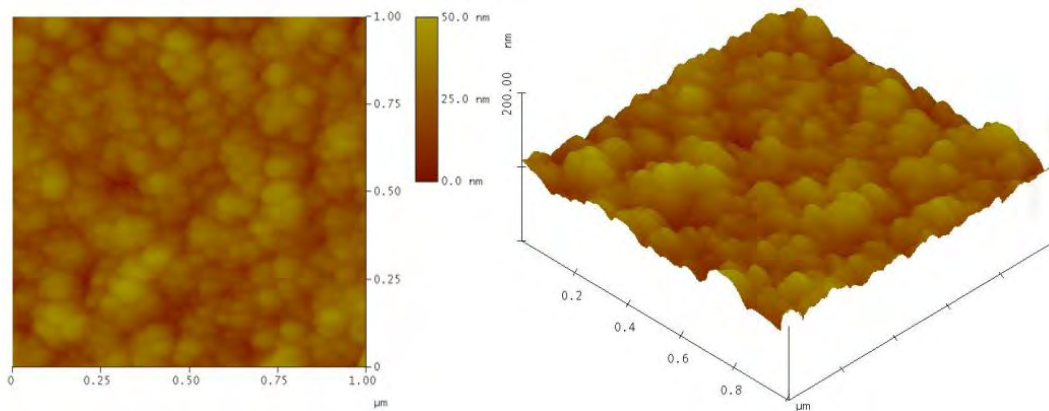


Figura 26. Imágenes obtenidas mediante AFM para la película de Bi_2S_3 de 1 hora.

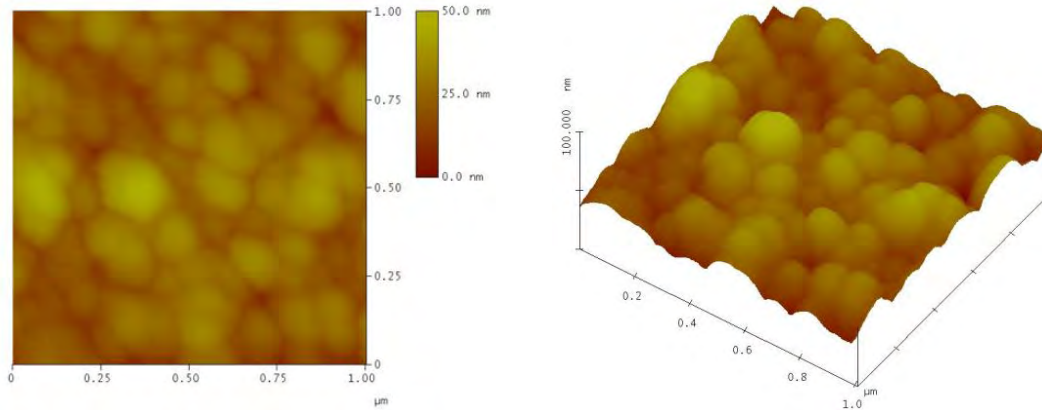


Figura 27. Imágenes obtenidas mediante AFM para la película de Bi_2S_3 de 2 horas.

Para la caracterización morfológica también se usó la técnica de SEM. En la figura 28 se muestran dos imágenes obtenidas mediante esta técnica, una de las cuales corresponde al depósito de sulfuro de cadmio por dos horas, y la otra pertenece al sulfuro de bismuto depositado por tres horas. En la primera se observa cierto grado de porosidad mientras que en la película de sulfuro de bismuto se ve una morfología más compacta. En ambas películas se observó la presencia de precipitados, en la primera con un tamaño mucho mayor y en la segunda de menos tamaño pero en más cantidad.

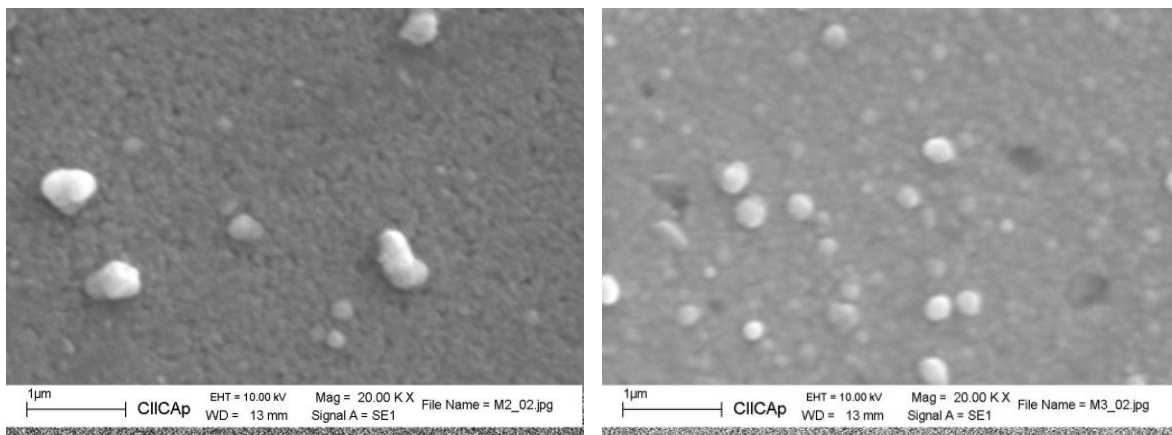


Figura 28. Imágenes obtenidas mediante SEM para la película de CdS (izq.) y Bi_2S_3 (der.) .

Capítulo 4

Comportamiento de celdas solares híbridas

En esta parte se presenta la caracterización de las celdas solares híbridas elaboradas que consistió en la obtención de los parámetros V_{oc} , J_{sc} , FF y η (descritos en la sección 1.7). Primero se abordan los dispositivos con la configuración ITO/CdS(X)/P3OT(X)/Au donde sólo se mostraran las curvas de densidad de corriente contra potencial y se tratará de forma parcial el efecto de la película de CdS y del P3OT, se tomará la curva más representativa de cada configuración y posteriormente se hará una comparación en base al tiempo de depósito de la película de CdS y en base a la concentración de la película de polímero. Después se analizarán las celdas solares con la estructura ITO/Bi₂S₃ (X)/P3OT(X)/Au.

4.1 Dispositivos con estructura ITO/CdS(X)/P3OT(X)/Au

Para estos dispositivos se depositó CdS a una y dos horas a 80°C y tres horas a 60°C. Para cada uno de las anteriores se depositó P3OT mediante goteo con una concentración de 2.5, 5 y 10 miligramos por un mililitro de Tolueno, que de aquí en adelante se denotaran P3OT(2.5), P3OT(5) y P3OT(10) respectivamente. Se estudió el comportamiento de la película de CdS con depósito a diferentes temperaturas y tiempo para encontrar la combinación adecuada que mejore el desempeño de las celdas.

Para la concentración de 2.5 mg/mL de P3OT se observó que la película estaba más concentrada en algunas regiones que en otras, esta no homogeneidad de la película se manifestó en las diferentes curvas de densidad de corriente contra voltaje para una misma configuración. En el caso de la concentración de 5 mg/mL la película que se obtuvo presentó el mismo problema que la de 2.5 mg/mL, pero en este caso las regiones fueron menores. Finalmente la película con una concentración de 10 mg/mL no presentó el problema que en los casos anteriores, debido a la alta concentración del polímero se puede decir que la película fue homogénea.

Se obtuvieron nueve configuraciones utilizando como material ventana al CdS y como absorbedor al P3OT. A continuación se presentan las curvas en oscuridad y bajo iluminación más representativas de cada una de las posibles combinaciones, además de los parámetros de cada una de las curvas calculados con las ecuaciones (8) y (9).

ITO/CdS(1h)/P3OT(2.5)/Au

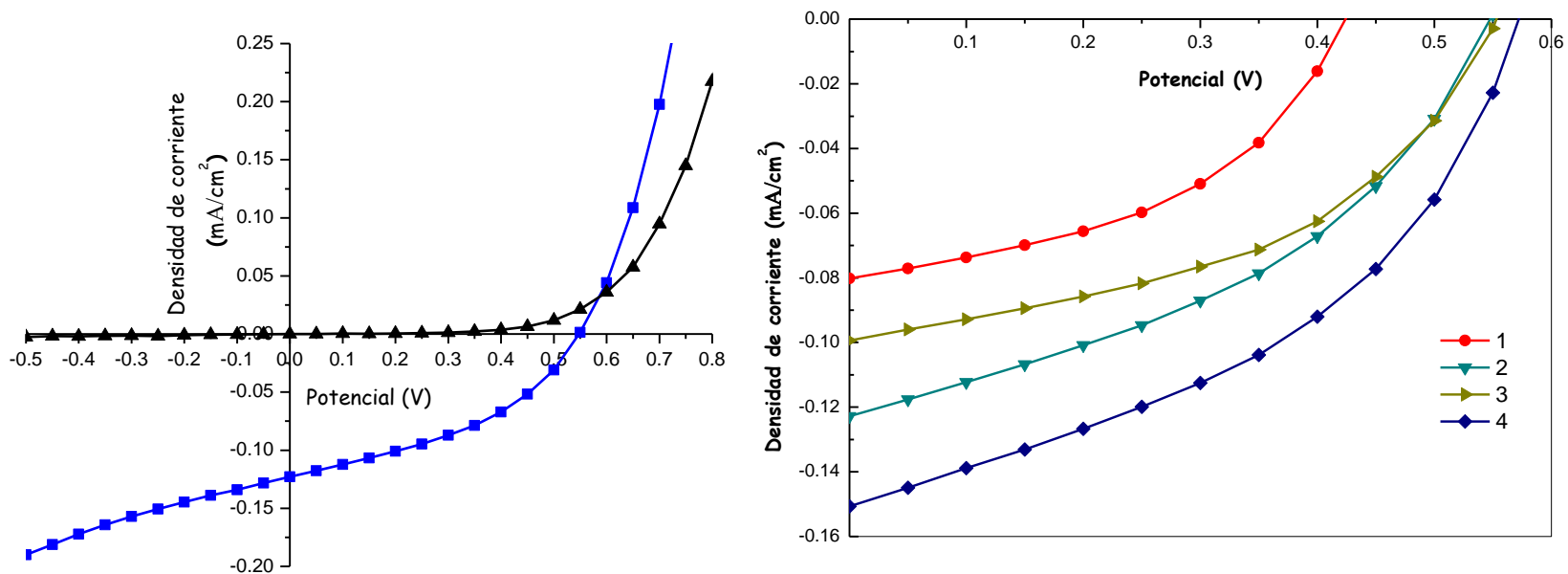


Figura 29. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación.

Tabla 1. Parámetros de las celdas de la figura 26.

Celda	1	2	3	4
V_{oc} (V)	0.418	0.547	0.553	0.571
J_{sc} (A/cm ²)	8.02E-05	1.23E-04	9.94E-05	1.51E-04
FF	0.4564	0.4098	0.4552	0.4276
η (%)	0.0152	0.0275	0.0250	0.0368

ITO/CdS(1h)/P3OT(5)/Au

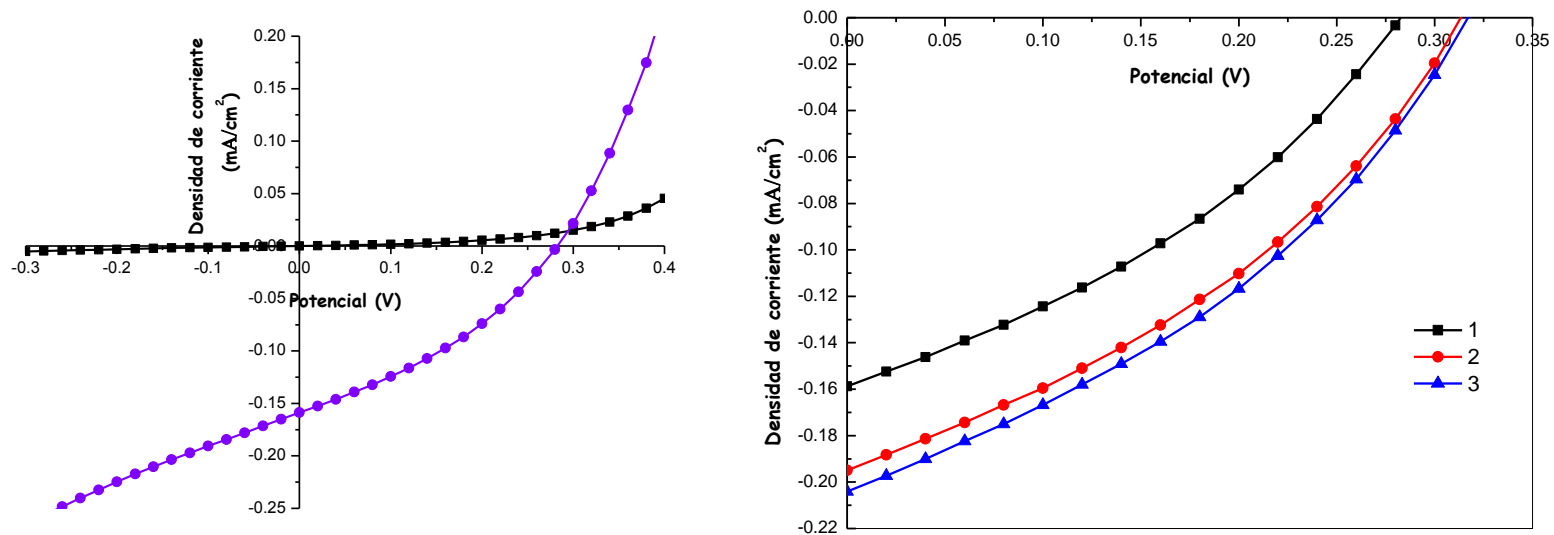


Figura 30. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación.

