



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**SULFURO DE COBRE COMO MEDIADOR DE TRANSPORTE DE CARGA EN  
HETEROUNIONES HÍBRIDAS PARA CELDAS SOLARES**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:  
**IQ PRISCILLA VASTHI QUINTANA RAMÍREZ**

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA  
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD LEÓN, UNAM

COMITÉ TUTOR  
DR. JOSÉ SANTOS CRUZ  
FACULTAD DE QUÍMICA, MATERIALES-UAQ  
DR. VÍCTOR MANUEL CASTAÑO MENESES  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM

MÉXICO, D. F. FEBRERO DE 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

Of. PCEIM/1437/12  
 Asunto: Jurado Examen de Grado

**DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ**  
 DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR.  
**P R E S E N T E**

At'n. Dr. Manuel Enrique Vázquez Valdés

De acuerdo a su solicitud, para presentar su examen de grado de Maestro (a) correspondiente al Programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que defenderá su tesis titulada "**Sulfuro de cobre como mediador de transporte de carga en heterounidades híbridas para celdas solares**", le informo que el Comité Académico en su sesión del 28 de noviembre de 2012, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dra. Hailin Zhao Hu	Centro de Investigación en Energía
Primer Vocal	Dra. Rebeca Castanedo Pérez	CINVESTAV – Qro.
Segundo Vocal	Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena	Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada
Tercer Vocal	Dr. José Santos Cruz	Universidad Autónoma de Querétaro
Secretario	Dra. Miriam Rocío Estévez González	Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

Agradeceré a usted entregar en esta coordinación los votos aprobatorios con la firma de cada jurado, en las formas anexas, y ponerse de acuerdo con su jurado para definir la fecha del examen y hacérmelo saber.

**Se le informa al jurado que cuenta con un plazo de 20 días hábiles para evaluar la tesis y emitir su dictamen**

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

**Atentamente**  
 Cd. Universitaria, D.F., a 5 de diciembre de 2012.  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**



**DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA**  
 COORDINADOR

**JURADO ASIGNADA:**

Presidente: Dra. Haillin Zhao Hu

Primer Vocal: Dra. Rebeca Castanedo Pérez

Segundo Vocal: Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena

Tercer Vocal: Dr. José Santos Cruz

Secretario: Dra. Miriam Rocío Estévez González

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, CFATA-UNAM, ubicado en Juriquilla, Querétaro, México.

*Mejor que el talento es el carácter.*  
*Heinrich Heine*

## Agradecimientos

Agradezco profundamente a la Dra. M. C. Arenas, quien dirigió este trabajo de tesis, por su apoyo incondicional en todo momento, las enseñanzas y la amistad que siempre me brindó.

A los miembros de mi comité tutor, Dr. José Santos Cruz y Dr. Víctor M. Castaño Meneses por sus observaciones y consejos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, y a DGAPA-UNAM por las becas que me otorgaron.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, RR181512-IB101512, “Desarrollo de polímeros semiconductores y nanocristales inorgánicos para obtener compuestos híbridos fotovoltaicos”. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este trabajo de tesis, a través del proyecto SEP-CONACYT CB176450.

Al proyecto P27 CEMIE-Sol (SENER-CONACYT) por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo de tesis.

Agradezco por el apoyo técnico en los análisis y caracterizaciones de los materiales desarrollados en este trabajo:

- ❖ M.C. Alicia del Real (CFATA-UNAM) por los análisis de EDS.
- ❖ Dra. Beatriz Millán (CFATA-UNAM) por los análisis de rayos X.
- ❖ Dra. Dra. Marina Vega González (GEO-UNAM) por los análisis de rayos X.
- ❖ Q. Ma. Lourdes Palma Tirado (INB-UNAM) por la caracterización por TEM.
- ❖ Ing. Elsa Nydia Hernández Ríos (INB-UNAM) por apoyo en el análisis por Microscopía Confocal.
- ❖ Dr. Domingo Rangel Miranda (CFATA-UNAM) por el apoyo en la caracterización eléctrica.
- ❖ MC María Dolores Manrique Juárez por las mediciones en AFM.

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, CFATA-UNAM, lugar donde se realizó este trabajo de tesis, y a todos los colaboradores e investigadores que de alguna manera me apoyaron durante la realización de éste.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados del área de Ingeniería Química en Materiales de la Universidad Autónoma de Querétaro, en especial a la Dra. Sandra Andrea Mayen Hernández por la ayuda técnica que me brindo.

Laboratorio de endocrinología de la reproducción, A-15, Instituto de Neurobiología – UNAM y al Dr. Gabriel Nava por su disponibilidad y apoyo para usar su infraestructura.

Gracias al Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM, campus Temixco y al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, CINVESTAV, Campus Querétaro por el apoyo técnico y préstamo de sus equipos para caracterizaciones eléctricas.

Y al final pero no menos importantes gracias a mis compañeros y grandes amigos quienes siempre estuvieron apoyándome a lo largo de estos años.

## Resumen

Dentro de las celdas solares híbridas, la heterounión basada en poli 3-hexil tiofeno/dióxido de titanio (P3HT/TiO<sub>2</sub>) ha sido ampliamente estudiada. Con el fin de mejorar esta heterounión se usan tintes orgánicos para modificar el borde de absorción neto del TiO<sub>2</sub> hacia el rango visible, mejorando así la eficiencia de conversión y/o modificadores orgánicos de superficie para incrementar el transporte electrónico. Por otro lado, el sulfuro de cobre, un semiconductor no-tóxico, se ha incluido en celdas solares orgánicas en volumen basadas en P3HT, aumentando la densidad de fotocorriente de los dispositivos. En la presente tesis, se sintetizó sulfuro de cobre cristalino y amorfo Cu<sub>x</sub>S (1<x<2); y se incorporó en P3HT para obtener así una heterounión híbrida en volumen, la cual fue depositada sobre una capa de dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, para construir dispositivos fotovoltaicos utilizando ITO (*Indium Tin Oxide*) y Au (oro) como colectores de cargas; ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:Cu<sub>x</sub>S/Au.

El Cu<sub>x</sub>S se sintetizó por vía química en solventes acuoso y orgánico, y se caracterizó eléctrica y morfológicamente. Al Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio acuoso se le dio un tratamiento térmico a 100 °C durante 1 h; por este medio se obtuvo un sulfuro fotosensible, no cristalino y con morfología indefinida de acuerdo a lo observado por rayos X y TEM; el tratamiento térmico no cambio su morfología, ni cristalinidad, pero sí sus propiedades eléctricas y ópticas, disminuyendo su resistividad y aumentando su absorbencia hacia el infrarrojo. En la síntesis en medio orgánico se varió la temperatura de reacción de 220 °C a 260 °C, este incremento provoca un cambio en la morfología, un cambio de fases y un cambio en la relación estequiometría Cu/S. La morfología cambia de nanopartículas (<5 nm a 220 °C), nanobarras (~14 x ~6 nm a 230 °C y 240 °C), nanodiscos (~25 nm a 230 y 240 °C) hasta obtener cristales grandes de aproximadamente 50 nm. En cuanto a las fases y la relación de Cu/S, las nanoestructuras cristalinas cambian de calcocita (Cu<sub>2</sub>S), djurleita (Cu<sub>1.97</sub>S) a digenita (Cu<sub>1.8</sub>S).

Se construyeron las heterouniones P3HT:Cu<sub>x</sub>S, éstas se caracterizaron y se probaron como capa activa en un dispositivo fotovoltaico. La incorporación de las nanoestructuras se corroboró por análisis TEM y AFM. Aunque el Cu<sub>x</sub>S presenta cristalinidad apropiada para aplicaciones solares, las curvas I-V de los dispositivos presentan un efecto rectificador pobre en oscuridad a diferencia del dispositivo de referencia. Se observó fotosensibilidad en los dispositivos, pero el efecto fotovoltaico se pierde, esto podría deberse a una fuga de corriente causada por procesos de recombinación.



## Abstract

Poly(3-hexylthiophene)/Titania (P3HT/TiO<sub>2</sub>) heterojunction has been widely studied in the field of hybrid solar cells. In order to improve this heterojunction, organic dyes are used to shift the neat TiO<sub>2</sub> absorption edge toward the visible range improving the conversion efficiency and/or organic surface modifiers to increase electron transport. On the other hand, copper sulfide, a non-toxic semiconductor, has been included in P3HT based bulk organic solar cells, increasing the photocurrent density of devices. In this thesis amorphous and crystalline copper sulfide, Cu<sub>x</sub>S (1<x<2) was synthesized and added in P3HT forming a bulk hybrid heterojunction, which was deposited on TiO<sub>2</sub> layer in order to built photovoltaic devices by using ITO (Indium Tin Oxide) and Au (gold) for charges collection; ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:Cu<sub>x</sub>S/Au.

Cu<sub>x</sub>S was synthesized by chemical route in aqueous and organic solvents and it was characterized morphologically and electrically. The Cu<sub>x</sub>S product obtained in aqueous solution was thermally treated at 100 °C during 1 h; noncrystalline and photosensible Cu<sub>x</sub>S product with undefined morphology was obtained according X ray and TEM results. The heat treatment did not modify neither its morphology nor its crystallinity unlike optical and electrical properties; electrical resistance was decreased and the optical absorbance was improved in the infrared region. On the other hand, the synthesis in organic solution was made changing the reaction temperature from 220 °C to 260 °C; where the morphology, the crystalline phase and the Cu/S ratio were dependence on the temperature. The morphology was modified from nanoparticles (<5 nm at 220 °C), nanorods (~14 x ~6 nm at 230 °C and 240°C), nanodisks (~25 nm at 230 and 240 °C) until obtain big nanocrystals of about 50 nm. The crystalline phase and the Cu/S ratio of the nanostructures were chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), djurleite (Cu<sub>1.97</sub>S) and digenite (Cu<sub>1.8</sub>S).

P3HT:Cu<sub>x</sub>S bulk heterojunctions were prepared and added in a P3HT:TiO<sub>2</sub> solar cell. The incorporation of the Cu<sub>x</sub>S nanocrystals was checked by TEM and AFM. Cu<sub>x</sub>S presented the appropriate crystallinity to solar cell applications; however, the I-V results of the devices only presented poor rectifier behavior in dark unlike to the solar cell taken as reference. Photosensibility was obtained in the devices, but the photovoltaic effect was missed, it could be due to a leak current caused by the recombination processes.

# Índice General

Agradecimientos.....	I
Resumen.....	III
Abstract.....	IV
Índice General.....	V
Índice de Figuras.....	VIII
Índice de Tablas.....	XI
Introducción.....	1
Justificación.....	4
Hipótesis.....	6
Objetivos.....	7
Capítulo 1. Marco Teórico.....	8
1.1 Sulfuro de Cobre.....	8
1.1.1 Estructuras cristalinas.....	9
1.1.2 Métodos de deposición.....	10
1.2 Celdas Solares Híbridas.....	13
1.2.1 Principio de funcionamiento.....	14
1.2.2 Parámetros Eléctricos.....	16
1.3 Heterounión Híbrida TiO <sub>2</sub> :P3HT.....	17
Capítulo 2. Desarrollo Experimental.....	20
2.1 Síntesis de Sulfuro de Cobre.....	20
2.1.1 Síntesis química en Medio Acuoso.....	21
2.1.2 Síntesis en Medio Orgánico.....	22
2.2 Preparación de Heterouniones en Volumen P3HT:Cu <sub>x</sub> S.....	25
2.3 Construcción de Dispositivos Fotovoltaicos.....	27
2.4 Caracterizaciones.....	30
	V

---

2.4.1	Difracción de Rayos X. ....	30
2.4.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). ....	30
2.4.3	Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS). ....	31
2.4.4	Espectroscopia de Absorción Molecular Ultravioleta-Visible. ....	31
2.4.5	Conductividad Eléctrica por Cuatro Puntas.....	31
2.4.6	Microscopía de Fuerza Atómica ( <i>AtomicForceMicroscopy</i> , AFM).....	32
2.4.7	Fotorespuesta. ....	32
2.4.8	Curvas I-V. ....	33
2.4.9	Microscopía de Barrido de Láser Confocal.....	34
Capítulo 3. Sulfuro de Cobre (Cu <sub>x</sub> S).....		36
3.1	Determinación de estructura cristalina por Difracción de Rayos X .....	37
3.2	Determinación de la Morfología por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	41
3.3	Análisis Elemental por Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS) .....	48
3.4	Propiedades ópticas por Espectroscopia de Absorción Molecular Ultravioleta-Visible .....	49
3.5	Resistencia por Cuadro por Cuatro Puntas .....	56
3.6	Respuesta fotoconductiva .....	57
3.7	Conclusiones Parciales: .....	60
	Sulfuro de Cobre en Medio Acuoso.....	60
	Sulfuro de Cobre en Medio Orgánico. ....	60
Capítulo 4. Heterounión en Volumen P3HT:Cu <sub>x</sub> S.....		61
4.1	Difracción de Rayos X.....	62
4.2	Absorción Molecular Ultravioleta-Visible .....	64
4.3	Resistencia por cuadro. ....	66
4.4	Corte de la Heterounión P3HT:Cu <sub>x</sub> S vista por Microscopía Electrónica de Transmisión. ....	67
4.4	Conclusiones Parciales: .....	70
Capítulo 5. Dispositivos Fotovoltaicos ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:Cu <sub>x</sub> S/Au .....		71

---

5.1 Curvas I-V.....	71
5.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	78
5.3 Microscopia Confocal.....	83
5.4 Conclusiones Parciales: .....	89
Capitulo 6. Conclusiones generales.....	90
Trabajo Futuro .....	91
Productividad Académica Obtenida .....	92
Bibliografía.....	93
Apéndice A. Patrón de difracción de porta-muestras de Aluminio.....	103
Apéndice B. Estructuras cristalinas reportadas de $\text{Cu}_x\text{S}$ .....	104

# Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de niveles de energía de la estructuras propuesta para el desarrollo de un dispositivo fotovoltaico [19].....	5
Figura 2. Fases cristalinas del sulfuro de cobre (a) baja calcocita ( $\gamma$ , monoclinica), (b) alta calcocita ( $\beta$ , hexagonal), (c) calcocita cúbica ( $\alpha$ , cúbica), (d) djurleita, (e) digenita y (f) analita [46].....	10
Figura 3. Diagrama esquemático de una celda solar con heterounión n-p en volumen como capa fotoactiva.....	15
Figura 4. Esquema del diagrama energético de la generación de portadores de carga en una celda solar [65]. .....	15
Figura 5. Curva característica J-V para una celda solar bajo iluminación. ....	16
Figura 6. Esquema de Baño de Depósito Químico.....	22
Figura 7. Esquema de reacción en medio orgánico bajo atmósfera controlada. ....	23
Figura 8. Diagrama experimental de las síntesis de sulfuro de cobre. El producto será descrito como $Cu_xS$ debido a que la relación cobre azufre varía dependiendo de la síntesis. ....	24
Figura 9. Dispositivo fotovoltaico a desarrollar. ....	27
Figura 10. Diagrama del proceso de elaboración del dispositivo.....	29
Figura 11. Patrón de difracción del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso: a) sin tratamiento termico, AA40C y b) con tratamiento térmico, AA40CTT. ....	37
Figura 12. Patrones de difracción del sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a: a) 220 °C, b) 230 °C, c) 240 °C, d) 260 °C. ....	39
Figura 13. Comparación de patrones de difracción del sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a una temperatura de reacción de a) 230 °C y b) 260 °C, con un año de diferencia (patrón de difracción color azul). ....	40
Figura 14. Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso con tratamiento térmico (100nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso con tratamiento térmico (50nm).....	41
Figura 15. Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 220 °C (100nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 220 °C (50nm) .....	42
Figura 16. Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 230 °C (100nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 230 °C (50nm) .....	43
Figura 17. Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 240 °C (100 nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 240 °C (50 nm) .....	44

Figura 18. Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 260 °C (100 nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 260 °C (50 nm) .....	44
Figura 19. Imágenes TEM de sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a: a) 220 °C, b) 230 °C, c) 240 °C y d) 260 °C.....	46
Figura 20. Esquema propuesto del crecimiento de las nanoestructuras de $\text{Cu}_x\text{S}$ . .....	47
Figura 21. Distribución de tamaño de las nanoestructuras de sulfuro de cobre obtenidas a diferentes temperaturas en medio orgánico. ....	48
Figura 22. Espectro EDS representativo de sulfuro de cobre. ....	48
Figura 23. a) Absorbencia, b) transmitancia y reflectancia ópticas del sulfuro de cobre en película delgada de las síntesis en medio acuoso con y sin tratamiento térmico. ....	51
Figura 24. Grafico de Tauc para transiciones permitidas directas ( $(\alpha d h\nu)^2 vs h\nu$ ), línea de color negro, e indirectas ( $(\alpha d h\nu)^{1/2} vs h\nu$ ), línea de color azul para el $\text{Cu}_x\text{S}$ sintetizado en medio acuoso a) con tratamiento térmico y b) sin tratamiento térmico. ....	53
Figura 25. Absorbencia del sulfuro de cobre en película de las síntesis en medio orgánico. ....	54
Figura 26. Grafico de Tauc para transiciones permitidas directas ( $(\alpha d h\nu)^2 vs h\nu$ ), línea de color negro, e indirectas ( $(\alpha d h\nu)^{1/2} vs h\nu$ ), línea de color azul para el $\text{Cu}_x\text{S}$ sintetizado en medio orgánico a: a) 220, b) 230, c) 240 y d) 260 °C. ....	55
Figura 27. Resistencia por cuadro del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico .....	57
Figura 28. Fotorespuesta de sulfuro de cobre en película delgada sintetizado en medio acuoso a) sin tratamiento térmico (AA40C), y b) con tratamiento térmico (AA40CTT). ..	58
Figura 29. Fotorespuesta de sulfuros de cobre en película delgada sintetizado en medio orgánica a: a) 220 °C (OA220C2), b) 230 °C (OA230C1), c) 240 °C (OA240C2) y d) 260 °C (OA260C1). ....	59
Figura 30. Esquemas de las orientaciones del P3HT: (A) de borde,(B) de frente y (C) vertical [110].....	62
Figura 31. Patrones de difracción de las heterouniones P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$ en volumen y la referencia de P3HT sin $\text{Cu}_x\text{S}$ . ....	63
Figura 32. Espectros de absorbencia UV-Vis de las heterouniones en volumen de P3HT con sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso. ....	64
Figura 33. Espectros de absorbencia UV-Vis de las heterouniones en volumen de P3HT con sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico. ....	65
Figura 34. Resistencia por cuadro de las heterouniones P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$ . ....	67
Figura 35. Imágenes TEM de los cortes de la heterouniones: a) P3HT:OA230C1 (200 nm) y b) P3HT:OA230C1 (100 nm); c) P3HT:OA240C1 (200 nm) y d) P3HT:OA240C1 (100 nm) y e) P3HT:OA260C1 (200 nm) y f) P3HT:OA260C1 (100 nm). ....	69

---

Figura 36. Curvas de potencial vs intensidad de corriente: a) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT/Au, b) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:AA40C/Au y c) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:AA40CTT/Au.....	72
Figura 37. Curvas de potencial vs intensidad de corriente: a) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT/Au, b) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA220C2/Au, c) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA230C1/Au, d) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA240C1/Au y e) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA260C1/Au. ....	74
Figura 38. Desfasamiento de los niveles energético propuesto para el sulfuro de cobre. ....	76
Figura 39. Diagrama de niveles energéticos propuestos. ....	77
Figura 40. Imágenes topográficas de AFM en 2 dimensiones (columna izquierda) y 3 dimensiones (columna derecha) de los dispositivos: a) y b) Referencia, c) y d) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:AA40C/Au, y e) y f) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:AA40CTT/Au.....	79
Figura 41. Imágenes topográficas de AFM en 2 dimensiones (columna izquierda) y 3 dimensiones (columna derecha) de los dispositivos: a) y b) Referencia, c) y d) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA220C2/Au, e) y f) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA230C1/Au, g) y h) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA240C1/Au, y i) y j) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA260C1/Au.....	82
Figura 42. Imágenes Confocal de: a) capa de TiO <sub>2</sub> del dispositivo de referencia y b), c) y d) superficie de los dispositivos de referencia, ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA230C1/Au y ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA260C1/Au, respectivamente. ....	84
Figura 43. Imágenes transversales Confocal de los dispositivos: a) Referencia, b) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA230C1 y c) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA260C1. ....	85
Figura 44. Perfil de los dispositivos: a) referencia, b) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA230C1 y c) ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA260C1. ....	87
Figura 45. Esquema propuesto de la incorporación de nanoestructuras de Cu <sub>x</sub> S en P3HT.* .....	88
Figura 46. Patrón de difracción de porta-muestras de Aluminio de Difractómetro Rigaku, MiniFlex, CFATA-UNAM.....	103

## Índice de Tablas

Tabla 1. Reactivos y condiciones de reacción de la síntesis de $\text{Cu}_2\text{S}$ en medio acuoso y orgánico. ....	20
Tabla 2. Condiciones de reacción del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico. ....	25
Tabla 3. Heterouniones en volumen de P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$ realizadas. ....	26
Tabla 4. Dispositivos desarrollados ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$ /Au. ....	29
Tabla 5. Descripción de muestras de sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico. ....	36
Tabla 6. Promedio de porcentaje atómico del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y orgánico. ....	49
Tabla 7. Valores de $E_g$ del $\text{Cu}_x\text{S}$ sintetizados en medio acuoso, obtenidos a partir de las ecuaciones 8 y 9. ....	53
Tabla 8. Valores de $E_g$ del $\text{Cu}_x\text{S}$ sintetizados en medio orgánico a diferentes temperaturas de reacción, obtenidos a partir de la ecuación 9. ....	56
Tabla 9. Dispositivos construidos con la heterounión P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$ . ....	71
Tabla 10. Parámetros Eléctricos del dispositivo ITO/ $\text{TiO}_2$ /P3HT/Au. ....	75
Tabla 11. Rugosidad promedio de los dispositivos construidos. ....	83
Tabla 12. Estructuras Cristalinas y picos de difracción reportados de Sulfuro de Cobre ..	104



## Introducción

El foro mundial de energía ha pronosticado que el petróleo, el carbón y el gas se agotarán en menos de 10 décadas [1]. Los combustibles fósiles representan más del 79 % de la energía primaria consumida en el mundo [2], que en el año 2004 fue de 17,450 TWh y se estima que para el 2030 el mundo consumirá 31,657 TWh [3].

Los problemas con el suministro y uso de la energía están relacionados, no solo con el calentamiento global, sino también con problemas ambientales como la contaminación del aire, la lluvia ácida, el agotamiento de la capa de ozono, la destrucción forestal y la emisión de sustancias radiactivas [4].

En México el sistema de energía está basado en derivados del petróleo y se estima que las reservas conocidas de crudo se agotarán en 9.3 años [5]. Por mencionar algunos hechos; en el 2008 el 90 % de la producción de energía primaria consistió de hidrocarburos, 4.4 % de electricidad, 3.3 % de biomasa y 2.4 % de carbón, sumando un total de 10,522 PJ [6].

El sector eléctrico es el responsable de al menos un tercio de las emisiones del dióxido de carbono del país [7]. Los datos más recientes del reporte “*Atmospheric emissions from electricity plants in North America*” del Comité Ambiental de Norte América en 2002, determinaron que este sector emite 55 % del dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), y entre 27 % y 30 % del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [8], en el que México ocupa el duodécimo lugar de la lista de naciones con altas emisiones de CO<sub>2</sub> [5].

Por otro lado, es de importancia resaltar que más de 3 millones de habitantes viven en lugares de difícil acceso y no tienen energía eléctrica, porque es poco viable, técnica y económicamente, conectarlos a la red de suministro [9]. Por lo que, las energías renovables serían una buena opción para extender el suministro de electricidad en estas áreas.

Por consiguiente, el agotamiento de recursos naturales y la demanda acelerada de energía convencional han forzado a buscar fuentes alternativas. Las fuentes de energía renovables son las derivadas de recursos que son regenerativos y no se agotan con el tiempo [2], entre ellas están la hidráulica, eólica, solar, geotérmica y biomasa, las cuales están siendo cada vez más atractivas por la limitada reserva de combustibles fósiles y los efectos adversos asociados con el uso de éstos.

Cabe notar que las energías renovables además de garantizar la estabilidad de costos, ofrece beneficios sociales, promueven el desarrollo regional mediante la generación de empleo, mejorando la calidad de vida en lugares aislados, reduciendo el impacto ambiental y explotando las oportunidades para el financiamiento para proyectos de energías limpias por organismos internacionales [10].

El Plan de Desarrollo Nacional 2007-2012 establece como principales metas el uso racional y sustentable de recursos naturales y disminuir progresivamente la emisión de gases de efecto invernadero [9]. Por lo que, la energía renovable y la eficiencia energética son los factores clave en el desarrollo sustentable del país. Actualmente, sólo una pequeña fracción de los recursos naturales son usados para generar electricidad y sus contribuciones alcanzan un 14.6 % (12 % hidroeléctrica, 2.5 % geotérmica y 0.1 % eólica) [11]. A pesar del interés nacional en energías renovables, éstas no han tenido un crecimiento significativo comparado con la producción de petróleo.

Entre las energía renovables, la energía solar es la más abundante, inagotable y limpia. La energía que llega del sol a la tierra es cerca de  $1.8 \times 10^{11}$  MW [12], la cual es mucho mayor al consumo energético actual, pero su enorme potencial no ha sido completamente explotado. Tan solo en México, el 75 % del territorio recibe 5 kWh/m<sup>2</sup> por día y se alcanzan hasta 7 kWh/m<sup>2</sup> al día en estados cercanos a las costas del Océano Pacífico [11]. Por lo tanto, nuestro país es beneficiado con este recurso y debemos aprovecharlo a través dispositivos eficientes constituidos de materiales no-tóxicos y de abundancia terrestre [13].

Las celdas solares son prometedoras para abordar lo anterior, debido a que utilizan la energía renovable del sol para generar energía eléctrica de una manera limpia y directa.

En los últimos años una de las nuevas generaciones de celdas solares ha tomado gran interés: las celdas solares híbridas formadas por compuestos orgánicos e inorgánicos, ya que éstas conjuntan las propiedades de ambos materiales. Además de la mínima contaminación que generan, estas celdas tienen bajos costos de producción y permiten flexibilidad en los dispositivos. Hasta ahora, la eficiencia de conversión alcanzada es menor al 10 %, por lo que aun no son viables comercialmente. Esto da pie a realizar mejoras en el diseño del dispositivo.

Por ejemplo; en las celdas orgánicas se han desarrollado heterouniones en volumen para evitar los procesos de recombinación y mejorar el transporte de carga, lo que ha hecho posible alcanzar conversiones fotovoltaicas de hasta 5.2 % [14] [15].

Recientemente, se ha visto que algunos sulfuros, como la pirita (sulfuro de hierro), embebidos en estas heterouniones en volumen orgánicas mejoran el transporte de carga y por lo tanto, la intensidad de corriente se ve favorecida [15]. La función de este tercer componente es mediar el transporte electrónico e incrementar la disociación del excitón, por lo que se incrementa el parámetro de corriente a corto circuito, el cual influye directamente en la eficiencia del dispositivo.

Por otro lado, entre 1960 y 1980 las celdas solares de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{CdS}$  fueron muy estudiadas, pero se abandonaron debido a la difusión del cobre dentro del  $\text{CdS}$  [16]. Cuando el  $\text{CdS}$  fue reemplazado por  $\text{TiO}_2$ , compuesto químicamente más estable, se disminuyó el fenómeno de difusión [17].

Estudios recientes colocan al sulfuro de cobre como el tercer semiconductor inorgánico con alto potencial como material fotogenerador en el mundo con beneficios de costo-producción, sólo por debajo del óxido de hierro y el silicio amorfo [18].

Por lo anterior, en este trabajo se propone trabajar con sulfuro de cobre, como un mediador de transporte de carga en la heterounión híbrida P3HT/ $\text{TiO}_2$ , el cual se espera que actúe como un material que aumente el intervalo absorberencia o la intensidad de corriente en el dispositivo fotovoltaico.

## Justificación

La energía solar es natural e infinita, no atenta contra el medio ambiente, ni contra la salud del hombre, no provoca emisiones de dióxido de carbono, lluvia ácida o efectos radiactivos. Por lo anterior, la investigación y desarrollo tecnológico de la energía solar es esencial para satisfacer la demanda energética actual, además de ser una opción rentable y amigable con el medio ambiente.