Tabla 2. Parámetros de la celdas de la figura 27.

Celda	1	2	3
V_{oc} (V)	0.282	0.313	0.316
J_{sc} (A/cm ²)	1.59E-04	1.95E-04	2.04E-04
FF	0.3473	0.3611	0.3616
η (%)	0.0155	0.0220	0.0233

ITO/CdS(1h)/P3OT (10)/ Au

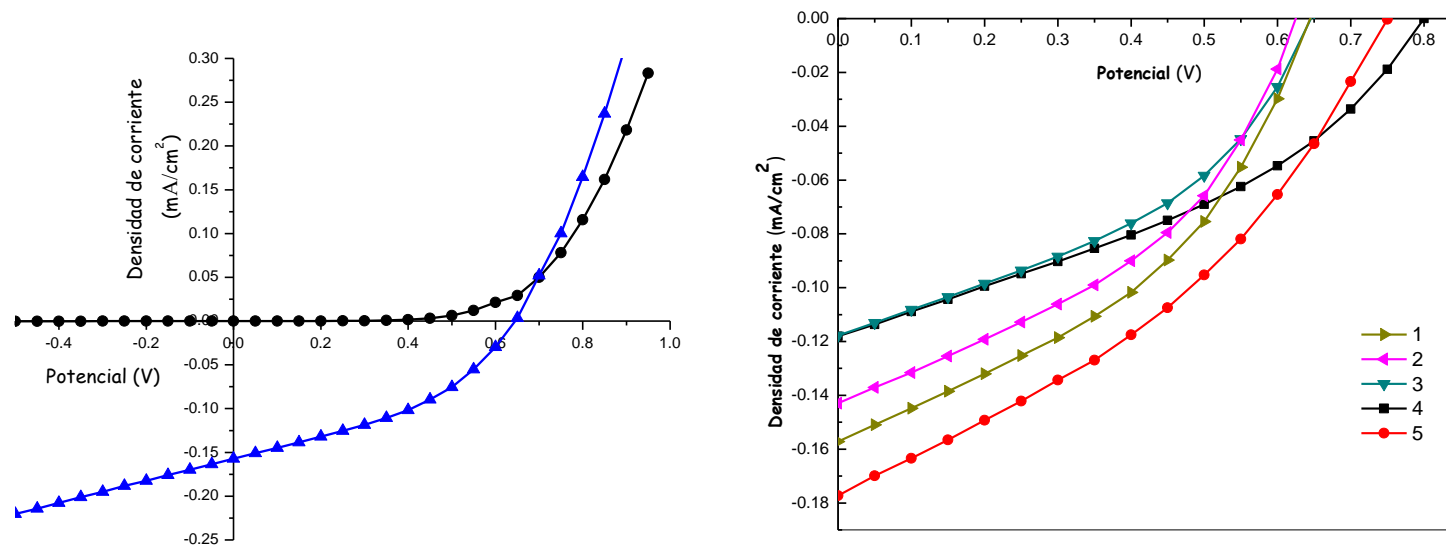


Figura 31. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación

Tabla 3. Parámetros obtenidos de las curvas mostradas en la figura 28.

Celda	1	2	3	4	5
V_{oc} (V)	0.644	0.624	0.645	0.8	0.75
J_{sc} (A/cm ²)	0.00015718	0.00014293	0.00011776	0.00011806	0.00017724
FF	0.4020	0.2520	0.4062	0.3655	0.3637
η (%)	0.0407	0.0224	0.0308	0.0345	0.0483

ITO/CdS(2h)/P3OT(2.5)/Au

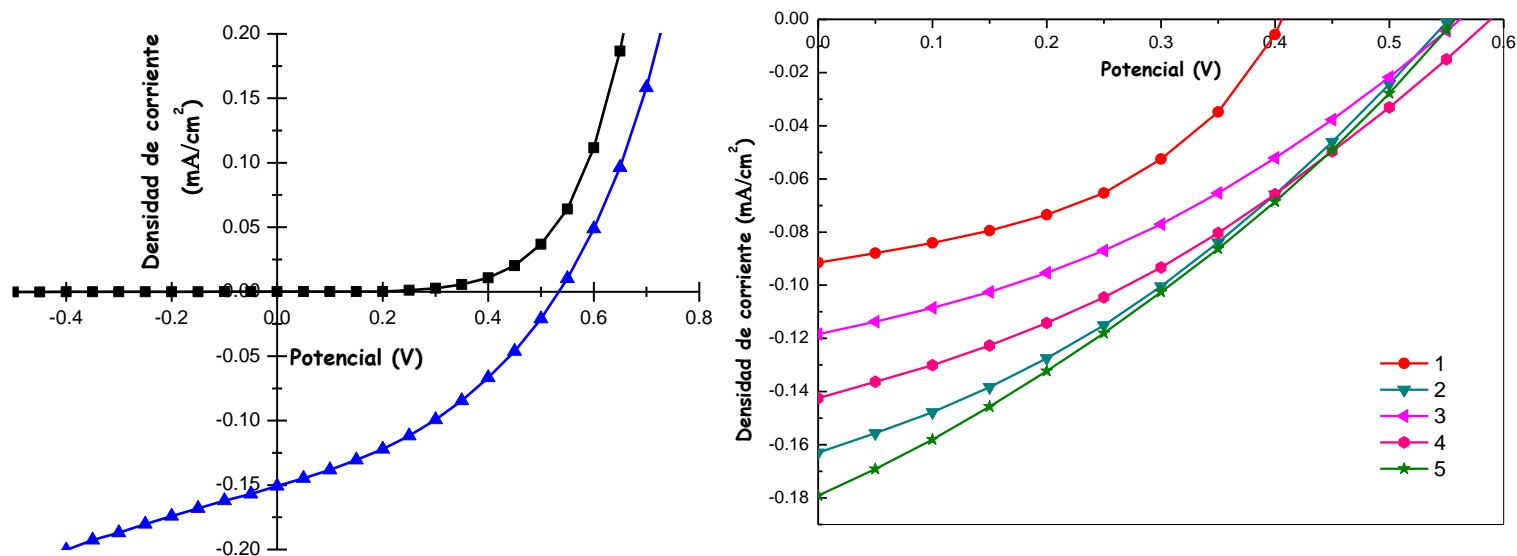


Figura 32. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación.

Tabla 4. Parámetros de las celdas mostradas en la figura 29.

Celda	1	2	3	4	5
V_{oc} (V)	0.406	0.552	0.561	0.586	0.556
J_{sc} (A/cm ²)	9.15E-05	1.63E-04	1.18E-04	1.42E-04	1.79E-04
FF	0.4392	0.3347	0.3569	0.3368	0.3088
η (%)	0.0163	0.0301	0.0231	0.0281	0.0307

ITO/CdS(2h)/P3OT(5)/Au

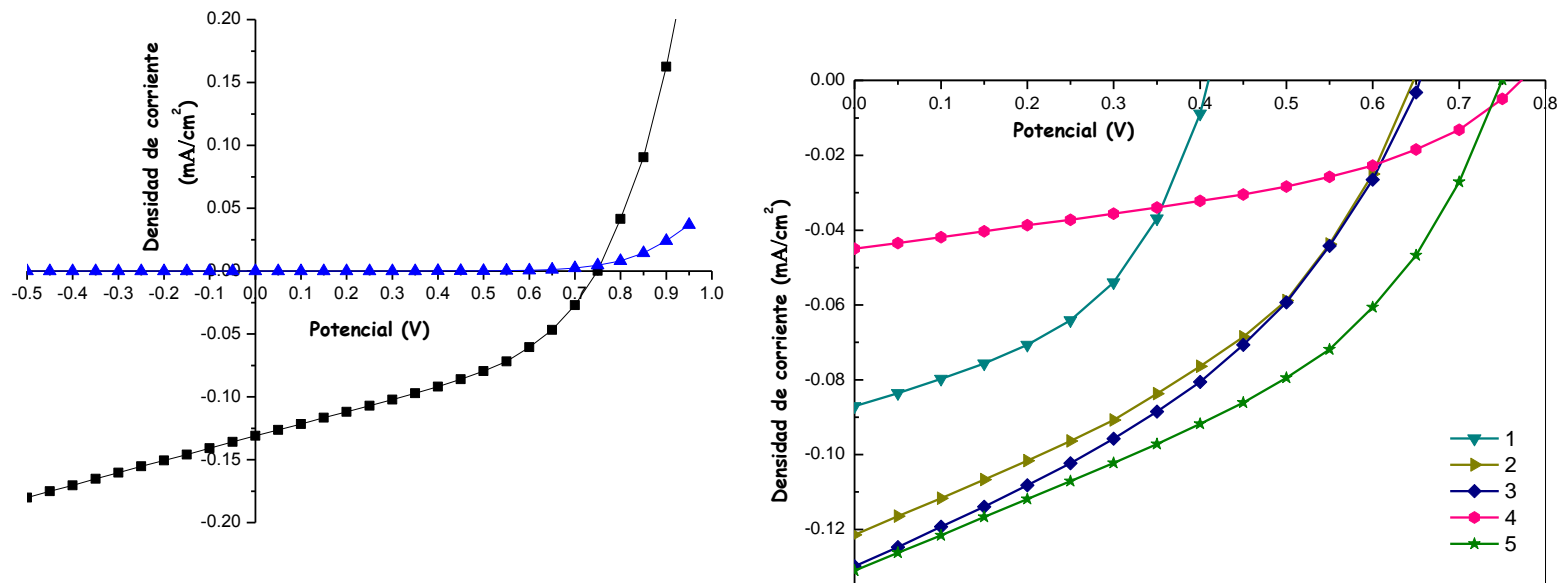


Figura 33. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación.

Tabla 5. Parámetros de las celdas de la figura 33.

Celda	1	2	3	4	5
V_{oc} (V)	0.401	0.647	0.654	0.771	0.748
J_{sc} (A/cm ²)	8.70567E-05	0.00012143	0.00012986	4.4968E-05	0.00013106
FF	0.4639	0.3927	0.3793	0.4085	0.4052
η (%)	0.0161	0.0308	0.0322	0.0141	0.0397

ITO/CdS(2h)/P3OT(10)/Au

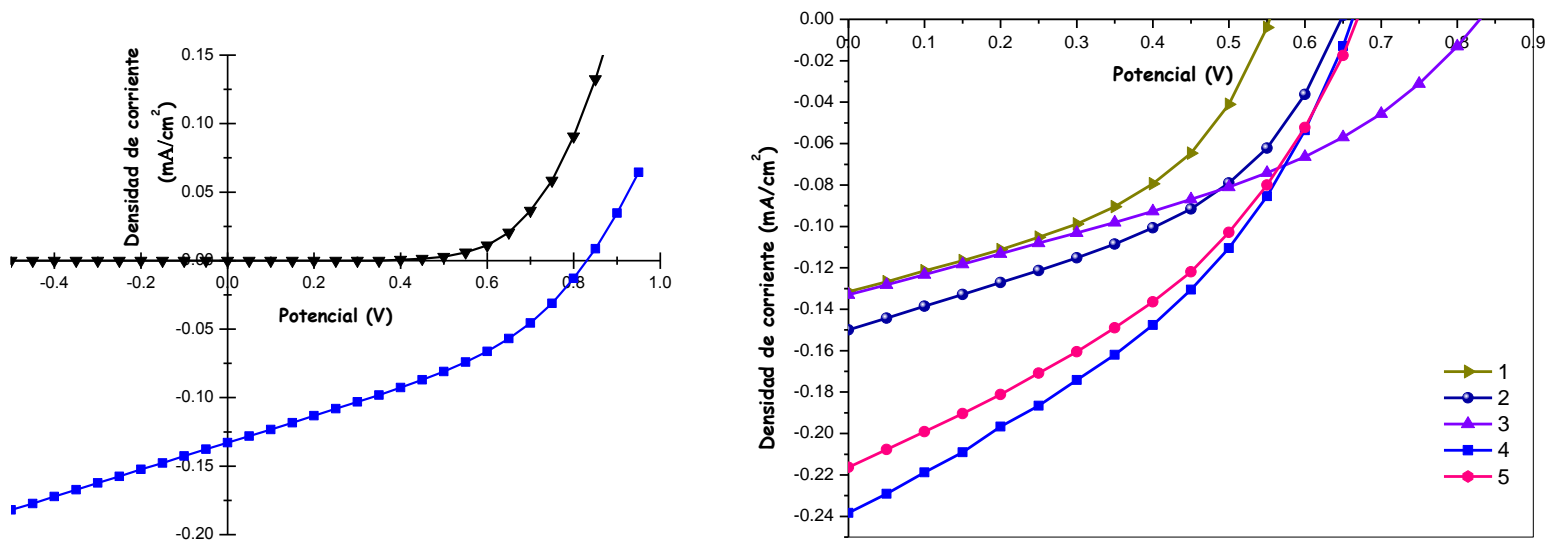


Figura 34. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación.

Tabla 6. Parámetros de las celdas mostradas en la figura 34.

Celda	1	2	3	4	5
V_{oc} (V)	0.553	0.64	0.828	0.662	0.668
J_{sc} (A/cm ²)	0.000131563	0.000149962	0.000132938	0.000238337	0.000216357
FF	0.4368	0.4291	0.3702	0.3743	0.3797
η (%)	0.0317	0.0411	0.0407	0.0590	0.0548

ITO/CdS(3h)/P3OT(2.5)/Au

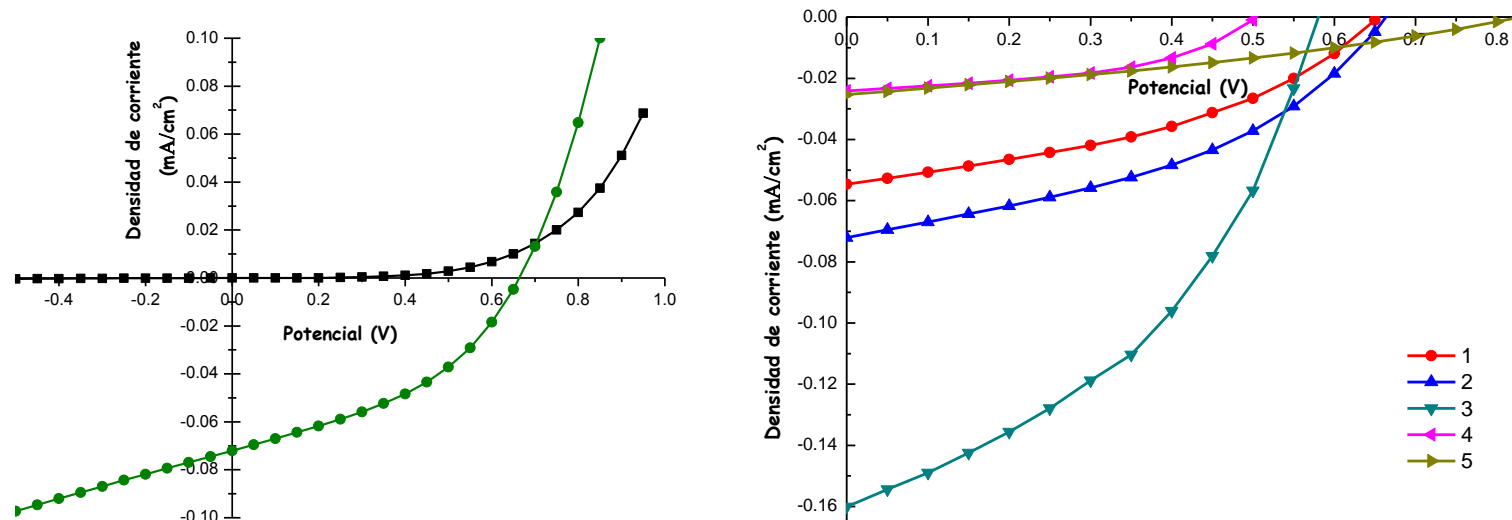


Figura 35. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación.

Tabla 7. Parámetros de las celdas mostradas en la figura 35.

Celda	1	2	3	4	5
V_{oc} (V)	0.827	0.663	0.58	0.503	0.827
J_{sc} (A/cm ²)	5.46E-05	7.21E-05	1.60E-04	2.42E-05	2.5266E-5
FF	0.4011	0.4091	0.4158	0.4707	0.3203
η (%)	0.0143	0.0195	0.03861	0.0057	0.0066

ITO/CdS(3h)/P3OT(5)/Au

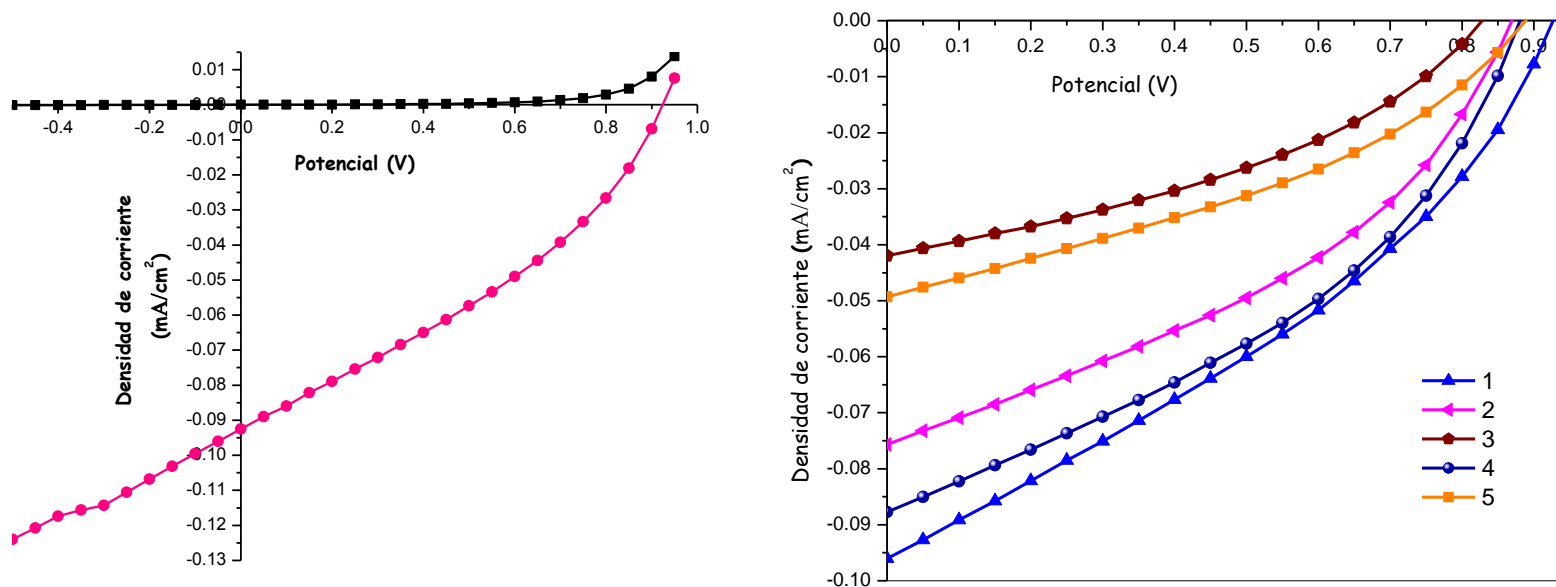


Figura 36. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación.

Tabla 8. Parámetros de las celdas de la figura 36.

Celda	1	2	3	4	5
V_{oc} (V)	0.924	0.864	0.827	0.876	0.888
J_{sc} (A/cm ²)	9.60E-05	7.56E-5	4.20E-05	8.77E-5	4.93E-05
FF	0.3494	0.3882	0.3793	0.3878	0.3203
η (%)	0.0310	0.0253	0.0131	0.0298	0.0066

ITO/CdS(3h)/P3OT(10)/Au

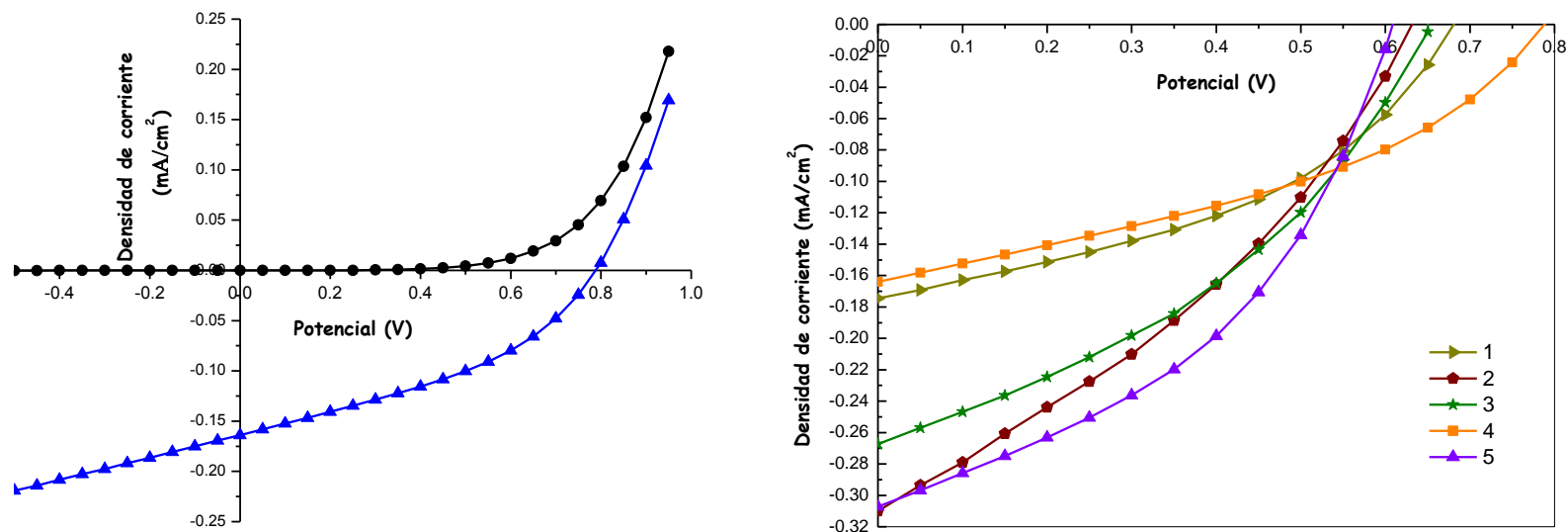


Figura 37. Comportamiento en oscuridad y bajo iluminación.

Tabla 9. Parámetros de las celdas mostradas en la figura 37.

Celda	1	2	3	4	5
V_{oc} (V)	0.68	0.63	0.65	0.787	0.603
J_{sc} (A/cm ²)	1.74E-04	3.10E-04	2.67E-04	1.64E-04	3.07E-04
FF	0.4224	0.3391	0.3791	0.3879	0.4287
η (%)	0.0501	0.0662	0.0659	0.0500	0.0794

En la configuración ITO/CdS(1h)/P3OT(2.5)/Au las curvas presentaron un valor muy parecido del factor de forma, la densidad de corriente varía el doble comparando la curva 1 y 4, mostrando ésta última el valor máximo de eficiencia, pero la primera presentó el mayor valor del factor de forma. La variación de los valores de densidad de corriente posiblemente se debe a la no homogeneidad de la película de CdS.

En las celdas con la configuración ITO/CdS(1h)/P3OT(5)/Au no se observó mucha variación en los parámetros de las diversas curvas, aunque se mejoró J_{sc} el valor del V_{oc} cayó casi a la mitad que el primer caso ITO/CdS(1h)/P3OT(2.5)/Au.

En la configuración ITO/CdS(1h)/P3OT(10)/Au se empleó una concentración de polímero de 10 mg, la película resultó ser más homogénea, lo que se observa en los valores de los parámetros muy parecidos; los valores de J_{sc} en comparación con los casos anteriores se puede decir que se encuentran en el mismo rango, por lo que no existe una clara tendencia en el efecto de la concentración del polímero sobre estos dispositivos, sin embargo dos curvas del caso ITO/CdS(1h)/P3OT(10)/Au presentaron los mayores valores de V_{oc} (0.75 y 0.8 Volts) y de η . Mientras que las curvas del dispositivo con la menor concentración de polímero presentaron el mayor valor FF .

En la configuración ITO/CdS(2h)/P3OT(2.5)/Au no hubo aumento considerable de la densidad de corriente, pero la mayoría de las curvas presentaron cierta resistividad en comparación con el dispositivo ITO/CdS(1h)/P3OT(2.5)/Au, que afectó considerablemente el factor de llenado, siendo menor en este dispositivo, en el caso de la curva 1 se obtuvo un valor parecida al caso mencionado.

En este dispositivo ITO/CdS(2h)/P3OT(5)/Au se vio claramente el efecto de la no homogeneidad de la película de polímero, donde dos de las curvas en la Fig. 34 son totalmente diferentes a las otras que son muy parecidas, el orden de los valores de J_{sc} es menor que en el caso de ITO/CdS(1h)/P3OT(5)/Au, pero presentó el doble de V_{oc} .

En las curvas de ITO/CdS(2h)/P3OT(10)/Au presentaron la mayor J_{sc} de los tres dispositivos que de construyeron con CdS depositado por 2 horas, también presentaron la mayor eficiencia. A pesar de que los valores de V_{oc} son similares con el caso de ITO/CdS(1h)/P3OT(10)/Au, el depósito de dos horas presentó mayores valores de FF . Estas curvas hasta ahora presentaron la mayor eficiencia de los tres dispositivos en los que usó CdS de dos horas e incluso mayor que aquellos que están formados por CdS depositado por una hora. Al parecer la combinación con 10 mg/mL de P3OT con cualquiera de las películas depositadas a 80°C ha sido la mejor en cuanto a eficiencia de los dispositivos.

En el caso ITO/CdS(3h)/P3OT(2.5)/Au se observó un comportamiento irregular de las curvas de densidad de corriente contra voltaje, como en los casos que se utilizó esta

concentración es debido a la inhomogeneidad de la película. Los valores de J_{sc} van desde la mitad del valor de los otros casos vistos anteriormente, sólo una de las curvas presentó los valores promedios hasta ahora examinados. En cuanto al V_{oc} no se observó ningún cambio significativo, manteniéndose en el rango de valores que ya se habían obtenido.

Las curvas del dispositivo ITO/CdS(3h)/P3OT(5)/Au presentaron valores de J_{sc} tres veces menores que los anteriores dispositivos, sin embargo los valores de V_{oc} aumentaron hasta tener valores mayores de 0.750, uno de los cuales fue de 0.924 V. En los valores del FF no hubo gran cambio al incrementar la concentración a 5 mg/mL.

La celda ITO/CdS (3h)/P3OT(10)/Au presentó un incremento del doble en J_{sc} en comparación con otros dispositivos, pero los valores de V_{oc} se mantuvieron dentro del rango de valores que se habían observado. El FF de las curvas no fue mejor que ninguno de los anteriores, se observó que la eficiencia de cada una de las curvas fue mayor de .05, obteniéndose el mayor valor para la eficiencia de 0.0794 que es mayor para los dispositivos que usaron el depósito de CdS por tres horas. Este caso fue donde se obtuvo la mayor eficiencia incluso aún mayor que en las otras configuraciones donde se utilizó CdS de una y dos horas. Una vez más se observó que la concentración de 10 mg/mL resultó con el mayor valor de eficiencia.