La gran radiación del país junto con la flexibilidad y bajo costo de las celdas solares de heterouniones híbridas en volumen, abren un gran campo en la investigación. Por ejemplo; una línea de investigación prometedora es explorar materiales inorgánicos no-tóxicos y de abundancia terrestre como mediadores de transporte de carga con la finalidad de aumentar la eficiencia de conversión del dispositivo.

Por otro lado, las celdas solares híbridas combinan las propiedades únicas de los semiconductores inorgánicos y de los polímeros orgánicos. Además su manufactura es flexible y sus costos de síntesis son bajos en comparación con las celdas orgánicas.

En este trabajo de tesis se propone incorporar sulfuro de cobre en un polímero semiconductor (poli- 3-hexiltiofeno, P3HT) que pudiera aumentar el intervalo de absorbencia o la intensidad de corriente en los dispositivos fotovoltaicos híbridos P3HT/TiO<sub>2</sub>, y a su vez aumentar su eficiencia de conversión, de tal forma que sea competitivo frente a otras configuraciones usadas en celdas solares. Se propone usar al sulfuro de cobre porque es un material abundante, con costos de producción competitivos con otros semiconductores inorgánicos, química y físicamente estable, además de acuerdo a la posición de sus niveles energéticos puede funcionar como material mediador para el transporte de cargas favoreciendo una estructura electrónica en cascada en la heterounión P3HT/TiO<sub>2</sub> (ver Figura 1).

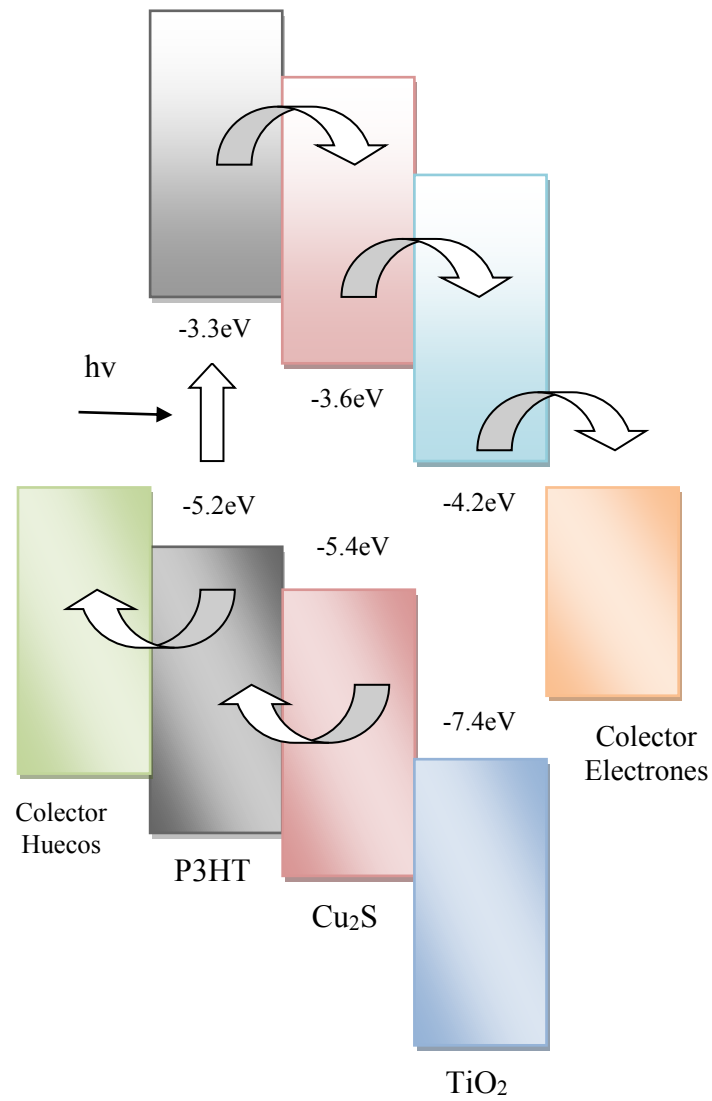


Figura 1. Diagrama de niveles de energía de la estructuras propuesta para el desarrollo de un dispositivo fotovoltaico [19].

## Hipótesis

La incorporación de sulfuro de cobre en el poli-3-hexiltiofeno (P3HT) podría funcionar como mediador de carga en la heterounión híbrida P3HT/TiO<sub>2</sub>, por lo que se mejoraría el transporte de portadores de carga en dicha heterounión.

## Objetivos

### a. Objetivo General:

Estudiar la influencia de un tercer componente como mediador de transporte de carga en las propiedades eléctricas y fotovoltaicas de heterouniones híbridas de P3HT:TiO<sub>2</sub>.

### b. Objetivos Particulares:

- ❖ Sintetizar nanocristales de sulfuro de cobre por el método químico en medio acuoso y medio orgánico, para incorporarlos en P3HT y obtener heterouniones en volumen.
- ❖ Determinar las propiedades físicas y eléctricas del sulfuro de cobre y de las heterouniones en volumen.
- ❖ Construir dispositivos utilizando las heterouniones en volumen.
- ❖ Caracterizar eléctrica y morfológicamente los dispositivos construidos.

# Capítulo 1. Marco Teórico

## 1.1 Sulfuro de Cobre.

El cobre es, considerablemente, el más noble de los metales de la primera serie de transición y se encuentra nativo en varios lugares. Su mena más común es la calcopirita o pirita de cobre. Es un metal blando de color rojizo; es un conductor excelente del calor y de la electricidad y, también, es resistente a la corrosión. Tiene una gran demanda como conductor eléctrico y para las tuberías de agua y de vapor de agua [20].

El sulfuro de cobre,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , es un semiconductor tipo-p [21], debido a la presencia de vacancias, por lo que actúa como un aceptor de electrones; posee un band gap indirecto de 1.21 eV y uno directo de 1.7 eV [22], una transmitancia óptica de alrededor de 60 % en el intervalo visible para 50 nm de espesor [23] y un alto coeficiente de absorción de alrededor de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  (a 750 nm) [24]. Estas propiedades le confieren muchas aplicaciones en el campo del estado sólido, como por ejemplo: en sensores [25], celdas solares [26], revestimientos conductores [27] [28], electrodos [29], sistemas micro-electromecánicos (*MEMS*) e incluso en catálisis [30].

Por más de tres décadas, el principal interés del sulfuro de cobre en celdas solares ha sido en heterouniones de sulfuro de cadmio-sulfuro de cobre,  $\text{CdS}:\text{Cu}_2\text{S}$  [31] [32]. Este semiconductor es un material muy prometedor e interesante en el área de celdas solares debido a sus propiedades optoelectrónicas, conductividad eléctrica y características ideales para la absorción de la energía solar [33] [34]. La interacción entre el azufre y el cobre es de fundamental interés. El sulfuro de cobre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $x=1-2$ ), contiene cobre en estados de oxidación mezclados y, en consecuencia, presenta propiedades químicas interesantes que pueden ser atribuidas a su compleja estructura [35], además de ser un material abundante y no tóxico.



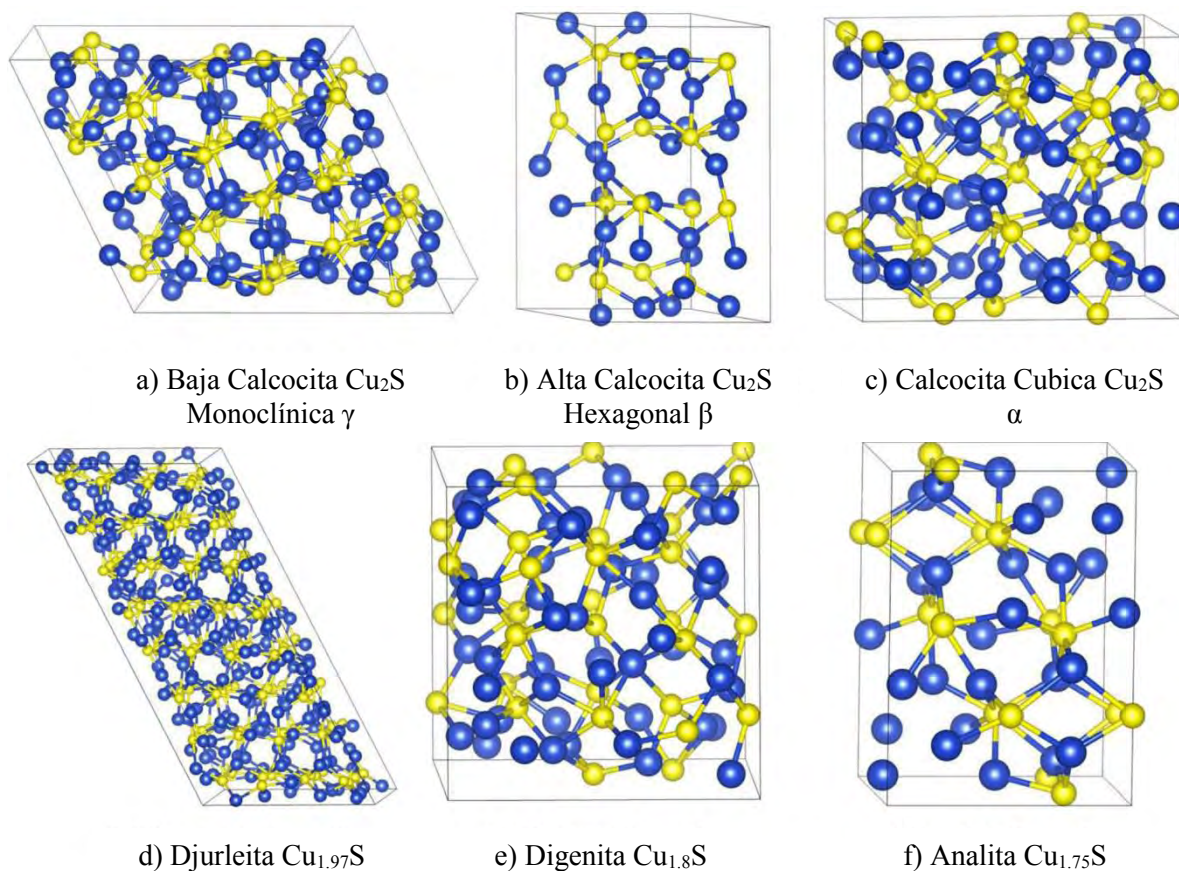
### 1.1.1 Estructuras cristalinas.

La característica distintiva del sulfuro de cobre es su polimorfismo. Puede clasificarse, de acuerdo a la naturaleza del empaquetamiento de los átomos de azufre, en tres grupos generales:

1. Compuestos en que los átomos de azufre se encuentran empacados aproximadamente en forma cúbica como anilita ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ), digenita ( $\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ) y geerita ( $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ ).
2. Compuestos en que los átomos de azufre se encuentran empacados en forma hexagonal, tales como djurleita ( $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ ) y calcocita ( $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ ) (ver Figura 2).
3. Compuestos en que los átomos de azufre se encuentran enlazados en forma covalente y en una disposición hexagonal, tales como covelita ( $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$ ), yarrowita ( $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$ ) y spionkopita ( $\text{Cu}_{1.40}\text{S}$ ) [36].

Experimentalmente se han identificado los siguientes compuestos estables de  $\text{Cu}_x\text{S}$ : calcocita ( $\text{Cu}_{2.00}\text{S}$ ) [37], djurleita ( $\text{Cu}_{1.97}$ ) [38], digenita ( $\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ) [39], analita ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ) [40] y covelita ( $\text{Cu}_{1.00}\text{S}$ ) [41]; todos materiales de conductividad tipo p, atribuido generalmente a las vacancias de cobre en los niveles aceptores; la densidad de estas vacancias en  $\text{Cu}_x\text{S}$  se incrementa a medida de x decrece de 2 a 1 [42].

Según la literatura la proporción más estable del sulfuro de cobre, es la fase cristalina calcocita,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , donde los átomos de azufre se encuentran empacados en forma hexagonal y tiene la característica apropiada de transporte-fotogeneración para una celda solar eficiente [43]. La calcocita se transforma en tres fases a temperatura diferente: fase monoclinica ( $\gamma$ , baja calcocita) a una temperatura inferior a  $104\text{ }^\circ\text{C}$  [44] [45], fase hexagonal ( $\beta$ , alta calcocita) entre  $104$  y  $436\text{ }^\circ\text{C}$  [46] [47], y fase cúbica ( $\alpha$ , calcocita-cúbica) a temperaturas mayores a  $436\text{ }^\circ\text{C}$  [46]. En la Figura 2 se muestran las estructuras cristalinas de estos compuestos.



**Figura 2.** Fases cristalinas del sulfuro de cobre (a) baja calcocita ( $\gamma$ , monoclónica), (b) alta calcocita ( $\beta$ , hexagonal), (c) calcocita cúbica ( $\alpha$ , cúbica), (d) djurleita, (e) digenita y (f) analita [46].

## 1.1.2 Métodos de deposición.

Los métodos de deposición de películas de sulfuro de cobre más usados son: baño de deposición química (CBD) [32], spray pirolisis [48], deposición de capa atómica (ALD) [49] y deposición química de vapor (CVD) [50].

### 1.1.2.1 Baño de Depósito Químico (CBD chemical bath deposition).

Los métodos de deposición química son procesos de bajo costo y la calidad de las películas obtenidas por estos métodos es comparable con las obtenidas por otros métodos físicos de deposición más sofisticados y costosos. Entre los métodos químicos, el baño de depósito químico (CBD, *chemical bath deposition*) ha emergido como el método para depositar metales en películas delgadas [51].

El baño de depósito químico no requiere instrumentación sofisticada, como sistemas de vacío u otros equipos costosos. Tiourea, tioacetamida, tiosulfato y sulfuro de sodio son generalmente usados como precursores de sulfuros. Los precursores metálicos forman complejos iónicos con amoníaco ligante, por ejemplo [52]. La reacción toma lugar entre el precursor disuelto generalmente en solución acuosa a bajas temperaturas.

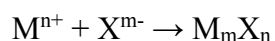
Con estos métodos se pueden depositar una gran variedad de metales, pero los más comunes son películas de sulfuros y selenuros, aunque también se usan para películas de óxidos. Las propiedades de las películas dependen de la concentración de las sales, el tiempo de depósito, el pH y la temperatura del baño, entre otros parámetros.