En general para el caso del V_{oc} todas las celdas presentaron valores promedios mayores de 0.6, excepto las configuraciones ITO/CdS(1h)/P3OT(2.5)/Au, ITO/CdS(1h)/P3OT(5)/Au y ITO/CdS(2h)/P3OT(2.5)/Au. El mayor valor de $V_{oc}=0.924$ se observó en la curva 1 de la configuración ITO/CdS(3h)/P3OT(5)/Au, la cual presenta valores mayores de 0.8.

0.00031 mA/cm² fue el mayor valor de densidad de corriente obtenido en la curva 2 de la configuración ITO/CdS(3h)/P3OT(10)/Au, mientras que en los demás casos los valores oscilan entre 1E-04 y 2.50E-04 mA/cm².

El mayor valor del factor de llenado fue de 0.4707 y se obtuvo en la curva número 4 de la configuración ITO/CdS(3h)/P3OT(2.5)/Au, otras configuraciones con valores mayores de 0.40 fueron ITO/CdS(1h)/P3OT(2.5)/Au, además de algunas curvas de ITO/CdS(3h)/P3OT(2.5)/Au y ITO/CdS(3h)/P3OT(10)/Au.

En la tabla 14 se muestran los mayores valores de eficiencia y sus respectivos parámetros para cada la curva correspondiente de cada configuración. La heterounión ITO/CdS(3h)/P3OT(10)/Au fue la que presentó el mayor valor de eficiencia (0.0794) de todas las configuraciones realizadas.

Tabla 10. Parámetros de las curvas con mayor eficiencia para cada una de las configuraciones.

Celda	V_{oc} (V)	J_{sc} (A/cm ²)	FF	η (%)
ITO/CdS(1h)/P3OT(2.5)/Au	0.571	1.51E-04	0.4276	0.0368
ITO/CdS(1h)/P3OT(5)/Au	0.316	2.04E-04	0.3616	0.0233
ITO/CdS(1h)/P3OT(10)/Au	0.75	1.77E-04	0.3637	0.0483
ITO/CdS(2h)/P3OT(2.5)/Au	0.556	1.79E-04	0.3088	0.0307
ITO/CdS(2h)/P3OT(5)/Au	0.748	1.31E-04	0.4052	0.0397
ITO/CdS(2h)/P3OT(10)/Au	0.662	2.38E-04	0.3743	0.059
ITO/CdS(3h)/P3OT(2.5)/Au	0.58	1.60E-04	0.4707	0.0386
ITO/CdS(3h)/P3OT(5)/Au	0.924	9.60E-05	0.3494	0.031
ITO/CdS(3h)/P3OT(10)/Au	0.603	3.07E-04	0.4287	0.0794

4.2 Influencia de la concentración de P3OT

El espesor de la película de P3OT es un factor importante para el desempeño de la heterounión híbrida, mientras más gruesa la película existe un mayor porcentaje de moléculas dopadas [artículo Conny]. En el caso de los poli3-alkilotiofenos se ha probado que bajo alta concentración de oxígeno los portadores de carga disminuyen, la conductividad aumenta y la movilidad de carga es baja por una formación de transferencia compleja de carga entre el oxígeno molecular y el poli3-alkilotiofeno.

Otro factor importante es la homogeneidad de la película obtenidas por goteo. Se observó que el depósito presenta zonas de alta y baja densidad debido a la no uniformidad del secado de la película. Se aprovechó la ventaja de un mayor orden de arreglo de las moléculas debido al lento proceso de evaporación del solvente [art de Conny]. En la figura 38 se muestran imágenes de tres dispositivos elaborados con concentraciones diversas de P3OT, en el inciso a) se observa una concentración de 2.5 mg/mL donde se distinguen dos zonas, una de baja (1) y alta densidad (2). La no homogeneidad de la película y su alta concentración en zonas específicas es causada principalmente al secado no uniforme del polímero, siendo las zonas menos densas en las que se evapora primero el tolueno, concentrando el polímero en ciertas regiones. En la figura 38 b) se observa el mismo fenómeno de la película de P3OT, pero la zona de mayor densidad (3) es superior que en el primer caso. Por último en la muestra con mayor concentración no se ve una variación de la película de polímero.

Es probable la existencia de algunas diferencias entre las zonas mencionadas que afecta el desempeño de las celdas elaboradas. Sin embargo los electrodos se ubicaron en

zonas de alta densidad tratando de evitar la no continuidad de la película, aunque no se descarta en algunos casos su posición en zonas con menor densidad.

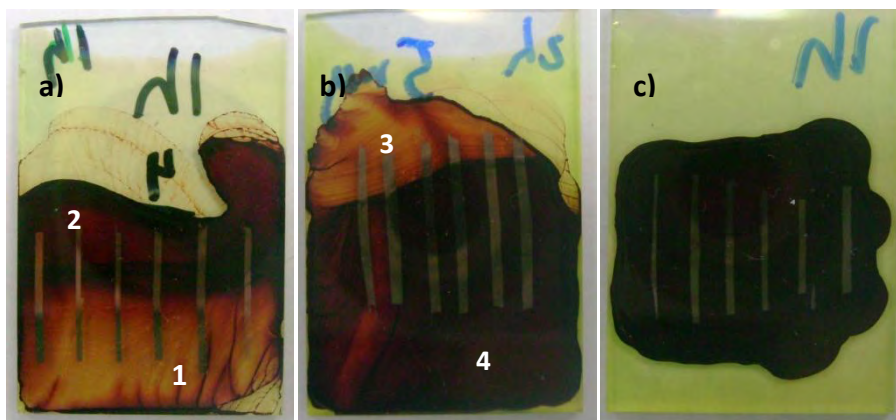


Figura 38. Imágenes de dispositivos con diferente concentración de polímero a) 2.5, b) 5 y c) 10 mg/mL.

Las imágenes de la figura 38 pueden sugerir alguna diferencia entre las zonas mencionadas, esta diferencia se observa en las figura 39 se muestran diversas imágenes obtenidas mediante microscopio óptico, donde se muestra un punto de la zona de baja y de alta densidad.

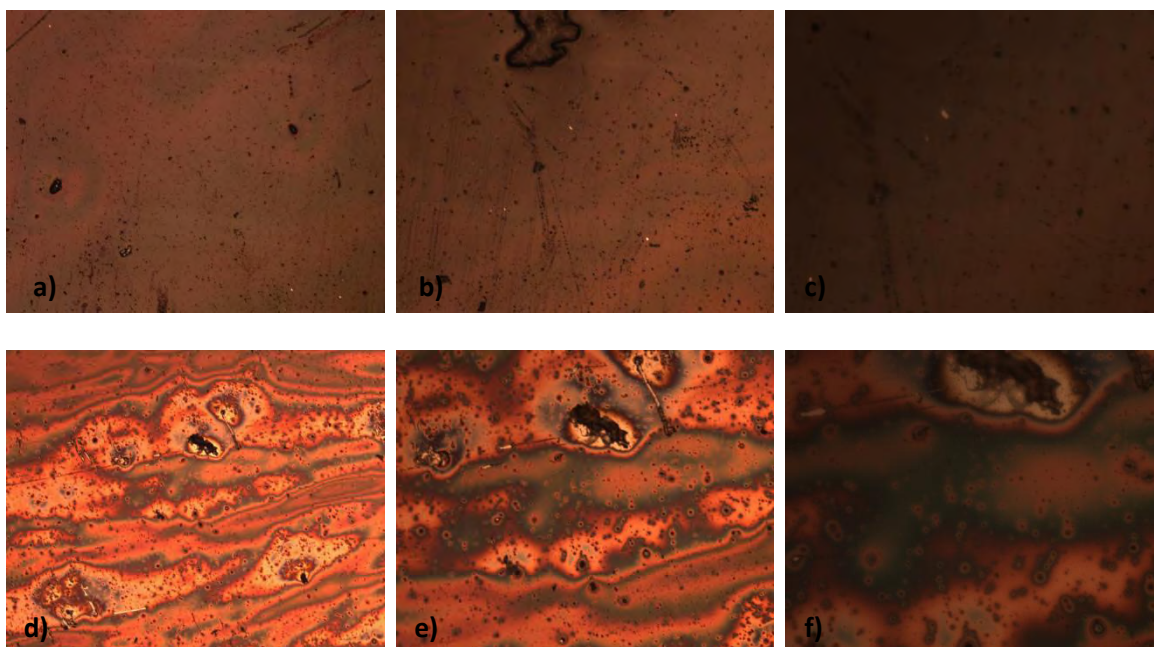


Figura 39. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico a diferentes ampliaciones, las imágenes a), b) y c) corresponden a un punto de alta densidad, las restantes son de un punto de baja densidad de una película de P3OT(2.5).

La diferencia entre las dos zonas radica en la compactación de la película, lo que indica la existencia de un tipo de escalones o bordes en las zonas de baja densidad mientras que aparentemente en las de alta densidad existe una película continua y menos irregular. En la figura 40 se muestran varias imágenes para la película de P3OT(5), en donde los incisos correspondientes a la zona de mayor densidad presenta la misma vista que la película de P3OT(2.5). Las zonas irregulares vuelven a presentar la misma vista que el caso anterior. También se muestra en la figura 41 dos imágenes de dos zonas diferentes para una película de P3OT(10), donde se comprueba la homogeneidad de la película.

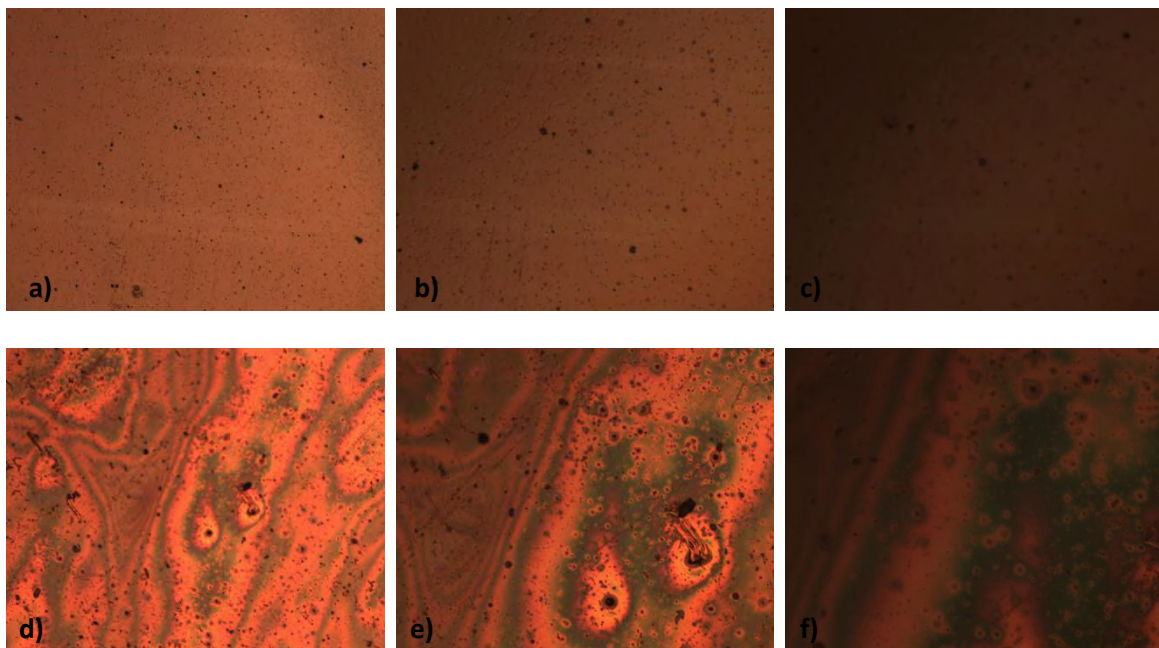


Figura 40. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico a diferentes ampliaciones, las imágenes a), b) y c) corresponden a un punto de alta densidad, las restantes son de un punto de baja densidad de una película de P3OT(5)¹.

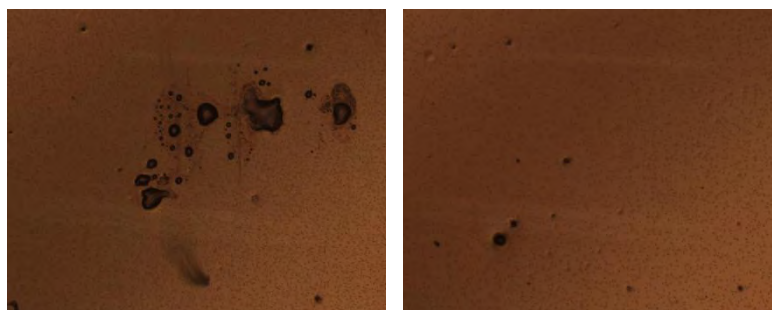


Figura 41. Imágenes de una película de P3OT(10) con una ampliación de 20x.

¹ Las ampliaciones para las imágenes de las figuras 39 y 40 son de 10x, 20x y 40x de izquierda a derecha.

En las curvas de densidad de corriente contra potencial de la sección 2.1 no se observó una tendencia clara del efecto de la homogeneidad de las películas de P3OT en los valores de V_{oc} y J_{sc} . Esta variación sólo se manifestó más en algunos casos, obteniéndose valores dispersos. En cuanto a la densidad de corriente se observó esta diversificación en todas las heterouniones en las que se usó un concentración de P3OT(2.5), además en ITO/CdS(2h)/P3OT(5)/Au y ITO/CdS(1h)/P3OT(10)/Au. También las configuraciones restantes presentaron variación, pero éstas se agruparon en dos rangos de valores siendo menor la diferencia entre ellos.

También se observó una variación en el V_{oc} en todas las curvas, siendo mayor en los casos de las heterouniones de CdS de una y tres horas con P3OT(2.5), ver figura 29 y 35, además de las de CdS de dos horas con P3OT(5) y P3OT(10), figura 33 y 34.

De acuerdo con la tabla 15 la concentración de polímero no mostró una tendencia clara en los parámetros de las celdas donde se usó un depósito de CdS de una hora, de hecho se obtuvo un V_{oc} mayor en la película de 2.5 que en la de 5 mg/mL, pero aún con esta discrepancia la película obtuvo la mayor J_{sc} incluso mayor que la de 10 mg (figura 40). Se podría decir que un agente afecto el V_{oc} de la celda con una concentración de 5 mg/mL, la exposición de la celda al medio ambiente puede ser la posible causa, otra alternativa sería que la medición se hizo sobre una zona de la superficie del polímero demasiado delgado. Las concentraciones de 2.5 y 10 mg/mL mostraron parámetros para decir que la mayor concentración es viable para el mejor desempeño de los dispositivos en los que se usó depósito de una hora de CdS.

Tabla 11. Parámetros de salidas de las celdas con CdS (1h) y diferente concentración del polímero.

Parámetro/ mg/mL	2.5	5	10
V_{oc} (V)	0.571	0.316	0.75
J_{sc} (A/cm ²)	1.51E-04	2.04E-04	1.77E-04
FF	0.4276	0.3616	0.3637
η (%)	0.0368	0.0233	0.0483
R_s (Ω)	2.96E+04	1.51E+04	9.40E+04
R_{sh} (Ω)	2.11E+05	5.75E+04	2.30E+05

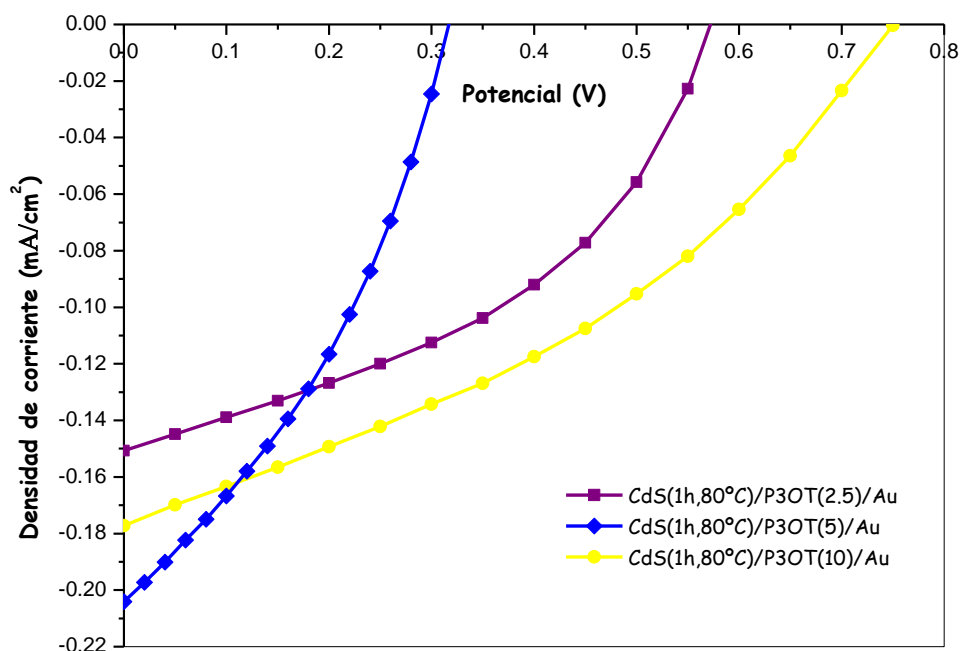


Figura 40. Curvas del comportamiento de las celdas de una hora de depósito de CdS.

La concentración de polímero en los dispositivos con depósito de CdS de dos horas no mostró una tendencia en cuanto al valor de V_{oc} , también se observó ese efecto en los de J_{sc} . La curva con concentración de 2.5 mg/mL fue más resistiva que las otras, pero su J_{sc} es mayor que la de 5 mg/mL. En cuanto a las concentraciones de 5 y 10 mg/mL se vio una gran diferencia, el V_{oc} es mayor en la primera y el J_{sc} se duplicó al usar la última concentración (figura 41). El FF y el η es mayor en la concentración de 5 y 10 mg/mL respectivamente (tabla 16). A pesar que se esperaba que el espesor de la película de CdS fuera una desventaja, fue un factor que mejoró los parámetros de salida de las celdas ya que se superaron los que se obtuvieron con la película de una hora.

Tabla 12. Parámetros de las celdas de dos horas de CdS con diferentes concentraciones de P3OT.

Parámetro mg/mL	2.5	5	10
V_{oc} (V)	0.556	0.748	0.662
J_{sc} (A/cm ²)	1.79E-04	1.31E-04	2.38E-04
FF	0.3088	0.4052	0.3743
η (%)	0.0307	0.0397	0.059
R_s (Ω)	4.99E+04	2.92E+04	2.69E+04
R_{sh} (Ω)	1.29E+05	2.07E+05	1.30E+05

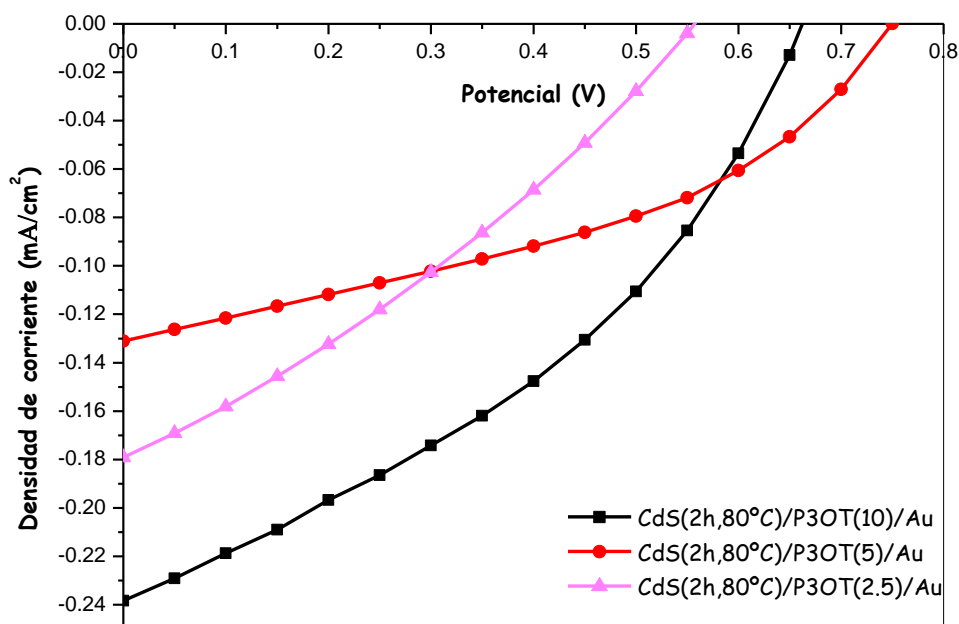


Figura 41. Curvas de las celdas con depósito de CdS de dos horas.

Una vez analizados los dispositivos en los que se depositó CdS a 80°C, se esperaba que para los que se usó el depósito por tres horas a 60°C presentaran un comportamiento similar al de una hora. Como en los casos anteriores, no se observó una tendencia clara en estas celdas, una vez más la película de P3OT con una concentración de 5 mg presentó el mayor V_{oc} , siendo este valor muy parecido para los otros dos casos (tabla 19). Pero en el caso de J_{sc} la concentración de 10 mg/mL fue el doble de la película de 2.5 mg/mL y casi el triple de la de 5 mg/mL, esta última es comprensible debido a su alto V_{oc} (figura 42). Los valores de FF para las concentraciones de 2.5 y 10 mg/mL fueron unos de los mejores obtenidos. Para el caso de la eficiencia la concentración de 10 mg/mL superó por casi 2 centésimas el valor más cercano que corresponde al de la película de dos horas de CdS ($\eta=0.0483$), por lo que esta combinación entre cualquier tiempo de depósito del CdS y la concentración de 10 mg/mL mostraron los mejores valores de eficiencia. La posible consecuencia de esta diferencia en parámetros podría estar relacionada con la superficie y rugosidad de la película. Si se observan las gráficas obtenidas mediante AFM se verá que la superficie de esta película es más rugosa por lo que hubo una mayor interacción interfacial entre la película de CdS con la polimérica. También se puede decir de acuerdo a la fotorrespuesta de las tres películas que a pesar de que las depositadas a 80°C son más fotosensibles es posible la existencia de estados trampa, lo que en el depósito de a 60°C

no se observó. Esto influyó en los procesos internos tal vez en algún fenómeno de recombinación más pronunciado en las celdas que usaron películas depositadas a 80°C.

Tabla 13. Parámetros de las celdas con diferente concentración de P3OT.

Parámetro mg/mL	2.5	5	10
V_{oc} (V)	0.58	0.924	0.603
J_{sc} (A/cm ²)	1.60E-04	9.60E-05	3.07E-04
FF	0.4158	0.3494	0.4287
η (%)	0.03861	0.031	0.0794
R_s (Ω)	1.39E+04	6.36E+04	1.26E+04
R_{sh} (Ω)	8.62E+04	2.38E+05	9.97E+04

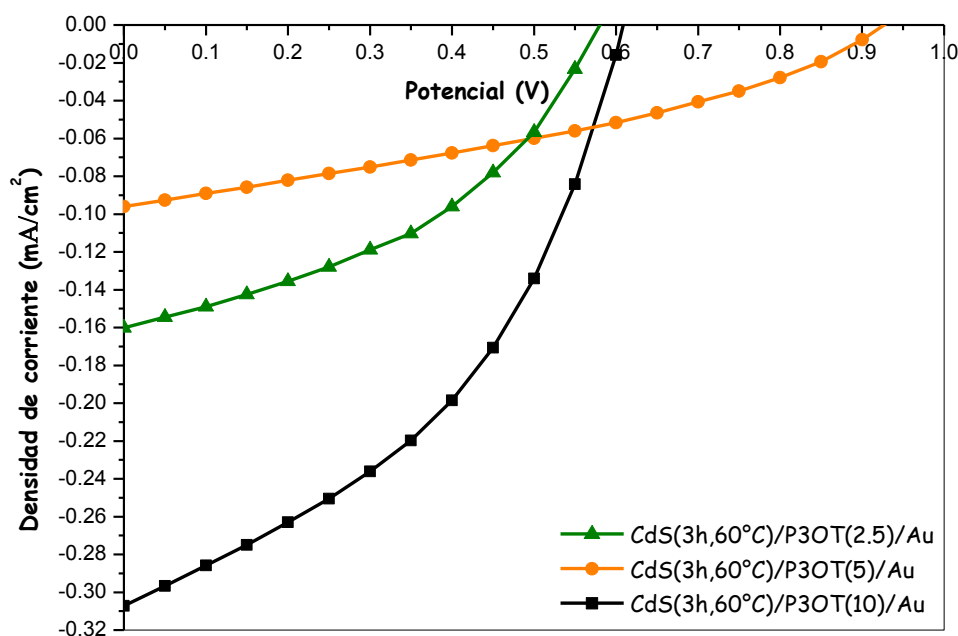


Figura 42. Comportamiento de los dispositivos con una película de CdS depositada por tres horas.

4.3 Influencia de la película semiconductor inorgánica

Como se expuso en el procedimiento experimental las películas de CdS se depositaron a una y dos horas a 80°C y a tres horas a una temperatura de 60°C. Las películas presentaron diferentes propiedades que se deben de puntualizar, ya que el desempeño de las heterouniones elaboradas es diverso. Se puede tomar en cuenta dos puntos importantes del depósito de las películas de CdS. El primero, el efecto del espesor de las películas depositadas a una y dos horas. Segundo, el efecto de la temperatura depositado a 80 y 60°C.

Los espesores de las películas depositadas a 80°C son de 100 y 200 nm para una y dos horas respectivamente. En la sección 3.2 se observó que la película de 100 nm fue la que presentó mayor fotosensibilidad, ver figura 14, mientras que la de 200 nm fue menor que la primera. En ambos casos se exhibió una recombinación lenta de los electrones excitados lo que sugiere la existencia de estados trampa en un grado mayor en el depósito de una hora. Tomando en cuenta estos parámetros se esperaría que los dispositivos elaborados con CdS de un espesor de 200 nm presentaran mayor resistividad, sin embargo la existencia de una mayor cantidad de estados trampa entre la banda de valencia y conducción suscitando una mayor cantidad de efectos de recombinación en la heterounión con P3OT afectando seriamente los parámetros de salida.

Tomando en cuenta las curvas más representativas de los depósitos de una y dos horas a 80 °C se tratará de encontrar una tendencia del efecto de película inorgánica. En esta parte no se tratarán los dispositivos con P3OT(2.5), debido a que no se va a observar el efecto de la película inorgánica semiconductor, se verá el efecto de la no uniformidad de la película de P3OT.

En la tabla 18 y en la figura 43 se muestran los parámetros de salida y sus respectivas curvas para los dispositivos en los que se usó una concentración de P3OT de 5 mg/mL. Las tres curvas del depósito de una hora muestran los valores mayores de J_{sc} casi del doble que el depósito de dos horas, sin embargo en los valores de V_{oc} la situación es completamente diferente. El depósito por dos horas duplicó los valores de J_{sc} , lo que le da mayores valores de FF y η a las curvas de dos horas (tabla 18). Otro punto a destacar es que la resistencia en serie es menor para el caso del depósito de una hora, mientras que el otro casi es el doble del valor mencionado. El valor de la resistencia en paralelo dos veces mayor para el valor de una hora. En general para la concentración P3OT(5) se encontró que las curvas con CdS depositado por dos horas presenta mejor desempeño principalmente a su alto V_{oc} .