Un baño químico consiste en una o más sales metálicas, una fuente de calcogenuro (S, Se, Te), y típicamente un agente acomplejante en solución acuosa. La deposición ocurre en cuatro pasos principalmente [53]:

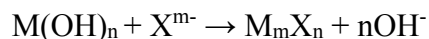
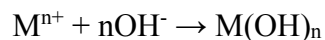
- (1) Equilibrio entre el agente complejo y el agua
- (2) Formación o disociación del ion metálico-agente ligante
- (3) Hidrólisis de la fuente de calcogenuro
- (4) Formación del sólido

Los mecanismos de depósito en esta técnica son:

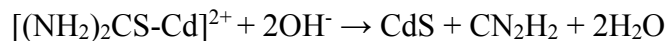
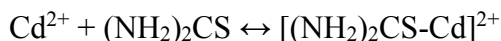
1. Ion-Ion, en donde se unen el ion metálico ( $M^{n+}$ ) con el ion del calcogenuro ( $X^{m-}$ ):



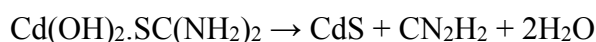
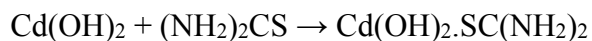
2. Cluster, en donde se forma un hidróxido con el ion metálico seguida de la deposición:



3. Complejo-descomposición ion-ion, se forma un complejo con el ion metálico, que después se rompe por hidrólisis para formar el compuesto deseado. Un ejemplo de este proceso es la obtención de sulfuro de cadmio, CdS:



4. Complejo-descomposición cluster, se forma un complejo con el hidróxido que al descomponerse forma el compuesto deseado:



#### ***1.1.2.2 Rocío Químico Neumático (Spray Pyrolysis).***

Es una técnica usada para producir películas, recubrimientos cerámicos y polvos. A diferencia de otras técnicas de deposición, la pirolisis representa un tratamiento muy sencillo y relativamente rentable (especialmente con respecto a los costos de equipo). Ofrece una técnica extremadamente fácil de preparar películas de cualquier composición, no requiere sustratos de alta calidad o productos químicos. El método ha sido empleado para la deposición de películas densas, películas porosas, y para la producción de polvo. Incluso varias capas de películas pueden ser fácilmente depositadas utilizando esta versátil técnica [54]. En esta técnica se produce una pulverización de la solución sobre un sustrato caliente que va acompañada por una reacción química, ya sea a partir de una solución acuosa, etélica u otra de sales de los elementos del compuesto por obtener y de la mezcla de dicha solución con un gas transportador. Las propiedades de las películas dependen de la distancia boquilla-sustrato, los flujos de gas y solución, la temperatura y el tipo de sustrato [55].

El equipo típico de rocío químico se compone de un atomizador, solución de precursor, un calentador de sustratos, y un controlador de temperatura.

#### ***1.1.2.3 Deposición de Capa Atómica (Atomic Layer Deposition, ALD).***

El sistema de deposición de capas atómicas (ALD) se utiliza para fabricar estructuras de películas delgadas y ultra delgadas, para muchas aplicaciones como dispositivos de película delgada y semiconductores. La deposición de capas atómicas utiliza las reacciones de la superficie autolimitantes y secuenciales para conseguir el control del crecimiento de la película en el régimen de grosor monocapa o submonocapa. La deposición de capas atómicas está recibiendo mucha atención gracias a sus posibles aplicaciones en óxidos de puerta alta-k avanzado, capacitores dieléctricos y barreras de difusión de cobre en avanzados dispositivos electrónicos. También es de interés en cualquier aplicación avanzada que se beneficia del control de la estructura de la película en la escala del nanómetro o subnanómetro [56].

#### ***1.1.2.4 Deposición Química de Vapor (CVD, chemical vapor deposition).***

La deposición química de vapor, CVD es un proceso versátil, adecuado para la fabricación de películas, recubrimientos, polvos, fibras, y componentes monolíticos. Esta tecnología es ahora un factor esencial en la manufactura de semiconductores, componentes electrónicos y recubrimientos, para aplicaciones ópticas, optoelectrónicas y de corrosión. La deposición química de vapor puede definirse como la deposición de un sólido en una superficie calentada, de una reacción química en fase vapor [57].

En este trabajo se utilizará el baño de depósito químico para obtener tanto películas delgadas como nanocristales de sulfuro de cobre en coloide y en polvo, por fácil manejo y pocos requerimientos.

### **1.2 Celdas Solares Híbridas.**

La conversión fotovoltaica es la conversión directa de luz solar en electricidad. El incremento en las eficiencias de los dispositivos fotovoltaicos, sus bajos costos y la mínima contaminación que generan han ampliado sus aplicaciones, actualmente se usan en sistemas de construcción integrados, plantas desalinizadoras, sistemas de bombeo, sistemas de electrificación doméstica, comunicaciones, satélites y vehículos espaciales, plantas de tratamiento de agua, entre otros [58].

Las celdas solares comerciales (celdas solares inorgánicas), están basadas, en su mayoría, en silicio (policristalino, amorfo o monocristalino) y han alcanzado eficiencias hasta de 25 % [59] por su excelente transporte de carga y estabilidad; pero su alto costo de manufactura las vuelven incompetentes con los métodos convencionales de obtención de energía. Por lo anterior se buscan nuevos materiales económicamente rentables o bien, nuevas estructuras, tales como las basadas en materiales orgánicos (celdas solares orgánicas) que en los últimos cinco años han alcanzado eficiencias hasta de 10 % [53].

Una nueva generación de celdas solares basadas en polímeros conductores (politiofenos) y semiconductores nanocristalinos (CdSe, CdS, CuInS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO) [60] son de gran interés por conjuntar las propiedades únicas de ambos materiales, además de su bajo costo y flexibilidad en los dispositivos construidos.

Los materiales orgánicos son baratos, fáciles de procesar y su funcionalidad puede adaptarse por diseño molecular y síntesis química, por otro lado, los semiconductores inorgánicos poseen altos coeficientes de absorción y tamaño “manipulable”; para ajustar el intervalo de absorción espectral.

Los materiales inorgánicos presentan ventajas sobre los orgánicos; son más estables, no presentan la fotodegradación de los semiconductores orgánicos [61] y presentan confinamiento cuántico, debido a las modificaciones del tamaño (los electrones en el material se encuentran restringidos a moverse en una región en el espacio) y forma de las nanopartículas inorgánicas alterando el *band gap* (energía de banda prohibida) y la absorción de las nanopartículas [62].

Este tipo de estructuras/heterouniones pueden ser planas (una capa sobre otra) en las que los portadores de carga (huecos-electrón) deben atravesar el bulto de cada componente para ser colectados en los electrodos metálicos. Sin embargo, pueden existir procesos de recombinación que dependen de movilidad de carga de los portadores y de la energía de disociación del excitón (huecos-electrón), lo cual afecta la eficiencia del dispositivo. Con la finalidad de evitar y mejorar el transporte de carga, se están desarrollando estructuras en volumen. El desarrollo de dispositivos solares basados en heterouniones en volumen de polímeros conjugados donador-aceptor de electrones han hecho posible alcanzar conversiones fotovoltaicas altas, de alrededor de 5 % [15].

### **1.2.1 Principio de funcionamiento.**

La mayoría de las celdas solares en volumen consisten en una capa activa entre dos electrodos (Figura 3). Los dispositivos se construyen sobre un sustrato transparente, vidrio o PET (polietilentereftalato). El ánodo consiste en una capa de un óxido semitransparente, usualmente ITO (*indiumthin oxide*, por sus siglas en inglés), que deja pasar la luz y que funciona como un colector de huecos. Después se deposita un semiconductor (TiO<sub>2</sub>, ZnO y Si) que funciona como una capa transportadora de electrones y bloqueadora del excitón; sella la capa activa al oxígeno y evita que el material del cátodo difunda hacia la capa activa produciendo trampas [63]. La capa fotoactiva contiene a los materiales donador y aceptor de cargas (unión n-p) donde se absorbe la luz. El cátodo funciona como un colector de electrones, usualmente se usa metales como, aluminio u oro y se depositan por evaporación.

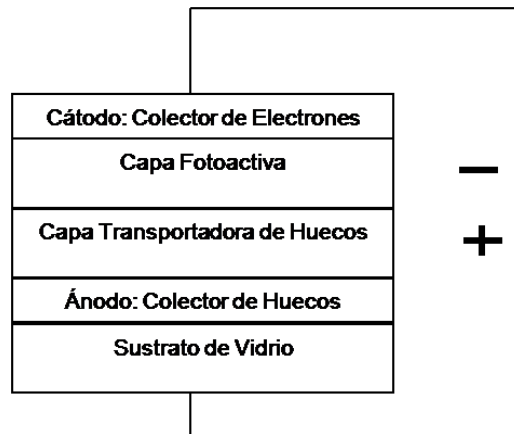


Figura 3. Diagrama esquemático de una celda solar con heterounión n-p en volumen como capa fotoactiva.

El proceso que se lleva a cabo en una celda híbrida fotovoltaica puede dividirse en seis consecutivos pasos(ver Figura 4): 1) absorción de fotones, 2) generación de pares electrón-hueco en el material fotoactivo, 3) difusión del excitón en el material fotoactivo a la interface donador-aceptor, 4) disociación del excitón y separación del transporte de cargas en las fronteras entre los materiales donador y aceptor, 5) transporte de huecos y electrones a los electrodos y, 6)colección de huecos y electrones [64].

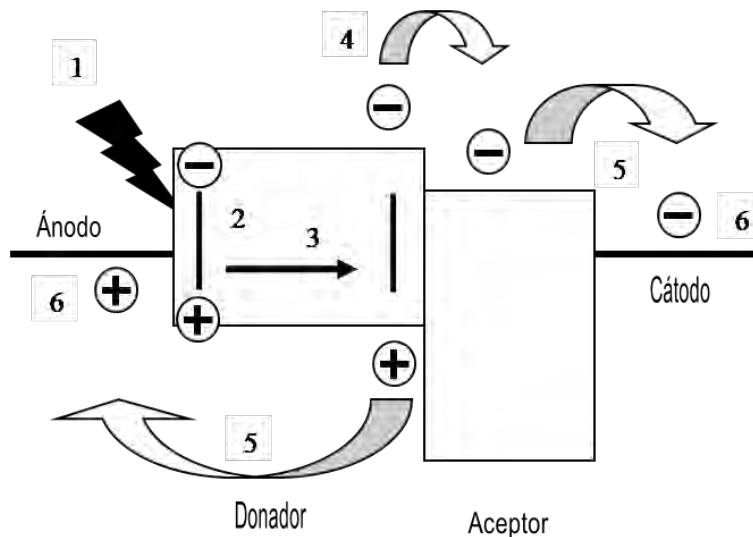


Figura 4. Esquema del diagrama energético de la generación de portadores de carga en una celda solar [65].

### 1.2.2 Parámetros Eléctricos.

Los parámetros eléctricos que caracterizan a una celda solar orgánica o inorgánica se relacionan con los valores obtenidos en la curva característica de densidad de corriente vs. voltaje, bajo iluminación (Figura 5). Cuando hay una fotogeneración de pares electrón-hueco en el material colector de luz, los portadores de carga comienzan a acumularse en los electrodos colectores y se crea una diferencia de potencial. Al incrementarse la resistencia de carga, el potencial de la celda cambia de cero al potencial de circuito abierto,  $V_{oc}$  ( $R_{sh} \rightarrow \infty$ ;  $J=0$ ) y se genera una densidad de corriente a corto circuito ( $J_{sc}$ ), donde  $V=0$ .

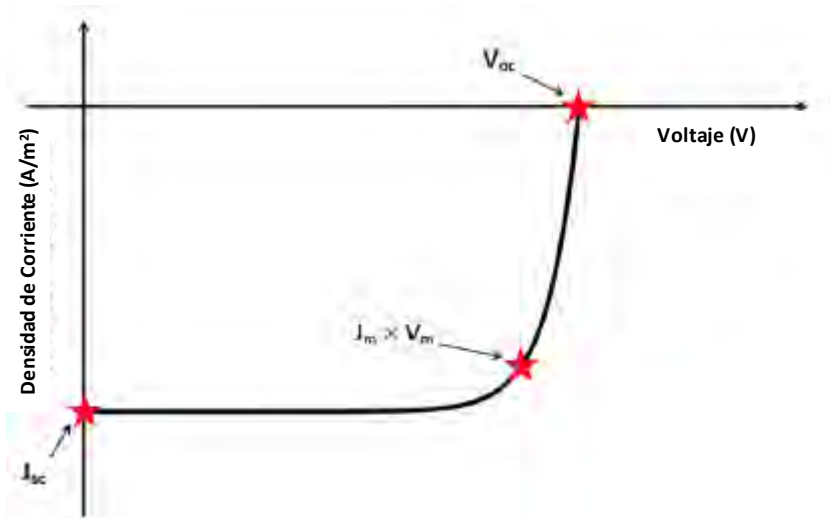


Figura 5. Curva característica J-V para una celda solar bajo iluminación.

La eficiencia de poder de conversión, esta se define como:

$$PEC = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{Ec. (1)}$$

donde  $J_{sc}$  es la densidad de corriente a corto circuito,  $V_{oc}$  es el voltaje de circuito abierto, FF es el factor de llenado y  $P_{in}$  es la potencia incidente de entrada, según el estándar internacional, igual a  $1000 \text{ W/m}^2$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La densidad de corriente a corto circuito,  $J_{sc}$ , es la máxima densidad de fotocorriente del dispositivo en condiciones de corto circuito, ésta es directamente proporcional con la relación de electrones fotogenerados colectados y fotones incidentes a una longitud de onda específica, es decir, con la eficiencia cuántica.



Aunque en celdas híbridas no se entiende por completo el voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$ , se ha relacionado con la diferencia energética entre el nivel HOMO (*highes toccupied molecular orbital*) del material donador y el LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) del material aceptor.

El factor de llenado, FF, es la cuadratura de la curva J-V, se define como:

$$FF = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde  $J_m$  y  $V_m$  son los máximos puntos de densidad de corriente y voltaje.