Tabla 14. Parámetros de salida de la curva más representativa de las celdas ITO/CdS(X)/P3OT(5)/Au.

Parámetro	1h	2h
V_{oc} (V)	0.316	0.748
J_{sc} (A/cm ²)	2.04E-04	1.31E-04
FF	0.3616	0.4052
η (%)	0.0233	0.0397
R_s (Ω)	1.51E+04	2.92E+04
R_{sh} (Ω)	5.75E+04	2.07E+05

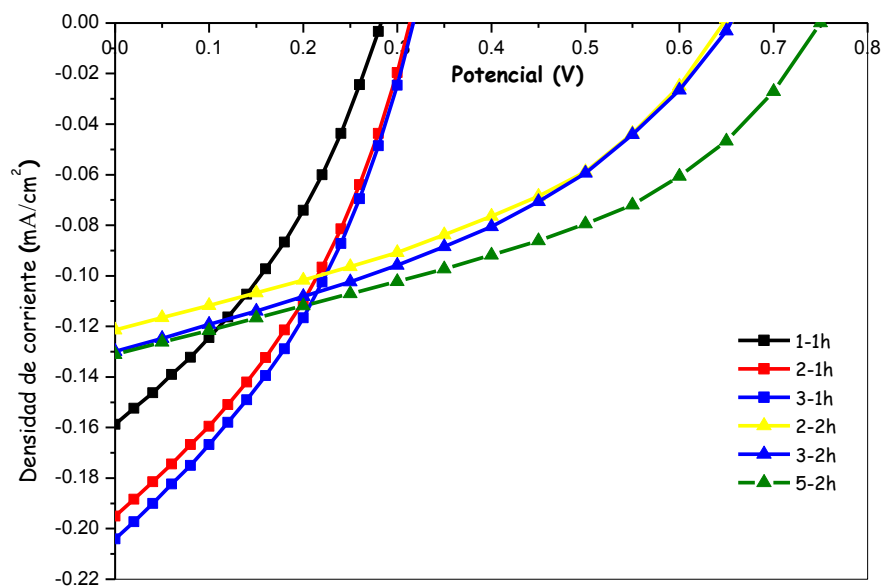


Figura 43. Curvas más representativas donde se utilizó CdS depositado una y dos horas con una concentración de P3OT(5) .

En la tabla 19 y en la Fig. 44 se muestran los parámetros y curvas de los dispositivos en los que se depositó el P3OT con una concentración de 10 mg/mL, la cual tuvo un espesor de 900 nm. En el caso de P3OT(5) la diferencia entre los valores de V_{oc} fue contundente, en los dispositivos con una concentración de P3OT(10) se observó un rango de valores de V_{oc} más compacto, de hecho la mayoría de las curvas presentan valores muy parecidos. Los valores de densidad de corriente varían desde -0.12 a 0.238 mA/cm^2 , siendo este último el doble para algunos casos. Claramente se observan valores superiores para el depósito de dos horas, considerando que no existe un efecto considerable de la película de P3OT, la mejora es debida principalmente al depósito de CdS.

Tabla 15. Parámetros de los dispositivos que usaron una concentración de 10 mg/mL.

Parámetro	1h	2h
V_{oc} (V)	0.75	0.662
J_{sc} (A/cm^2)	1.77E-04	2.38E-04
FF	0.3637	0.3743
η (%)	0.0483	0.059
R_s (Ω)	9.40E+04	2.69E+04
R_{sh} (Ω)	2.30E+05	1.30E+05

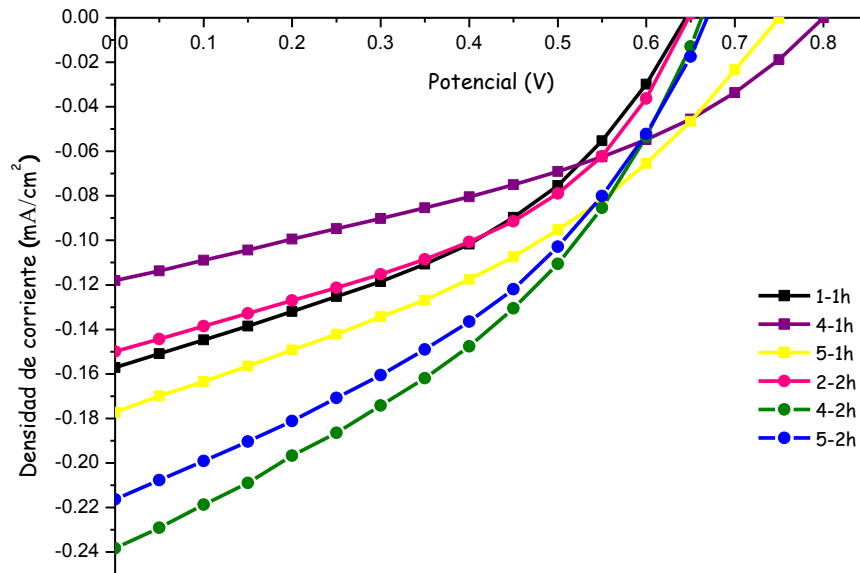


Figura 44. Comportamiento bajo iluminación de las celdas ITO/CdS (X)/P3OT(10)/Au.

Considerando las figuras 44 y 45, un espesor de 200 nm y una concentración de P3OT(10) es la combinación que resultó ser mejor en cuanto al efecto del espesor de la película de poli3-octiltiofeno.

Existen varios puntos a destacar en la temperatura de depósito. El espesor para el depósito de tres horas a 60°C es muy parecido al obtenido a 80°C por una hora, 100 y 90 nm respectivamente, por lo que una menor temperatura apunta a un crecimiento cristalográfico lento y más ordenado. El efecto de la temperatura respecto a fotorrespuesta hace destacar una menor conductividad bajo iluminación en el depósito a 60°C, pero sugiere una menor existencia de estados trampa que el caso de 80°C, ya que se observó en la figura 14 un tiempo de recombinación de los electrones más rápido que el depósito a 80°C. El efecto entre las dos películas depositadas a 80°C ya quedó establecido, el depósito de tres horas a 60°C al presentar un espesor similar al de una hora en 80°C se esperarían comportamientos parecidos. En la figura 39 se observan las dos curvas más representativas de cada uno de los depósitos. Los depósitos con espesores similares presentaron comportamientos completamente diferentes, la densidad de corriente para la película de una hora a 80°C es el doble que el de 60°C, mientras que el V_{oc} se triplica en el de tres horas. De hecho se vio un comportamiento muy parecido entre las películas de dos horas a 80°C y tres horas a 60°C.

Tabla 16. Parámetros de salida de las celdas ITO/CdS (X)/P3OT(5)/Au.

Parámetro	1h	2h	3h
V_{oc} (V)	0.316	0.748	0.924
J_{sc} (A/cm ²)	2.04E-04	1.31E-04	9.60E-05
FF	0.3616	0.4052	0.3494
η (%)	0.0233	0.0397	0.031
R_s (Ω)	1.51E+04	2.92E+04	6.36E+04
R_{sh} (Ω)	5.75E+04	2.07E+05	2.38E+05

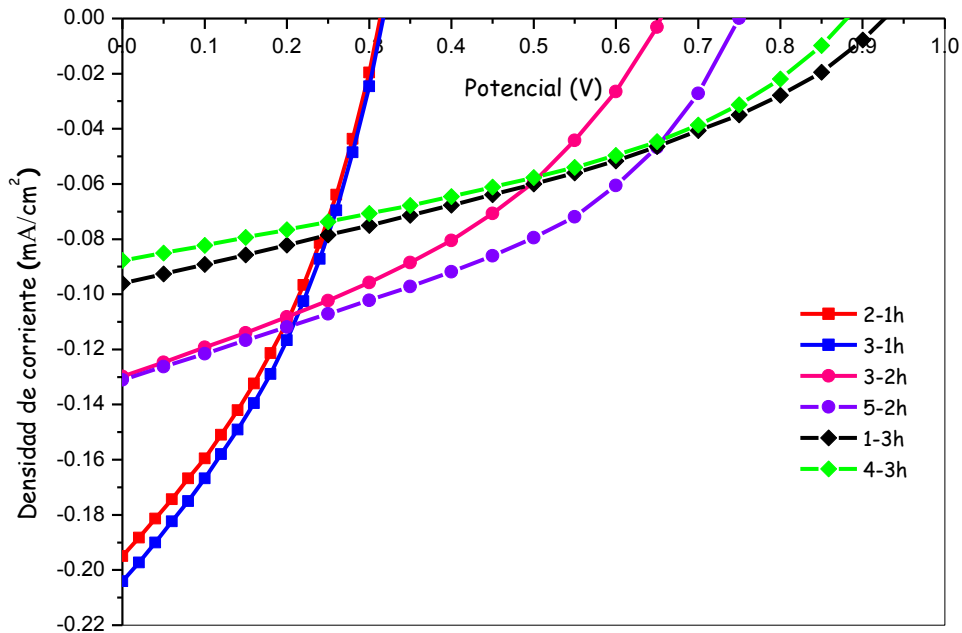


Figura 39. Curvas de las celdas que usaron una concentración de 5 mg/mL.

La combinación de CdS depositado por dos horas y la concentración de P3OT(10) resultó mejor respecto al tiempo del baño químico a 80°C, por lo que se espera que esta concentración presente un desempeño similar. En la tabla 21 se muestran los parámetros para los tres depósitos, donde los valores de V_{oc} para las películas depositadas durante dos horas y la de tres horas a 80 y 60°C, respectivamente, presentan valores similares, siendo el depósito a 60°C el que presentó mayor valor de densidad de corriente y por ende mayores valores de FF y η . En la figura 40 se muestran las curvas de densidad contra corriente para cada uno de los depósitos, en los cuales se observa que existe un efecto del tiempo de depósito, una película de CdS mayor tiempo de crecimiento sería más viable. Pero este no es el caso ya que se debe principalmente a un efecto de la temperatura más

que al tiempo de exposición. Como sucedió en el caso de CdS de 200 nm, la combinación con P3OT(10) con la película depositada por tres horas a 60°C resultó ser la mejor combinación de las dos temperaturas. Además de presentar un valor bajo de resistencia en serie.

Tabla 21. Parámetros de salida de las celdas ITO/CdS (X)/P3OT(10)/Au.

Parámetro	1h	2h	10
V_{oc} (V)	0.75	0.662	0.603
J_{sc} (A/cm ²)	1.77E-04	2.38E-04	3.07E-04
FF	0.3637	0.3743	0.4287
η (%)	0.0483	0.059	0.0794
R_s (Ω)	9.40E+04	2.69E+04	1.26E+04
R_{sh} (Ω)	2.30E+05	1.30E+05	9.97E+04

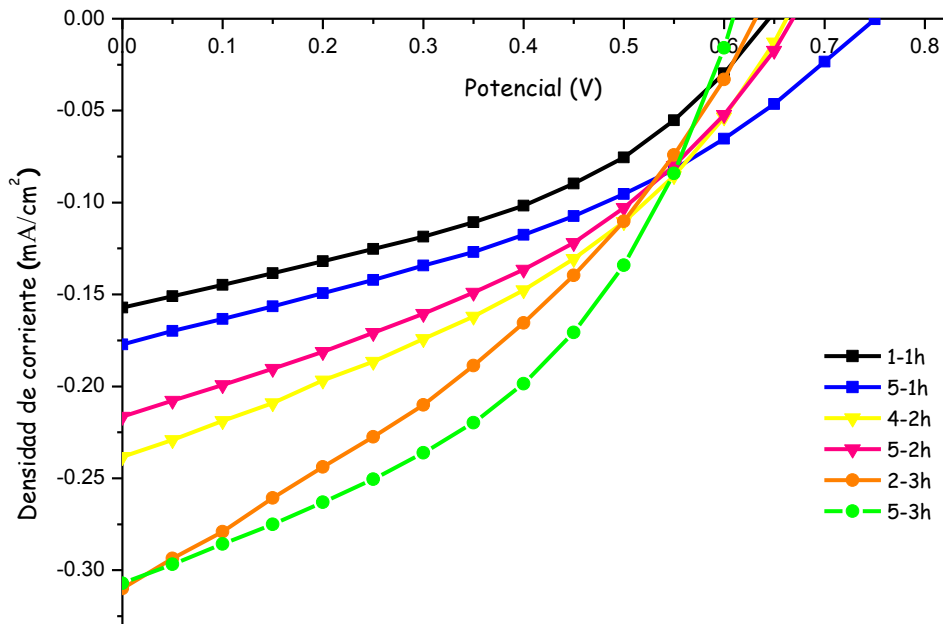


Figura 40. Curvas de las celdas que usaron una concentración de 10 mg/mL.

4.4 Dispositivos con estructura ITO/Bi₂S₃(X)/P3OT(X)/Au

Para la elaboración de estos dispositivos se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.6. El tiempo de depósito del Bi₂S₃ fue de media a tres horas. Se depositó polímero a concentraciones de 2.5, 5 y 10 mg/mL. Se empezó a trabajar con películas de Bi₂S₃ con un tiempo de depósito de una, dos y tres horas, posteriormente se utilizó el de media hora como alternativa ya que no se obtuvieron los resultados esperados con las primeras películas de Bi₂S₃.

ITO/Bi₂S₃ (1h)/P3OT (X)

Esta configuración se sugirió debido a la búsqueda para mejorar las celdas solares híbridas. De hecho se esperaba una respuesta mejor que las celdas que se estudiaron con CdS, sin embargo no sucedió. En la figura 43 se muestran las curvas del comportamiento de celdas con una concentración de 2.5 y 10 mg/mL, para el caso de 5 mg/mL simplemente no funcionó, por lo que no se obtuvo ningún resultado alentador con esa configuración. En general se observó un bajo V_{oc} para los dos casos, obteniendo el mayor valor la concentración de 2.5 mg/mL. Una de las curvas de 10 mg obtuvo el mayor valor de J_{sc} .

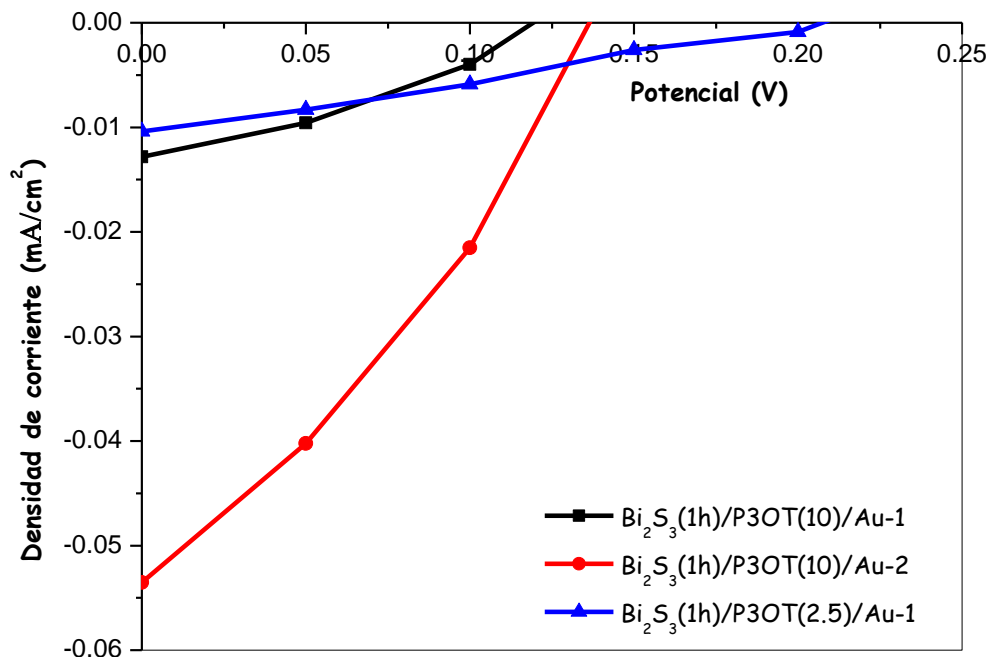


Figura 43. Comportamiento de las celdas con Bi₂S₃ de una hora.

De acuerdo con la tabla 20 el FF es muy parecido para las tres curvas, sin embargo la eficiencia de la curva 2 es un orden mayor a las otras dos. En la sección anterior se obtuvieron las mejores eficiencias para la concentración de 10 mg/mL.

Tabla 17. Parámetros de las celdas de Bi_2S_3 de una hora.

Parámetro	P3OT(10)-1	P3OT(10)-2	P3OT(2.5)
V_{oc} (V)	0.119	0.136	0.207
J_{sc} (A/cm^2)	1.28E-05	5.35E-05	1.04E-05
FF	0.3142	0.2956	0.2728
η (%)	0.00047	0.0021	0.00058

ITO/ Bi_2S_3 (2h)/P3OT (X)

En esta configuración se incrementó al doble el espesor de la película de Bi_2S_3 , lo que nos dio un mejor V_{oc} en las concentraciones de 2.5 y 10 mg/mL, como en el caso anterior para la concentración de 5 mg/mL no se obtuvo ningún resultado significativo. Además no se pudo mejorar la J_{sc} que está en el rango de valores de las curvas que con Bi_2S_3 de una hora, y muy por atrás de la curva que obtuvo el mayor valor de J_{sc} .

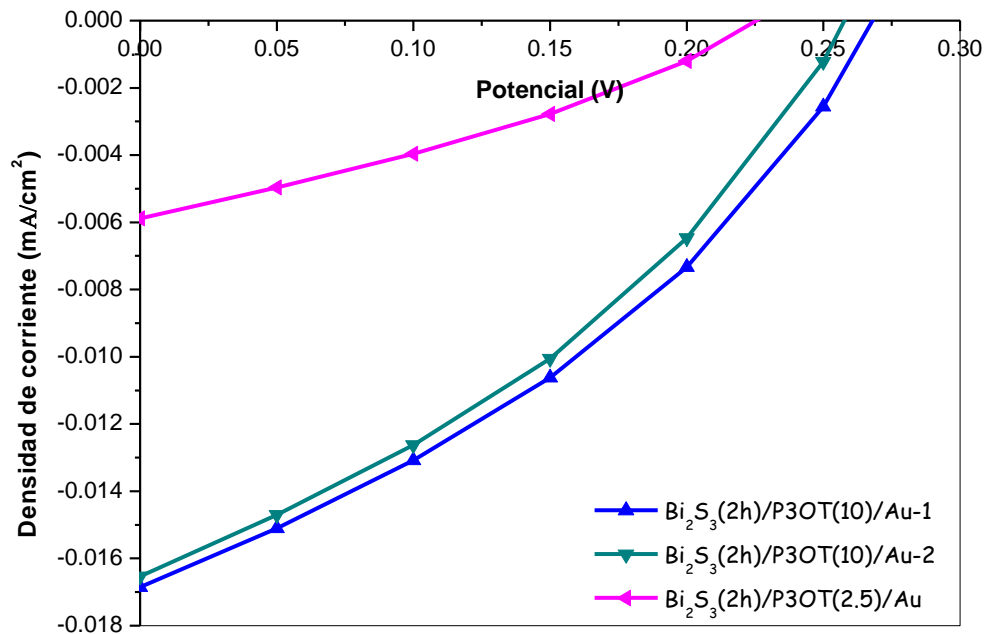


Figura 44. Comportamiento de las celdas con Bi_2S_3 de dos horas.

En la Fig. 44 se puede observar el efecto de la concentración del P3OT, con la mayor concentración se obtuvo los mejores valores de J_{sc} . Los parámetros de las últimas celdas se muestran en la tabla 21, donde se puede ver un alto valor del FF para todos los casos con valores de eficiencia no mejores que el caso anterior. Por lo que en los dos casos de las con Bi_2S_3 y en las que se usó CdS la concentración de 10 mg/mL fue óptima para todos los casos. Aunque con los dispositivos con Bi_2S_3 están muy por detrás de los obtenidos con el CdS.

Tabla 18. Parámetros de las celdas con Bi_2S_3 de dos horas.

Parámetro	P3OT(10)-1	P3OT(10)-2	P3OT(2.5)
V_{oc} (V)	0.2678	0.2577	0.2255
J_{sc} (A/cm ²)	1.69E-05	1.65E-05	5.89E-06
FF	0.353	0.4405	0.3416
η (%)	0.00159	0.0015	0.00041

También se trabajó con dispositivos con la configuración ITO/ Bi_2S_3 (3h)/P3OT (X) que no mostraron una respuesta para ser consideradas y mostrarlas en este trabajo. Como se observó en la sección de rayos X estas películas mostraron un cierto grado de amorfismo, por lo que se decidió el uso de algún tratamiento térmico en las posibilidades de Bi_2S_3 . Se optó por diferentes tratamientos que mejoraron la cristalinidad y la fotosensibilidad de las películas (resultados no mostrados aquí), se hicieron los respectivos dispositivos. Los resultados no mostraron el típico comportamiento esperado, por lo que fue posible que la interface Bi_2S_3 -polímero presentara algún tipo de problema que trajo consigo una alta recombinación. Se puede especular que el tratamiento hizo algunos cambios en la superficie de las películas tratadas.

ITO/ Bi_2S_3 (30 min)/P3OT (10)

Una alternativa al problema mencionado fue utilizar una película con menor espesor de Bi_2S_3 y por lo tanto un menor tiempo de depósito, y una segunda opción es usar doble capa para los dispositivos. La primera opción se realizó un depósito de media hora para la película de Bi_2S_3 , y se optó por una concentración del polímero de 10 mg debido a los resultados que se obtuvieron con las celdas anteriores. En la figura 45 se muestran las curvas obtenidas para esta configuración, donde se puede observar una mejora en el V_{oc} . En las celdas con Bi_2S_3 de una y dos horas se obtuvo un valor no mayor de 0.3 volts para el V_{oc} , en este caso particular el valor casi se duplicó. En cuanto a la J_{sc} no se vio un cambio considerable en comparación con las celdas anteriores de Bi_2S_3 . Sin embargo las curvas muestran cierto grado de resistividad que afectó el FF , que presentó

valores muy parecidos a la celda que usó Bi_2S_3 de una hora, y menores que la película de dos horas. Sin duda la disminución del espesor del Bi_2S_3 mejoró la eficiencia de las celdas (tabla 22).

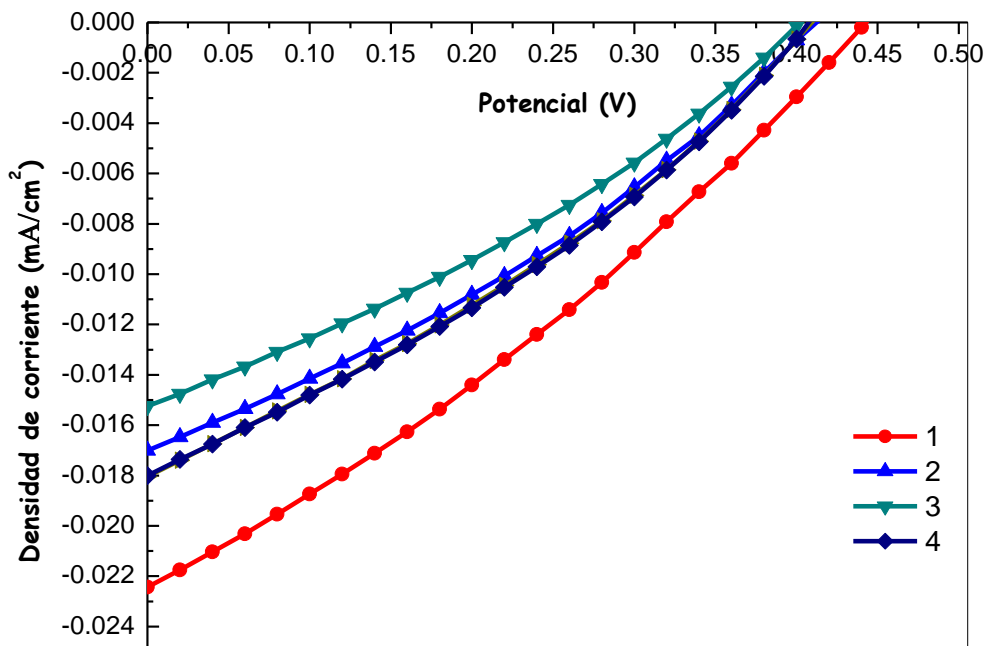


Figura 45. Curvas de las celdas que usaron una película de Bi_2S_3 de media hora.

Tabla 19. Parámetros de las curvas de Bi_2S_3 de media hora.

Parámetro	1	2	3	4
V_{oc} (V)	0.442	0.412	0.401	0.407
J_{sc} (A/cm^2)	2.24E-05	1.70E-05	1.52E-05	1.80E-05
FF	0.3001	0.3174	0.3144	0.3177
η (%)	0.0029	0.0022	0.0019	0.0023

ITO/CdS (1h)/ Bi_2S_3 (X)/P3OT (10 mg)

La segunda opción para mejorar estas celdas fue el uso de una combinación del CdS y Bi_2S_3 , actuando como película ventana la primera y como absorbidora la segunda. Al variar el espesor de la película se observó un efecto en base al tiempo de depósito Bi_2S_3 , como se muestra en la figura 46 las curvas experimentaron un comportamiento irregular, por lo que no se puede concluir una tendencia clara y se obtuvieron diferentes resultados. Se depositó Bi_2S_3 a 20, 30, 40 y 45 minutos, mostrando la primera una buena

combinación con el CdS ya que éstas obtuvieron valores de V_{oc} y J_{sc} considerables en dos muestras con la misma configuración. Una de las cuales obtuvo el mayor valor de $V_{oc}=0.481$, y otra el correspondiente a la J_{sc} . La combinación de CdS con media hora de depósito de Bi_2S_3 presentó uno de los valores más bajos de V_{oc} , mientras que una de las curvas lo hizo para su respectivo valor de J_{sc} y el otro se encontró en el rango promedio. El depósito de 40 minutos mostró una curva parecida al caso de 30 min, y la otra se puede catalogar como la segunda curva con mayores valores de V_{oc} y J_{sc} después de las curvas de 20 minutos. Por último la configuración que utilizó 45 minutos presentó un comportamiento no muy distinto de los otros dispositivos.

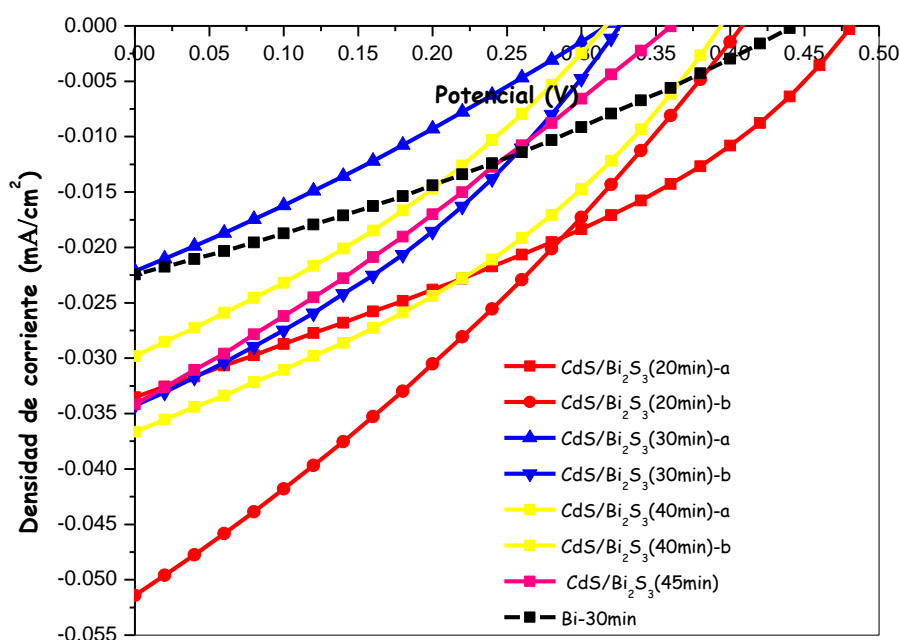


Figura 46. Curvas de los dispositivos con la combinación CdS/ Bi_2S_3 .