### 1.3 Heterounión Híbrida $\text{TiO}_2$ :P3HT

Las heterouniones en volumen de polímeros y nanopartículas inorgánicas ofrecen una gran flexibilidad aunque sus eficiencias son en general bajas. Los sistemas completamente orgánicos usan dos tipos de polímeros compuestos a escala nanométrica, uno trabaja como aceptor de electrones y el otro como aceptor de huecos, y son llamadas heterouniones en volumen, BHJ (*bulk heterojunction*) [60]. Las celdas híbridas son una subclase de las BHJ, usan polímeros semiconductores como componentes conductor de huecos, como el poli-3-hexil-tiofeno (P3HT) [64], y nanopartículas de un semiconductor inorgánico como componente conductor de electrones, como el  $\text{TiO}_2$  [62]. La separación de cargas se da en la interfase entre los dos componentes de la celda bajo iluminación, electrones y huecos son colectados en electrodos con funciones de trabajo asimétricos (típicamente ITO con 4.7 eV como colector de huecos; aluminio, Al con 4.3 eV como colector de electrones) [62].

Dentro de los materiales usados en las celdas híbridas, el P3HT como donador de electrones; y  $\text{TiO}_2$ , ZnO o Si tipo n, como aceptores de electrones, son considerados los mejores [66].

El P3HT es el polímero más usado en celdas solares orgánicas debido a su alta movilidad de huecos y fácil procesamiento, posee un *band gap* entre 1.8 y 2 eV que limita su intervalo de absorción alrededor de 650 nm pero presenta buena estabilidad en presencia de humedad y oxígeno [60].

El  $\text{TiO}_2$  es un óxido de gran interés, se utiliza como pigmento, fotocatalizador, material ventana en celdas solares y en los últimos años como material fotocatalítico para purificación de agua [67]. Posee una excelente conductividad eléctrica, alta transparencia [68] [69] [70], buena estabilidad química [71], *band gap* amplio de 3.2 a 3.7 eV [72], y

buen transporte de electrones. En la naturaleza se encuentra presente en tres formas cristalinas; rutilo (tetragonal simple,  $a=b=4.58 \text{ \AA}$ ,  $c=2.953 \text{ \AA}$ ), anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo,  $a=b=3.782 \text{ \AA}$ ,  $c=9.502 \text{ \AA}$ ) y brookita (ortorrómbico,  $a=b=5.436 \text{ \AA}$ ,  $c=5.135 \text{ \AA}$ ). La fase anatasa es la más usada para las aplicaciones descritas anteriormente, porque es estable a temperatura ambiente y presión atmosférica, además tiene una brecha de energía  $\sim 0.2 \text{ eV}$  menor que el rutilo [73], es fotoactivo y se obtiene a menor temperatura a diferencia de la fase brookita.

Entre las celdas híbridas más estudiadas y de mayor interés están las de P3HT ( $E_g$  de 1.8 a 2 eV) con  $\text{TiO}_2$  ( $E_g$  de 3.2 a 3.4 eV), donador y aceptor de electrones, respectivamente. Estudios realizados demuestran que el efecto fotovoltaico en este tipo de celda, se origina debido a la región de agotamiento en la interfase óxido-polímero, la cual es inducida por la presencia de oxígeno [74]. Al-Dmour encontró que el oxígeno del aire juega un papel importante en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , en el que ayuda al desplazamiento de electrones hacia el cátodo. El oxígeno del aire dopa al P3HT permitiendo que exista niveles de impurezas fotogeneradas y por ende, mayores portadores de carga libres. Por lo tanto, la presencia de oxígeno en la heterounión dopa al polímero conjugado, re-establece la barrera de la interfase donador-aceptor y origina la rectificación.

De acuerdo a estudios realizados, para asegurar una efectiva separación del excitón y disociación de carga en heterouniones híbridas de politiofenos, la BC (banda de conducción) del semiconductor inorgánico debería estar alienada 0.4 eV abajo del nivel LUMO del polímero y la BV (banda de valencia) del semiconductor inorgánico 0.4 eV abajo del nivel HOMO del polímero [75] [76]. Para el  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  esta diferencia de niveles es de 1.2 eV (BC-LUMO) y 2.2 eV (BV-HOMO), lo cual rebasa lo establecido. Esto podría ser una limitante para alcanzar altas eficiencias de conversión. Es por eso que aún se siguen trabajando diferentes estrategias para mejorar su rendimiento. A continuación se resumen las más importantes y los logros obtenidos en cada una de ellas:

**a)** El uso de materiales sensibilizadores incrementa el rango de absorción en el visible del  $\text{TiO}_2$ . Los excitones pueden ser separados más eficientemente en electrones y huecos, incrementado la fotocorriente al menos dos veces su valor [77] [78].

**b)** El uso de algunos modificadores de superficie en el  $\text{TiO}_2$  mejoran la eficiencia cuántica (QE) y el factor de llenado (FF) del dispositivo, sin modificar el espectro de absorción UV-Vis [79]. Estas moléculas modificadoras de superficie en la interfase pueden facilitar la separación de carga o evitar la recombinación en la interfase  $\text{TiO}_2:\text{P3HT}$  por lo que actúan como mediadores de carga eléctrica, de acuerdo a la posición de sus niveles energéticos HOMO-LUMO con respecto a los niveles del P3HT.

**c)** Colocar una capa extra de  $\text{TiO}_2$  como capa bloqueadora de huecos y como espaciador óptico, mejoró la resistencia en serie y en paralelo [79] [78] de la heterounión  $\text{TiO}_2$ :P3HT en volumen.

**d)** De los estudios más recientes, se ha visto que la incorporación de un tercer componente inorgánico con  $E_g$  angosto, como mediador de transporte de carga ha mejorado la disociación y separación del excitón, por lo que se facilitan los procesos de separación y transporte de carga después de la foto-excitación, alcanzado hasta un 5 % de eficiencia en la celda [78]. Esta ganancia no radiativa se ha relacionado con la disminución de la propiedad fotoluminiscente (proceso radiativo) del P3HT en otras configuraciones [80] [81]. El sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) es uno de los pocos semiconductores utilizados en esta heterounión, por lo que da pie a seguir trabajando con otros sulfuros no tóxicos con la finalidad de mejorar el rendimiento de la celda  $\text{TiO}_2$ :P3HT, sin afectar el medio ambiente.

## Capítulo 2. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen las síntesis de sulfuro de cobre, la preparación de las heterouniones en volumen P3HT:Cu<sub>x</sub>S, la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:CU<sub>x</sub>S/Au y las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto.

### 2.1 Síntesis de Sulfuro de Cobre

El sulfuro de cobre se obtuvo mediante una síntesis química utilizando medio acuoso y a través de un proceso coloidal “one-pot” en medio orgánico. En la tabla 1 se presentan los reactivos y condiciones de cada una de las síntesis.

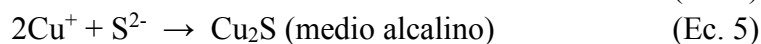
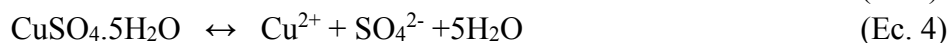
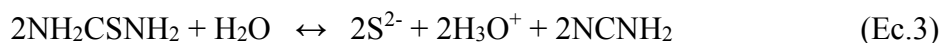
Tabla 1. Reactivos y condiciones de reacción de la síntesis de Cu<sub>2</sub>S en medio acuoso y orgánico.

Reactivos y Condiciones	Síntesis	
	Medio Acuoso	Medio Orgánico
Precursor de Cobre	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (J.T. Baker, 99.3 %)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CuO <sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 97 %)
Precursor de Azufre	H <sub>2</sub> NCSNH <sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %)	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> S (Sigma-Aldrich, 99 %)
Ligante	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> (J.T. Baker, 99.8 %)	OP(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, ≥ 98 %)
Solvente	H <sub>2</sub> O Desionizada	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> (Sigma-Aldrich, 90 %)
Atmósfera	Aire	Argón
Temperatura de reacción	40 °C	220, 230, 240, 260 °C
Tiempo de Reacción	100 min	120 min
Tratamiento Térmico	Con y sin tratamiento a 100 °C, 1 h	----

### 2.1.1 Síntesis química en Medio Acuoso

El sulfuro de cobre se obtuvo en película delgada y en forma de precipitado. Para la obtención de las películas delgadas de sulfuro de cobre en una proporción 2:1 de Cu:S se utilizó un baño de depósito químico sobre sustratos de vidrio Corning, previamente lavados. La deposición de películas de sulfuro de cobre se basa en la liberación lenta de iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  en solución que luego se condensa en los sustratos de vidrio. La formación de la película tiene lugar cuando el producto iónico supera el producto de solubilidad y esto da como resultado la formación de una película sobre el sustrato y un precipitado en la solución.

El mecanismo de reacción que se lleva a cabo es el siguiente, con la temperatura como catalizador, la tiourea se hidroliza liberando iones de azufre (Ec. 3); en solución el sulfuro de cobre pentahidratado libera iones de cobre (Ec. 4), que en medio alcalino se reducen de Cu (II) a Cu (I); la TEA (trietanolamina) actúa como un ligante, y al unirse los iones forman el sulfuro de cobre (Ec. 5).



La síntesis química del sulfuro de cobre consistió del siguiente procedimiento: en un reactor de tres salidas (Figura 6) se le adicionaron 440 mL de agua desionizada y fue colocado en una parrilla de calentamiento a 40 °C con la finalidad de llevar a cabo la reacción química a una temperatura y agitación constantes. Posteriormente se agregaron 1.3389 g de sulfato de cobre II pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) disueltos en 20 mL de agua desionizada; 0.4354 g de acetato de sodio ( $\text{NaCOOCH}_3$ , J. T. Baker 99.5 %) disueltos en 14.5 mL de agua desionizada y 5.18 mL de TEA ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) disuelta en 20 mL de agua desionizada. También se disolvieron 0.2 g de tiourea ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ) en 31 mL de agua desionizada y se agregó al reactor en tres alícuotas cada 25 min, después de la tercera alícuota se dejó reaccionar 25 min más.

La limpieza de los sustratos consistió de un lavado con jabón común y fueron enjuagados con agua destilada. Después se sumergieron en una mezcla crómica durante 24 h; se enjuagaron con agua destilada; se hirvieron 3 h en una solución 3:1 en volumen de ácido nítrico:agua y finalmente, se enjuagaron con agua destilada. Estos sustratos se colocaron verticalmente dentro del reactor al iniciar el procedimiento descrito en el párrafo anterior.

Una vez realizado el depósito de sulfuro de cobre sobre los sustratos, éstos fueron enjuagados con agua desionizada y se les retiró el exceso de agua y desulfuro de cobre en polvo de la superficie de la película con un flujo de gas nitrógeno.

Para obtener el producto en polvo se decantó el precipitado en solución y se lavó por centrifugación cuatro veces con agua desionizada.

Posteriormente se les dio el tratamiento térmico a ambos productos: las películas se sometieron a 100 °C durante 1 h en un horno (Vacuum Oven, MTI Corporation) y al precipitado en polvo se le retiró el exceso de solvente en un horno durante 24 h a 100 °C.

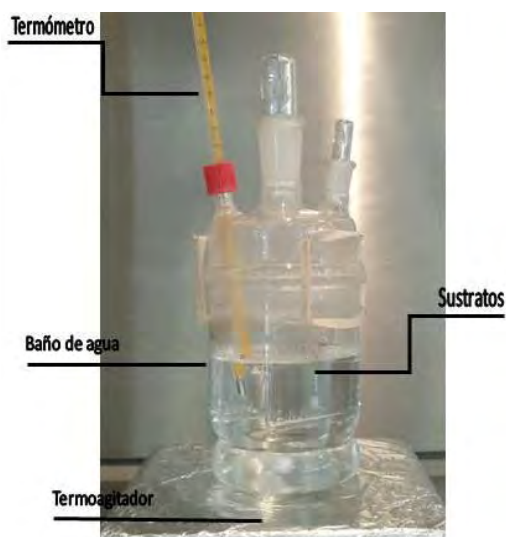


Figura 6. Esquema de Baño de Depósito Químico.

### 2.1.2 Síntesis en Medio Orgánico

La síntesis en medio orgánico se llevó a cabo mediante un proceso coloidal “one-pot” que consiste en la formación de un tiolato de cobre que al descomponerse a altas temperaturas, promueve la nucleación y crecimiento de nanocristales de sulfuro de cobre [82].

El mecanismo de reacción se muestra a continuación; bajo atmósfera inerte para evitar la oxidación del cobre, se forma un intermediario con el grupo tiol que se rompe a altas temperaturas, liberando iones de cobre que se unen al azufre; la termólisis promueve la formación del sulfuro de cobre rompiendo el intermediario (Ec. 6).



En un matraz de 3 salidas utilizado como reactor (Figura 7), se mezclaron 0.0488 g de acetato cuproso ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{CuO}_2$ ), 1 g de óxido tri-n-octilfosfano ( $\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ ) y 30 mL de 1-octadeceno ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ). El sistema se desgasificó con un flujo de gas Argón durante 30 minutos. La solución se dejó calentar hasta  $160\text{ }^\circ\text{C}$  y, bajo agitación vigorosa, se inyectó rápidamente 1 mL de 1-dodecanotiol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$ ). La solución se dejó calentar hasta alcanzar una temperatura de  $220\text{ }^\circ\text{C}$  y se dejó reaccionar durante 120 min. La reacción también se llevó a cabo a  $230$ ,  $240$  y  $260\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente el producto de sulfuro de cobre color café se lavó varias veces con diclorobenceno ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , Sigma-Aldrich 99 %) para su posterior caracterización.

El proceso de lavado del producto en coloide consistió en precipitar el producto mediante centrifugación utilizando un equipo *Avanti Centrifuge J-30I Beckman Coulter* a 20000 rpm durante 20 min. El producto fue redispersado en 8 mL de diclorobenceno ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , Sigma-Aldrich 99 %) y se centrifugó durante 20 min, al menos en tres ocasiones.

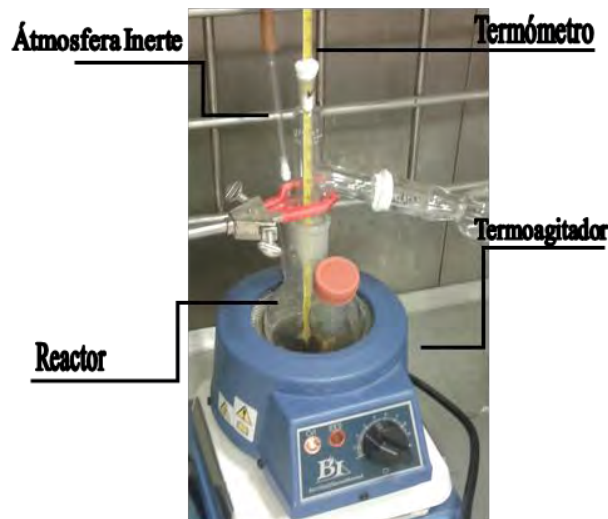
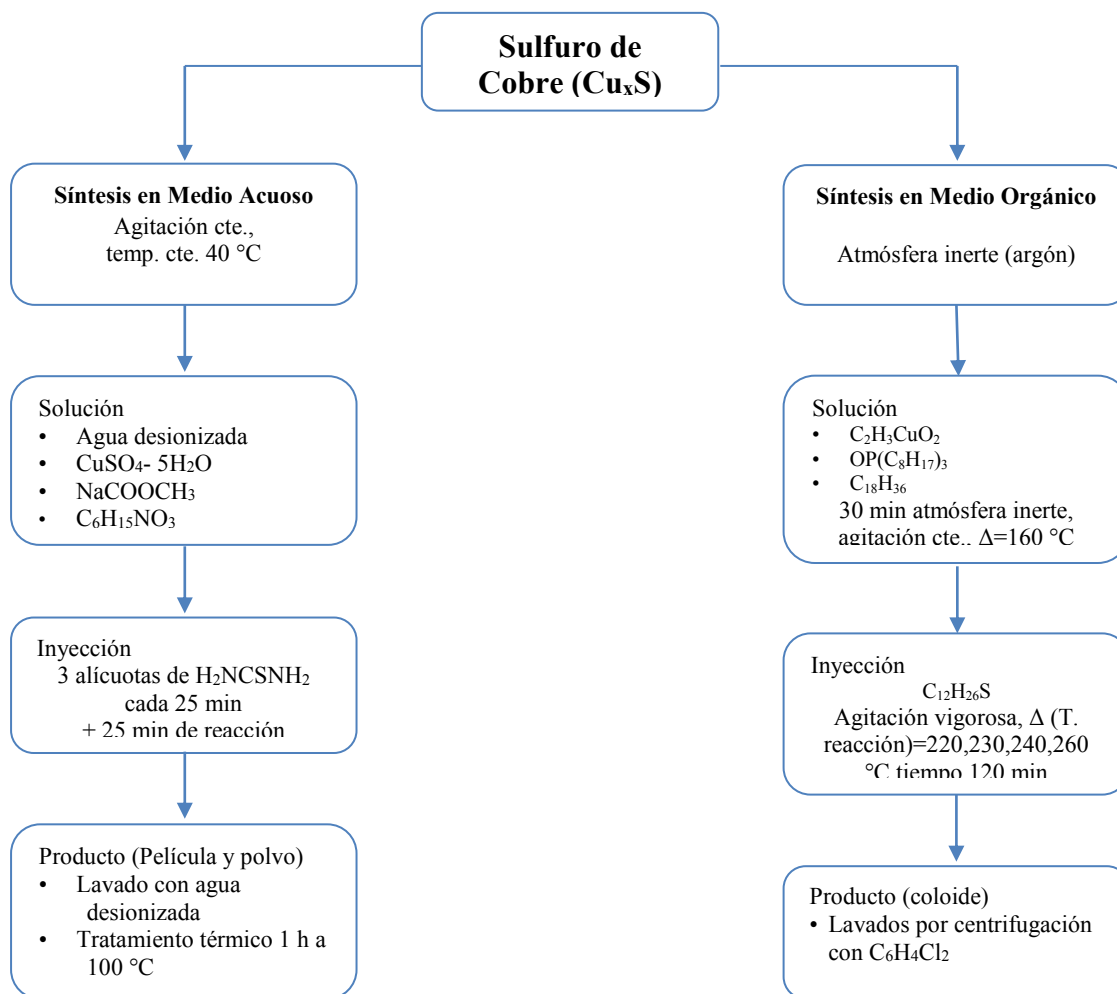


Figura 7. Esquema de reacción en medio orgánico bajo atmósfera controlada.



**Figura 8. Diagrama experimental de las síntesis de sulfuro de cobre. El producto será descrito como  $Cu_xS$  debido a que la relación cobre azufre varía dependiendo de la síntesis.**



En la tabla 2 se presentan las síntesis de  $Cu_xS$  que se realizaron en medio acuoso y medio orgánico y las condiciones a las cuales se llevaron a cabo. La simbología usada en esta tabla para describir a los sulfuros se usará a lo largo del desarrollo de este trabajo. La primera letra de la descripción indica el medio de síntesis, A=acuoso y O=orgánico; la segunda letra indica la atmósfera usada, para el caso de la síntesis en medio acuoso A=aire, para la síntesis en medio orgánico A=argón; los dígitos siguientes indican la temperatura de reacción, por ejemplo, 40C o 220C, nos dice que la reacción se llevo a cabo a 40 °C o 220 °C, respectivamente. Para el caso específico del  $Cu_xS$  sintetizado en medio acuoso al que se le dio el tratamiento térmico se le adicionó la terminación TT, para indicar el Tratamiento Térmico a 100 °C durante 1 h. A los sulfuros sintetizados en medio orgánico se les adicionó un último dígito que indica el número de reacción que se realizaron a esa temperatura.

**Tabla 2. Condiciones de reacción del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico.**

Síntesis en Medio	Descripción de Muestra	Condiciones	Características del Producto, $Cu_xS$
<b>Acuoso</b> <i>Tiempo de reacción: 100 min</i>	AA40C	Aire, 40 °C	Precipitado café claro
	AA40CTT	Aire, 40 °C, Tratamiento Térmico a 100 °C, 1h	Precipitado café oscuro
<b>Orgánico</b> <i>Tiempo de reacción: 120min</i>	OA220C1	Argón, 220 °C	Coloide café oscuro
	OA220C2	Argón, 220 °C	Coloide café oscuro
	OA230C1	Argón, 230 °C	Coloide café oscuro
	OA240C1	Argón, 240 °C	Coloide café oscuro
	OA240C2	Argón, 240 °C	Coloide café oscuro
	OA260C1	Argón, 250 °C	Coloide café oscuro

## 2.2 Preparación de Heterouniones en Volumen P3HT: $Cu_xS$

El poli-3-hexiltiofeno, P3HT, es el polímero más usado en celdas solares orgánicas debido a su alta movilidad de huecos y fácil procesamiento, posee un *band gap* de alrededor de 2 eV que limita su intervalo de absorción alrededor de 650 nm, pero presenta buena estabilidad en presencia de humedad y oxígeno [60].

Las heteouniones en volumen se prepararon utilizando P3HT con sulfuro de cobre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico. El P3HT (1.25 mg) fue disuelto en 0.5 mL de diclorobenceno durante 40 min bajo acción ultrasónica (Ultrasonido *Branson* 2510, 100 W, 42 kHz $\pm$ 6 %). La cantidad utilizada de polímero fue tomada de trabajos previos ya que esta cantidad resulta adecuada para obtener películas homogéneas con espesores menores a 700 nm [83], encontrándose un aumento considerable de la fotocorriente en dispositivos basados en politiofenos; por lo tanto también se esperaría que esta concentración fuera la óptima para incrementar la fotocorriente de los dispositivos basados en P3HT que se construirán en este proyecto.

Una vez disuelto el polímero, se agregaron 0.55 mg de sulfuro de cobre y se dejó dispersar en el polímero durante 40 min, también bajo acción de ultrasonido para obtener una mezcla lo más homogénea posible con una relación 2:1 de polímero: $\text{Cu}_x\text{S}$ . La cantidad de sulfuro de cobre es la óptima utilizada en celdas orgánicas [19].

Con la disolución P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$  se prepararon películas por drop-casting sobre sustratos de vidrio Corning limpios de 2.5x2.5 cm<sup>2</sup>. Los sustratos de vidrio se colocaron en una parrilla de calentamiento y posteriormente, se goteó 0.5 mL de la mezcla homogénea; se taparon con una caja petri y se dejaron secar a 40 °C por 24 h para formar la película homogénea. A las películas obtenidas se les dio un tratamiento térmico a 130 °C durante 1 h para evaporar el residuo de solvente. En la Tabla 3 se muestran las heterouniones que se realizaron por duplicado.

**Tabla 3. Heterouniones en volumen de P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$  realizadas.**

<b>Sulfuro de Cobre (<math>\text{Cu}_x\text{S}</math>)</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Diclorobenceno (mL)</b>	<b>Cantidad de <math>\text{Cu}_x\text{S}</math> (mg)</b>	<b>P3HT (mg)</b>
AA40C	Aire, 40 °C	0.5	0.55	1.25
AA40CTT	Aire, 40 °C, Tratamiento Térmico a 100 °C, 1 h	0.5	0.55	1.25
OA220C1	Argón, 220 °C	0.5	0.55	1.25
OA220C2	Argón, 220 °C	0.5	0.55	1.25
OA230C1	Argón, 230 °C	0.5	0.55	1.25
OA240C1	Argón, 240 °C	0.5	0.55	1.25
OA240C2	Argón, 240 °C	0.5	0.55	1.25
OA260C1	Argón, 260 °C	0.5	0.55	1.25

### 2.3 Construcción de Dispositivos Fotovoltaicos

El dispositivo que se propone en este trabajo (Figura 9) se construyó sobre un sustrato de vidrio recubierto de una capa nanométrica de ITO, seguido de dos capas de  $\text{TiO}_2$  depositada por *spin-coating* [84]. Sobre ésta se goteó la heterounión en volumen P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$ , que formará la capa fotoactiva y finalmente se evaporaron electrodos de oro sobre la superficie.

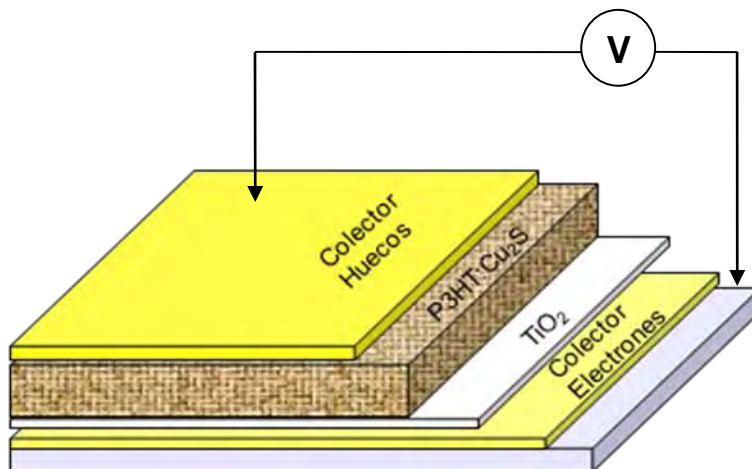


Figura 9. Dispositivo fotovoltaico a desarrollar.

El  $\text{TiO}_2$  utilizado se sintetizó mediante un proceso sol-gel inducido por ultrasonido y un tratamiento hidrotérmal [84] [85]. Para esto se prepararon dos soluciones, la primera con 0.88 mL de agua destilada, 0.09 mL de ácido nítrico (Sigma-Aldrich, 70%) y 2.4 mL de alcohol isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , J. T. Baker 99.97 %); la segunda con 4 mL de isopropóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ , Sigma-Aldrich 97 %) y 1.3 mL de alcohol isopropílico. Se agregó la segunda solución a la primera en el baño de ultrasonido (Ultrasonido *Branson* 2510, 100 W,  $42\text{kHz} \pm 6\%$ ), y se deja ahí durante 1 h, alcanzando una temperatura de  $37\text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtiene un gel de color blanco que se lava por centrifugación tres veces con 10 mL de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Vectec 99.8 %) y se le da un tratamiento hidrotérmal a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h, en un frasco de teflón cerrado herméticamente con agua desionizada.

El proceso de fabricación de los dispositivos fotovoltaicos fue el siguiente:

1. Sustratos de  $1.5 \times 2.5\text{ cm}^2$  de ITO ( $10\text{-}15\ \Omega$ , espesor 100 nm, Delta Technologies, LTD), fueron utilizados como contacto frontal donde se hará incidir la luz. Éstos se lavaron con jabón *Extrany* se sonicaron durante 10 min; primero en Acetona (J. T. Baker, 99.7 %), después en Alcohol Isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , J.T. Baker 99.97 %) y por último; en Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Vetec 99.8 %) para remover contaminantes orgánicos y partículas de la superficie [86]. Los sustratos secos se expusieron a radiación ultra-violeta (Philips HPR 125 W HG,

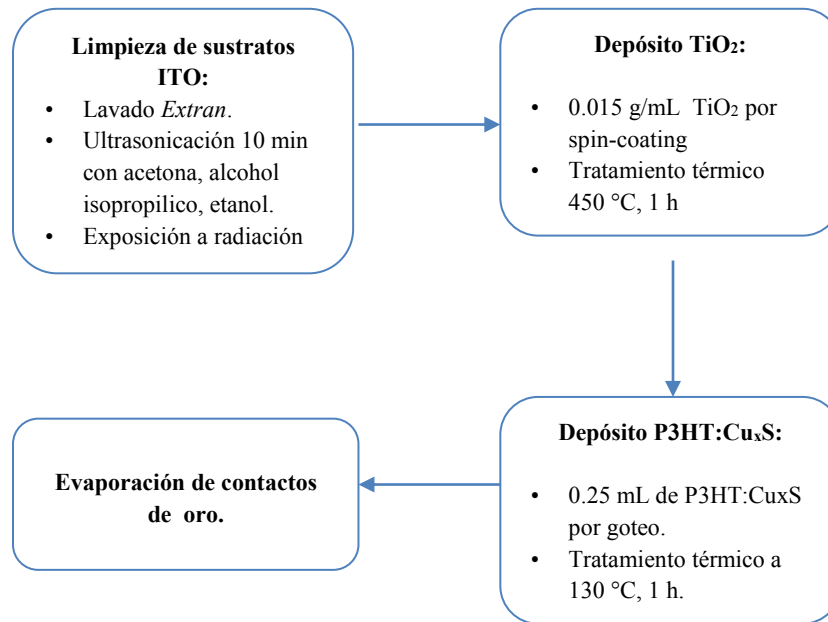
375 nm) durante 30 min, ya que de acuerdo a estudios realizados este tratamiento incrementa la función de trabajo del ITO y reduce el ángulo de contacto, que conlleva a un aumento hasta un 92 % de la eficiencia de conversión en el dispositivo comparado con una celda no tratada [87].