Tabla 20. Parámetros de las celdas de doble capa.

Parámetro	20min-a	20min-b	30min-a	30min-b	40min-a	40min-b	45min
V_{oc} (V)	0.481	0.408	0.316	0.325	0.315	0.393	0.36
J_{sc} (A/cm^2)	3.35E-05	5.14E-05	2.21E-05	3.43E-05	2.98E-05	3.66E-05	3.42E-05
FF	0.3416	0.2942	0.2788	0.3336	0.3193	0.3515	0.2784
η (%)	0.0055	0.0061	0.0019	0.0037	0.0029	0.00506	0.0034

Todas las curvas presentaron un alto grado de resistividad que se ve reflejado en el bajo FF (tabla 23), los valores más altos fueron obtenidos por el depósito de Bi_2S_3 a 20 y 40

minutos, siendo estas curvas las que presentaron la mayor eficiencia 0.0055 y 0.0061, incluso tres veces mayor a los datos obtenidos con la configuración ITO/Bi₂S₃(30 min)/P3OT(10 mg). En general la combinación CdS/ Bi₂S₃ mejoró el comportamiento de todos los casos superando aquéllos donde sólo se utilizó Bi₂S₃. Se esperaba que al contar con un ancho de banda mucho menor que el CdS, el Bi₂S₃ presentaría mejores resultados. La combinación de los dos materiales se puede ver desde dos puntos diferentes: el primero, el efecto que tuvo el CdS en los dispositivos de doble capa fue el de mejorar las celdas que se habían hecho con Bi₂S₃, jugando un papel muy importante todas la propiedades del CdS, y la segunda es que el Bi₂S₃ afectó el comportamiento que se había observado en las celdas hechas sólo con CdS.

Conclusiones

Se realizaron dispositivos fotovoltaicos híbridos a base de poli3-octiltiofeno. Se utilizó la técnica de baño químico para el depósito de películas semiconductoras de sulfuro de bismuto y sulfuro de cadmio. El sulfuro de bismuto se depositó a una temperatura de 40 °C por media, una, dos y tres horas. Sulfuro de cadmio se depositó a 80°C durante una y dos horas, y a una temperatura de 60 °C por tres horas. El polímero se depositó mediante goteo a concentraciones de 2.5, 5 y 10 mg por cada mililitro de tolueno.

Se observó un mejor desempeño en las celdas que usaron sulfuro de cadmio que en las de sulfuro de bismuto. Esta superioridad de las películas de sulfuro de cadmio se debe principalmente a la alta fotosensibilidad de la película, y posiblemente a una mejor interacción en la parte interfacial de la película inorgánica con la orgánica. Además las películas mostraron cierto grado de policristalinidad, mientras que las de sulfuro de bismuto mostraron una tendencia hacia el amorfismo. A pesar de que los cálculos hechos mostraron que la brecha de energía de las películas de sulfuro de bismuto fue menor, lo que no garantizó una mejor eficiencia.

En los dispositivos de sulfuro de cadmio se observaron ciertas diferencias a pesar que se trata del mismo material. Las conductividades en iluminación mostraron un valor mayor para la película depositada a dos horas ($4.57E-01 \text{ } (\Omega\text{cm}^{-1})$), de hecho un orden de magnitud mayor que el depósito de tres horas. Pero las películas depositadas a 80°C presentaron mayor tiempo para regresar a su estado inicial después de la exposición a la luz, lo que no pasó con la depositada a 60°C. Se observó una tendencia clara en cuanto a los dispositivos que presentaron los parámetros mayores, el mejor $V_{oc}=0.924$ volts se encontró en el dispositivo ITO/CdS(3h,60°C)/P3OT(5)/Au, el mayor $J_{sc}=3.10E-04 \text{ A/cm}^2$ en ITO/CdS(3h,60°C)/P3OT(10)/Au, el mayor factor de llenado se encontró en el dispositivo ITO/CdS(3h,60°C)/P3OT(2.5)/Au con un valor de 0.4707, y la mejor eficiencia=0.0794% en ITO/CdS(3h,60°C)/P3OT(10)/Au. Por lo que esta configuración fue la de mejor desempeño. Otras configuraciones presentaron valores similares a los mencionados, pero lo que hace la diferencia es el tiempo de depósito y la temperatura de 60°C.

En el caso de las películas de sulfuro de bismuto la película depositada por una hora fue la que presentó mayor valor de conductividad al exponerse a iluminación ($0.000660589 \text{ } (\Omega\text{cm}^{-1})$), este valor es un orden de magnitud mayor que los otros depósitos. En general estos dispositivos presentaron valores de V_{oc} y J_{sc} pequeños, comparados con los valores de los dispositivos de sulfuro de cadmio. El mayor valor de $V_{oc}= 0.2678$ volts se encontró en la configuración ITO/Bi₂S₃(2h)/P3OT(10), en cuanto al mayor $J_{sc}=5.35E-05$

A/cm² el dispositivo ITO/Bi₂S₃(1h)/P3OT(10mg). El mejor factor de llenado fue el del dispositivo ITO/Bi₂S₃(2h)/P3OT(10) y en cuanto la eficiencia se obtuvo un valor de 0.0021% en el dispositivo ITO/Bi₂S₃(1h)/P3OT(10). Una vez que no se obtuvieron los resultados esperados se buscaron alternativas para la mejora de los dispositivos, se hicieron muestras con la configuración ITO/Bi₂S₃(30min)/P3OT(10), en los cuales se mejoró el V_{oc} a valores alrededor de 0.40 volts y la corriente se mantuvo en valores que se observaron en los dispositivos de una y dos horas de depósito.

También se realizaron dispositivos de doble capa con sulfuro de bismuto y sulfuro de cadmio, los cuales presentaron valores mayores de $V_{oc}=0.481$ volts y $J_{sc}=3E-05$ A/cm² superiores a los dispositivos hechos sólo con sulfuro de bismuto.

Las concentraciones de polímero presentaron diferentes características para los dispositivos. En aquellos con una concentración de 2.5 mg/mL presentaron un comportamiento disperso, algunas veces altos valores para el factor de llenado y otras valores del V_{oc} , también se vieron valores mayores para la densidad de corriente. En los que tuvieron en su estructura una concentración de 5 mg/mL se observó que en casi todos los casos los valores de factor de llenados son los mayores de las tres concentraciones, mostrando valores altos y medios del factor de llenado. La concentración de 10 mg/mL presentó los mayores valores de eficiencia, con valores de factor de llenado promedios y en algunos casos altos valores de densidad de corriente. Esta variación en las características de las películas poliméricas se debe a que no es homogénea, siendo unas zonas más densas que otras.

Sugerencias a futuros trabajos

Para obtener mejores resultados y conocer cual es el problema de las celdas solares híbridas aquí elaboradas es necesario la realización de más estudios sobre el efecto de recombinación de cargas en la interface CdS/P3OT, porque eso podría explicar el origen de la diferencia del comportamiento fotovoltaico de diferentes CdS en las celdas con P3OT.

Probar una segunda configuración de dos capas ITO/Bi₂S₃/CdS/P3OT para explorar la posibilidad de que el CdS sea bloqueador de recombinación de cargas en la interface Bi₂S₃/P3OT.

Explorar nuevas formas de depósito de la película de P3OT mediante spin coating para reducir el espesor y por lo tanto reducir la resistencia en serie en las celdas.

Uso de nanopartículas de CdS entre la interface CdS/P3OT para aumentar el área de contacto interfacial y posiblemente se obtengan mejores resultados.

Bibliografía

- [1] www.stanford.edu/group/mcgehee
- [2] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif y N. H. Karam. (2007). 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Applied physics letters* 90, 183516
- [3] Hsiang-Yu Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y.Wu and G. Yang. (2009). Polymeric solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency, *Nature Photonics*, 3
- [4] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nakrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa b, R. Desfeux. (2006). Optical and electrical properties of Bi₂S₃ films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 497, 58 – 64
- [5] K. L. Chopra, S. R. Das. (1983). *Thin Film Solar Cells*. Plenum Press, New York
- [6] D.L. Smith. (1995). *Thin film deposition*, McGraw Hill, 119-220
- [7] Hani Khallaf, Isaiah O. Oladeji, Lee Chow. (2008). Optimization of chemical bath deposited CdS thin films using nitrilotriacetic acid as a complexing agent. *Thin Solid Films* 516 5967–5973
- [8] Bengt Nordén, Eva Krutmeijer. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers*. The royal Swedish academy of science, Information Department Nobel Prize, P.O. Box 50005, SE-104 05 Stockholm, Sweden
- [9] C. López-Mata, M.E. Nicho, Hailin Hu, G. Cadenas-Pliego, E. García-Hernández. (2005). Optical and morphological properties of chemically synthesized poly3-octylthiophene thin films. *Thin solid films* 490 189-195
- [10] C. López-Mata, M.E. Nicho, Hailin Hu, J. Escalante. (2004). Synthesis of derivates of polythiophene and their application in an electrochromic device. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82 105-118
- [11] Harald Hoppe, N. Serdar Sariciftci. (2008). *Polymer Solar Cells*. *Adv. Polym. Sci.* 214: 1–86
- [12] Jean-Michel Nunzi. (2002). *Molecular photonics: Materials, physics and devices*. *C.R. Physique* 3, 523-542

- [13] Harald Hoppe, Niyazi Serdar Sariciftci. (2004) Organic solar cells: an overview. *J.Mater. Res.*, Vol. 19, No. 7, Jul
- [14] H. Neugebauer, N.S. Sariciftci. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. Serap Gunes, *Chem. Rev.*, 107, 1324-1338
- [16] Serap Günes, Niyazi Serdar Sariciftci. (2008). Review Hybrid solar cells. *Inorganica Chimica Acta* 361 581–588
- [17] P.S. Smertenko, V.P. Kostylev, V.V. Kislyuk, A.F. Syngaevsky, S.A. Zynio, O.P. Dimitriev. (2008). Photovoltaic cells based on cadmium sulphide–phthalocyanine heterojunction. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 976– 979
- [18] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, (1993). *Appl. Phys. Lett.* 62 585.
- [19] E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga. (2002). Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Applied physics letter* volume 80 number 17 enero 2002 . *Appl. Phys. Lett.* 80 112
- [20] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos. (2002). Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. *Science* Vol. 295. no. 5564, pp. 2425 - 2427
- [21] K.M. Coakley, Y. Liu, C. Goh, M.D. McGehee. (2005). Ordered organic-inorganic bulk heterojunction photovoltaic cells. *MRS Bull.* 30 37. vol. 30, n^o 1,42
- [22] Yoonmook Kang, Donghwan Kim. (2006). Well-aligned CdS nanorod/conjugated polymer solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 166–174
- [23] Oscar Salinas, C. López-Mata, Hailin Hu, M.E. Nicho. (2006). Analysis of electrical properties in heterojunctions based on poly 3-octylthiophene and cadmium sulfide thin films. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 2421-2428
- [24] Salinas, C. López-Mata, Hailin Hu, M.E. Nicho. (2006). Metal contact properties of poly3-octilthiophene thin films. *Oscar Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 760-769
- [25] Hailin Hu, Sheng-Chin Kung, Li-Mei Yang, M.E. Nicho Solar, Reginald M. Penner. (2008). Photovoltaic devices based on electrochemical-chemical deposited CdS and poly3-octilthiophene thin films. *Solar Energy Material Solar Cells*, doi:10.1016/j.solmat.2008.03.001

- [26] M.C. Arenas, N. Mendoza, Hugo Cortina, Hailin Hu, and M.E.Nicho. (2008) Influence of poly3-octylthiophene (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells.
- [27] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee y A. J. Heeger. (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100% *Nature Photonics* 3, 297 - 302
- [29] J. Nelson, (2003). *The physics of solar cell*, Imperial College Press, London
- [30] Harumi García Moreno. (2007). *Celdas Solares de CdS-PbS por depósito químico*. Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Energía- UNAM, México
- [31] J.I. Pankove. (1971). *Optical processes in semiconductors*, Dover publications Inc, New York,
- [32] R.R. Ahire, N.G. Deshpande, Y.G. Guddage, Ramphal Sharma. (2007). A comparative study of the physical properties of CdS, Bi₂S₃ and composite CdS-Bi₂S₃ thin films for photosensor application. *Sensors and Actuators A* 140 207-214
- [33] S.M. Sze. (1981). *Physics of semiconductor device*, , Jonh Wiley & sons Inc. NY
- [34] Cheryl R. Blanchard. 1996. *Atomic Force Microscope*. 1/Vol. 1, No. 5 *The chemical educator* springer-Verlag New York, Inc
- [35] Phil Russell. (2004) *SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations*, Analytical Instrumentation Facility College of Engineering North Carolina State University AN46, Rev. A1
- [36] M.E. Rincón, J. Campos, R. Suárez. (1999). A comparison or the various thermal treatments of chemically deposited bismuth thin films and the effect on the structural and electrical properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 385-392
- [37] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña,A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos,H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón. (1998). Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 313-344
- [38] Michael Shur. (1990). *Physics of semiconductor devices*. Prentice Hall, New Jersey