2. Se depositaron dos capas de  $\text{TiO}_2$  en los sustratos de ITO por *Spin-Coating* en el equipo Cee 200x, a una velocidad 1 de 1000 rpm por 30 s y una velocidad 2 de 2500 rpm. Para cada una de las capas se utilizaron 0.5 mL de una solución 0.015 g/mL de  $\text{TiO}_2$ . La primera capa se sometió a tratamiento térmico de 30 min a 60 °C para evaporar el solvente y depositar la segunda capa. La película de  $\text{TiO}_2$  resultante se le dio un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 h, con una rampa de 2 °C/min en la mufla (Thermo Scientific F47955), para incrementar la fase Anatasa.

3. Se goteó 0.25 mL de las heterouniones en volumen P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$  sobre la película de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre ITO, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2, pero se redujo el volumen de 0.5 mL a 0.25 mL de diclorobenceno para que la evaporación fuese más rápida y evitar posibles derrames.

4. Se hicieron mascarillas de  $0.2 \times 0.5 \text{ cm}^2$ , con separaciones de 0.5 cm y se colocaron sobre las películas para depositar por evaporación los contactos de oro, utilizando una evaporadora TE185. Se utilizaron 149 mg de alambre de oro (Gold, wire, 2.0 mm diam, 99.99 %, Aldrich código: 265802-3G) para depositar contactos de 50 nm de espesor, aproximadamente.

En la Figura 10 se resumen los pasos a seguir para la elaboración del dispositivo.



**Figura 10. Diagrama del proceso de elaboración del dispositivo.**

Los dispositivos que se fabricaron con el proceso antes descrito se presentan en la tabla 4. También se preparó un dispositivo sin Cu<sub>x</sub>S como referencia.

**Tabla 4. Dispositivos desarrollados ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:Cu<sub>x</sub>S/Au.**

<b>Sulfuro de Cobre</b>	<b>Cu<sub>x</sub>S (mg)</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (mg)</b>	<b>Diclorobenceno (mL)</b>	<b>P3HT (mg)</b>
---	---	15	0.25	1.25
AA40C	0.55	15	0.25	1.25
AA40CTT	0.55	15	0.25	1.25
OA220C2	0.55	15	0.25	1.25
ON220C1	0.55	15	0.25	1.25
OA230C1	0.55	15	0.25	1.25
OA240C1	0.55	15	0.25	1.25
OA260C1	0.55	15	0.25	1.25

## 2.4 Caracterizaciones

### 2.4.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más usadas para estudiar estructuras cristalinas, debido a su confiabilidad. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [88].

Los productos de sulfuro de cobre sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X, para determinar su cristalinidad. El sulfuro de cobre en solución fue depositado en sustratos de vidrio Corning y se midieron en un Difractómetro *Rigaku, MiniFlex*, a una longitud de onda de 1.54 Å. Las mediciones se hicieron en un ángulo de  $2\theta$  de 10 a 70 °, con una velocidad de barrido de 2 °/min y un muestreo cada 0.02 segundos.

### 2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) ha llegado a ser una herramienta primordial para la caracterización estructural de nanomateriales. En TEM, un haz enfocado de electrones se incide en una muestra menor de 200 nm de espesor. La señal en TEM es obtenida a partir de los electrones desviados y sin desviar que atraviesan el espesor de la muestra. Una serie de lentes magnéticos son los responsables de llevar la señal a un detector, usualmente una pantalla fluorescente, una placa o una cámara de video. Junto a esta transmisión de la señal hay una magnificación de la información espacial en la señal desde unas 50 veces hasta un factor de  $10^6$  [89].

Para las mediciones en TEM, los productos de sulfuro de cobre se dispersaron en tolueno y se ultrasonicaron 40 min; con un capilar se tomó una alícuota y se colocó en una rejilla de cobre (*SPI supplies® Brand Formvar® Coated Grids Mesh Pack (100) in slide-A-Grid Box 3330C*). Las muestras se observaron a 80 KV en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM-1010, con resolución de 0.25 nm aproximadamente. El microscopio electrónico tiene acoplada una cámara *Gatan Bioscan* de 1Kx1K que utiliza el programa *Digital Micrograph 3.1* para adquisición de imágenes.

### **2.4.3 Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS).**

El análisis químico en microscopia electrónica de barrido se forma midiendo la energía y la distribución de intensidad de la señal de rayos X generada por un haz de electrón enfocado [90].

Esta técnica se utilizó para determinar la relación atómica Cu:S en los productos de sulfuro de cobre. Se utilizó sulfuro de cobre en polvo con KBr para preparar pastillas. Para esto el  $\text{Cu}_x\text{S}$  en polvo se agregó sobre el polvo de KBr utilizado como matriz con la finalidad de que se obtuvieran pastillas con grumos de sulfuro de cobre para observarlos en el Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6060LV con una aceleración de 20 KeV a un aumento de 2500x.

### **2.4.4 Espectroscopia de Absorción Molecular Ultravioleta-Visible.**

Esta técnica se basa en la medida de la transmitancia o de la absorbencia de una muestra que al ser incidida por un haz monocromático capturará un fotón por lo que la potencia del haz disminuirá como resultado de la absorción [83]. Las muestras de sulfuro de cobre fueron medidos en película delgada sobre sustratos de vidrio en un intervalo de longitud de onda de 250 a 2000 nm para los sulfuros en medio acuoso (UV-VIS-NIR marca SHIMADZU modelo UV3101PC) y de 200 a 1100 nm para los sulfuros en medio orgánico (Genesys 10s UV-Vis, Thermo Scientific).

### **2.4.5 Conductividad Eléctrica por Cuatro Puntas.**

Es el método más común para medir resistividad eléctrica. Este método consta de cuatro sondas colineales de metal con puntas afiladas que se colocan en la superficie aplanada del material a ser medido. Una corriente constante se pasa a través de las dos sondas exteriores y la diferencia de potencial se mide a través de las sondas interiores; esta diferencia de potencial se mide utilizando un voltímetro de alta impedancia [91]. Las mediciones se realizaron utilizando un cabezal con 4 puntas lineales, a 1mm de separación, conectada a un amperímetro de baja impedancia Keithley 2400 que funciona como fuente de corriente estable. Una tarjeta de adquisición de datos NI-USB6221 manda la corriente sensada a una PC donde puede visualizarse con un software programado en *LabVIEW*. Se tomaron mediciones de resistencia por cuadro de los sulfuros depositados en sustratos de vidrio de

2.5x2.5 cm<sup>2</sup>, las cuales se dividieron en 12 zonas y en cada zona se tomó una medición a condiciones ambientales.

#### **2.4.6 Microscopia de Fuerza Atómica (*AtomicForceMicroscopy*, AFM)**

La microscopia de fuerza atómica se basa en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. El Microscopio de Fuerza Atómica trabaja en diferentes modos de operación como *Tapping*, Contacto e Imagen de Fase para obtener la topografía de la superficie de la muestra. También determina las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

El Microscopio de Fuerza Atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals. También, se muestran dos intervalos de operación: de contacto y no contacto. Para el primer intervalo de operación, el cantilever se mantiene a pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es repulsiva. Para el segundo, el cantilever se mantiene a decenas de angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre la punta y la muestra es atractiva. Se cortaron muestras de 1 cm<sup>2</sup> de los dispositivos construidos y se les midió la superficie con el microscopio SPM AA5000, Angstrom Advanced, en el modo *Tapping*, también llamado contacto intermitente, que mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie [92].

#### **2.4.7 Fotorespuesta.**

Este fenómeno característico de los materiales semiconductores, está relacionado con los portadores de carga excedentes creados iluminando los materiales, con una frecuencia (energía) tal que la energía del fotón sea igual o sobrepase a la energía de banda prohibida. En estas condiciones, los fotones incidentes tienen la suficiente energía para romper los enlaces covalentes de la red de pares de electrones, liberando electrones y dejando los huecos en los sitios de excitación. Los electrones y los huecos en exceso que se crean de esta manera en pares, contribuyen a la conductividad del cristal, que luego se incrementa



bajo la iluminación, siendo el aumento proporcional a la intensidad de la luz. El espectro de absorción de un semiconductor se caracteriza siempre por un cambio muy rápido en el coeficiente de absorción, a una longitud de onda que corresponde a la energía del fotón, teniendo el material una mayor fuerza de absorción para longitudes de onda más corta (la energía del fotón sobrepasa la energía de banda prohibida) y siendo casi transparente para longitudes de onda más largas; la región de transición abrupta de la opacidad a la transparencia se denomina borde de absorción [93].

El sistema de medición utilizado consta de una lámpara de halógeno-tungsteno de 50 W que excita al material fotosensible a distintos tiempos programados de forma automatizada dentro de una cámara oscura, la fotocorriente es medida con un amperímetro de baja impedancia Keithley 2400, polarizando la muestra con bajos potenciales. El software programado en *LabVIEW* controla sincronizadamente la aplicación de la radiación a la muestra. La adquisición de datos se realiza mediante una interfaz GPIB 488.2. Los tiempos de muestreo van desde 100 ms y la sensibilidad máxima es de 1pA.

Se midió la fotocorriente de las muestras de sulfuro de cobre sobre vidrio con electrodos pintados de plata, dos líneas paralelas separadas aproximadamente un centímetro, de la siguiente manera; las muestras se expusieron 20 s en oscuridad, posteriormente se iluminaron 50 s con una lámpara de halógeno de 50 W, finalmente se pusieron en oscuridad otros 50 s, para dar un total en la medición de 120 s, aplicando un potencial de 1 V y tomando el registro cada 100 ms. La separación de la fuente de luz y la muestra fue de 10 cm.

#### **2.4.8 Curvas I-V.**

Las curvas I-V de los dispositivos fabricados, se midieron bajo oscuridad e iluminación con un *Simulador Solar Oriel 68820 Universal Power Supply* (400-1000 W), a una potencia de 100 mW/cm<sup>2</sup>, con barridos de -1 a +1 V.

Un simulador solar es una fuente de luz que se aproxima a la iluminación de la luz solar natural. Los simuladores solares con diversas salidas espectrales se utilizan para poner a prueba una variedad de muestras incluyendo, celdas solares, pantallas solares (*SPF, sun protecting factor*), materiales fotosensibles, y muestras *in vitro*, en condiciones controladas. El sol es una fuente relativamente constante, aunque el nivel de radiación terrestre y el espectro cambian con los ciclos diarios y anuales y con unas condiciones atmosféricas imprevisibles. Este tipo de simulador consta de un arco de xenón, con filtros de haz que mantiene la radiación constante [94].

### 2.4.9 Microscopia de Barrido de Láser Confocal

La principal ventaja de la microscopia confocal es la posibilidad de obtener “secciones ópticas” de la muestra, lo que permite su estudio tridimensional. El principio de la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores (Boyde, 1988). El microscopio confocal trabaja por epiluminación, es decir, con muestras que al incidir la luz sobre ellas reflejan toda o parte de ella (microscopía de reflexión), o emiten luz en una longitud de onda superior (microscopía de fluorescencia); posee dos diafragmas (*pinhole*), uno entre la fuente de luz y el objetivo, y el otro entre el objetivo y el detector. Ambos deben estar alineados para que al detector sólo llegue la luz procedente del plano focal. La luz reflejada o fluorescencia emitida por la muestra es recogida en un fotomultiplicador donde se transforma en una señal de video que se digitaliza y almacena en un ordenador, visualizándose a través de un monitor [95].

Los dispositivos construidos con la heterouniones P3HT:Cu<sub>x</sub>S se observaron en el Microscopio Confocal Zeiss Axiovert 200 LSM 510 Meta – Multifónico, equipado con un rack de láser Argón/2 multilínea 458,477, 488 y 514 nm (Verde), láser DPSS emisión en 561 nm (Rojo), láser HeNe emisión en 633 nm (Naranja-VIS) y láser multifotónico Coherent-XR con un rango de emisión ajustable de 705 nm (350 nm) – 980 nm (490 nm), lámpara de fluorescencia HBO 100 y filtros para observar espectros de emisión en verde, rojo y azul, objetivos de 1.5x, 5x, 20x, 25x (inmersión en agua desionizada, glicerol y aceite), 40x, 63x y 100x (inmersión en aceite), además de polarizadores para Campo Claro y DIC (*diferencial de contraste de interferencia*). El software de captura utilizado es LSM 510 Meta by Zeiss con el cual se realizan reconstrucciones tridimensionales, proyección de las secciones recopiladas, medición en tres dimensiones, capturas en el área de interés (ROI's) y multifuorescencia en canales adjuntos, lo que permite visualizar dos o hasta 8 canales simultáneamente con el módulo META.

---

En los siguientes capítulos (3, 4 y 5), se presentarán los resultados de los análisis realizados en este trabajo de tesis; primero se presentarán los resultados obtenidos de las caracterizaciones del sulfuro de cobre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico con la finalidad de conocer su morfología, estructura cristalina, composición y propiedades ópticas y eléctricas. Al producto de  $\text{Cu}_x\text{S}$  acuoso se le realizó un tratamiento térmico a 100 °C durante 1 h, por lo que se analizaron con y sin tratamiento. Para el caso del  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado en medio orgánico se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los productos obtenidos a 220, 230, 240 y 260 °C en atmósfera de argón.

## Capítulo 3. Sulfuro de Cobre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ )

A continuación se presentan las caracterizaciones de la síntesis en medio acuoso y de la síntesis “one-pot” en medio orgánico de sulfuro de cobre.

En la tabla 5 se describen las muestras analizadas y se indican las condiciones bajo las cuales fueron sintetizadas. La primera letra de la descripción indica el medio de síntesis, A=acuoso y O=orgánico; la segunda letra indica la atmósfera usada, para el caso de la síntesis en medio acuoso A=aire, para la síntesis en medio orgánico A=argón; los dígitos siguientes indican la temperatura de reacción, por ejemplo, 40C o 220C, nos dice que la reacción se llevo a cabo a 40 °C o 220 °C, respectivamente.

Para el caso específico del  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado en medio acuoso al que se le dio el tratamiento térmico se le adicionó la terminación TT, para indicar el Tratamiento Térmico a 100 °C durante 1 h. A los sulfuros sintetizados en medio orgánico se les adicionó un último dígito que indica el número de reacción que se realizaron a esa temperatura. A continuación se presentan dos ejemplos de la descripción de las muestras.

Ejemplo1: AA40CTT; sulfuro de cobre sintetizado en medio A=acuoso y atmósfera de A=aire, a 40 °C, con TT=tratamiento térmico a 100 °C.

Ejemplo 2: OA220C2; sulfuro de cobre sintetizado en medio O=orgánico y atmósfera de A=argón, a 220 °C, síntesis número 2 a estas condiciones.

**Tabla 5. Descripción de muestras de sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico.**

Síntesis en Medio	Descripción de Muestra	Condiciones
<b>Acuoso</b> <i>Tiempo de reacción: 100 min</i>	AA40C	Aire, 40 °C
	AA40CTT	Aire, 40 °C, Tratamiento Térmico a 100 °C, 1 h
<b>Orgánico</b> <i>Tiempo de reacción: 120min</i>	*OA220C1	Argón, 220 °C
	OA220C2	Argón, 220 °C
	OA230C1	Argón, 230 °C
	OA240C1	Argón, 240 °C
	*OA240C2	Argón, 240 °C
	OA260C1	Argón, 260 °C

\*No se presentaron los resultados de los análisis de estas muestras debido a que no presentan variaciones respecto a las demás muestras sintetizadas bajo las mismas condiciones.

### 3.1 Determinación de estructura cristalina por Difracción de Rayos X

Los productos de sulfuro de cobre se analizaron por difracción de rayos X para determinar las estructuras cristalinas presentes, ya que como se dijo en el capítulo 1 (sección 1.1.1) existen varias fases para este compuesto. Se realizó una búsqueda de las estructuras cristalinas reportadas del  $\text{Cu}_x\text{S}$  para compararlas con las que obtuvimos, estas fase se concentran en la Tabla 12 del Apéndice B.

Los patrones de difracción del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso sin tratamiento y con tratamiento térmico se presentan en la Figura 11a y Figura 11b, respectivamente. En la figura 11b se observan dos picos en  $2\theta = 36$  y  $44^\circ$  atribuidos al porta-muestras de aluminio usado al hacer el análisis (ver Figura 46 en

Apéndice A). Ambos productos de sulfuro de cobre (con y sin tratamiento térmico) no poseen picos de difracción definidos, es decir, poseen fases amorfas. Tampoco se observan diferencias entre los difractogramas de ambas muestras, lo que indica que el tratamiento térmico a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 h no modifica la estructura del compuesto.

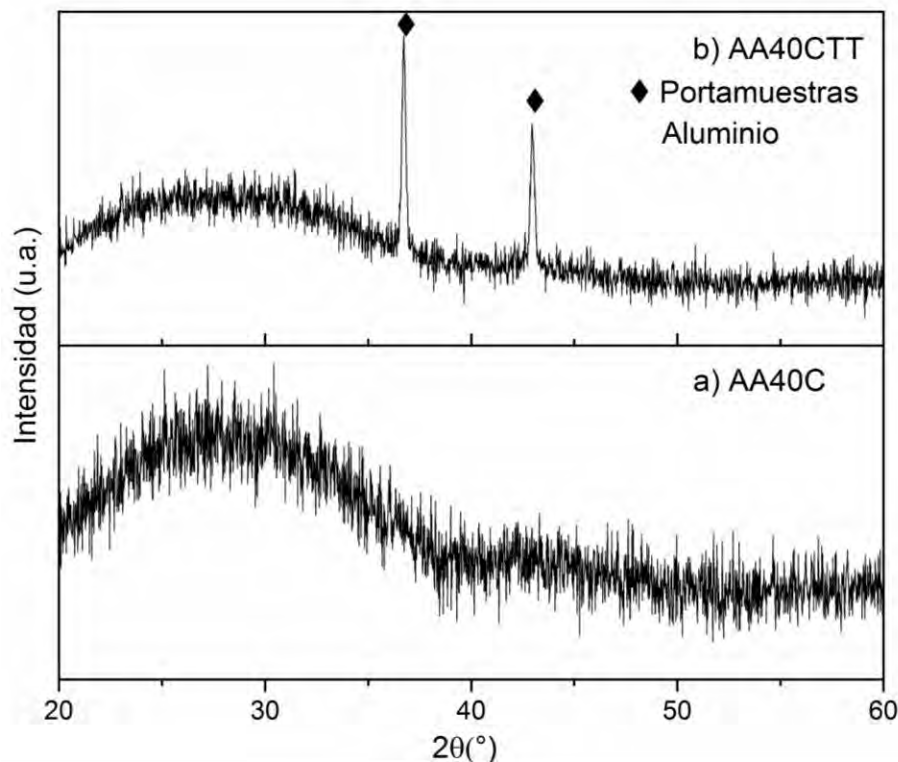


Figura 11. Patrón de difracción del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso: a) sin tratamiento térmico, AA40C y b) con tratamiento térmico, AA40CTT.

Por otro lado, los patrones de difracción del sulfuro obtenido en medio orgánico en ambiente de argón varían dependiendo de la temperatura de reacción de síntesis (Figura 12). Por ejemplo; el sulfuro sintetizado a 220 °C (Figura 12a) presenta algunos picos poco definidos, los cuales podrían estar asociados con la fase calcocita reportada por Wang a esta misma temperatura y con la misma ruta de síntesis [14]. Al incrementar la temperatura a 230 °C (Figura 12b), el sulfuro presenta un pico de difracción agudo en  $2\theta = 46.5^\circ$ , y picos menos definidos y de menor intensidad en  $2\theta = 32^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $48.8^\circ$  y  $54.9^\circ$  que coinciden con el patrón de difracción de la fase calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$  PDF#31-0482). Mientras que los picos que aparecen en  $2\theta = 45^\circ$  y  $64^\circ$  se deben al soporte de aluminio que se usó para hacer la medición.

En el patrón de difracción del sulfuro sintetizado a 240 °C (Figura 12c) se observan picos bien definidos en  $2\theta = 46.5^\circ$  y  $48.8^\circ$ , y de menor agudeza en  $2\theta = 26.5^\circ$ ,  $37.9^\circ$  y  $54.4^\circ$ , todos éstos correspondientes a la djurleita monoclinica ( $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$  PDF#23-0959); a 260 °C (Figura 12d) se observa un cambio de fase con picos intensos y bien definidos en  $2\theta = 27.8^\circ$ ,  $29.4^\circ$ ,  $32.2^\circ$ ,  $46.2^\circ$ ,  $54.8^\circ$  y  $67.6^\circ$ , correspondientes a la digenita rombohedral ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  PDF#47-1748). Las fases cristalinas calcocita y djurleita presentan dos picos de difracción de mayor intensidad alrededor de 46 y 48 °, por lo que en las muestras de 230 y 240 °C podrían existir una mezcla de fases cristalinas.

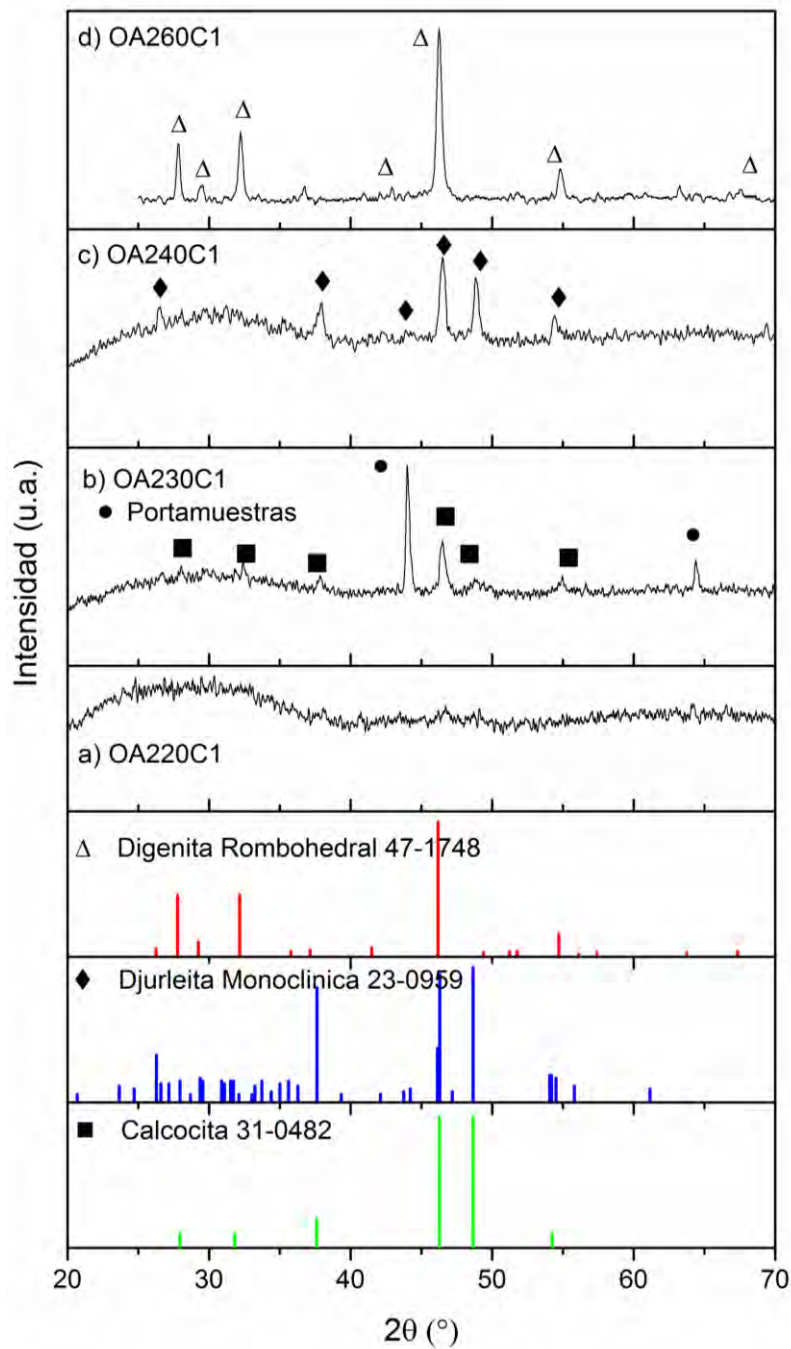


Figura 12. Patrones de difracción del sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a: a) 220 °C, b) 230 °C, c) 240 °C, d) 260 °C.

Los cuadrados representan las direcciones cristalográficas para la fase calcocita, los rombos para la fase djurleita monoclinica, y los triángulos para la fase digenita rombohedral y los círculos al soporte de aluminio utilizado como sustrato para el análisis.

Machani estudió la transformación espontánea de la fase calcocita monoclinica en fase djurleita [96], se ha reportado que esta transformación impide el desarrollo de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CdS}$  para celdas fotovoltaicas, debido a que sus bandas parcialmente llenas cambian el *band gap* y disminuyen la longitud de difusión de los portadores minoritarios, reduciendo así la eficiencia del dispositivo fotovoltaico [97]. A pesar de que el  $\text{Cu}_x\text{S}$  obtenido en este trabajo de tesis es calcocita en fase hexagonal ( $230\text{ }^\circ\text{C}$ ) y digenita ( $260\text{ }^\circ\text{C}$ ), las muestras de  $\text{Cu}_x\text{S}$  obtenidas a  $230$  y  $260\text{ }^\circ\text{C}$  fueron analizadas por difracción de rayos X, un año después de haber sido sintetizados para observar si existía algún cambio en la fase cristalina. Las muestras se mantuvieron guardadas en empaques de plástico a condiciones ambientales durante un año. De acuerdo a los resultados de rayos X presentados en la Figura 13, no se encontró evidencia de que los productos de  $\text{Cu}_x\text{S}$  se transformaron en alguna otra fase, ya que los patrones de difracción conservan los picos característicos de la fase calcocita (Figura 13b) y digenita (Figura 13a) que se observaron en el primer análisis. En la Figura 13b se observan tres picos agudos; a  $45^\circ$  y  $64^\circ$ , correspondientes al sustrato de aluminio usado en ambas mediciones; y un tercero a  $38^\circ$  que corresponde a la plata, usada como contacto en la muestra para las mediciones eléctricas.

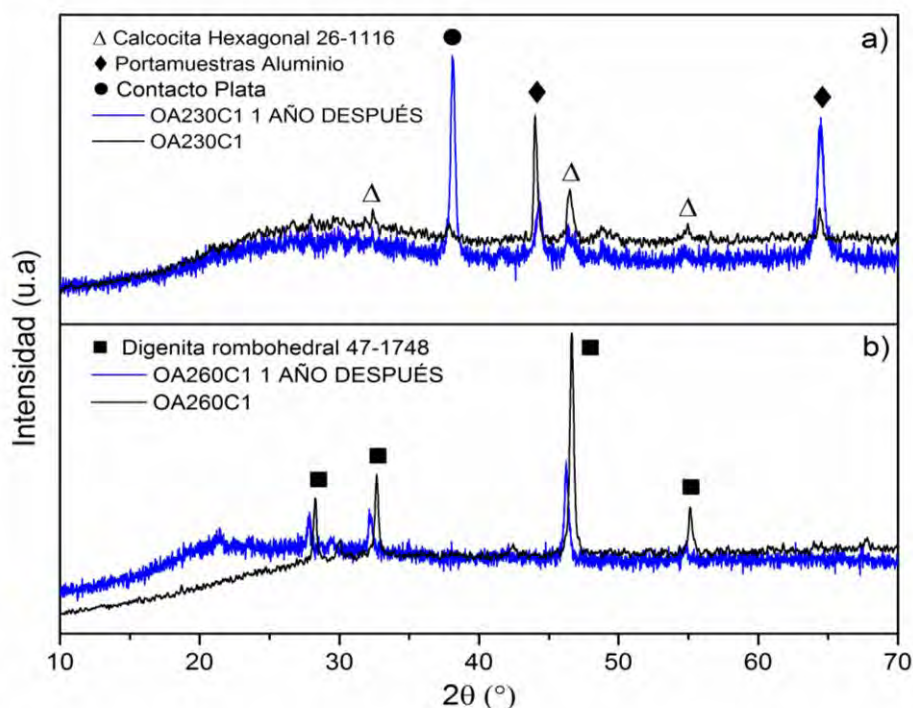


Figura 13. Comparación de patrones de difracción del sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a una temperatura de reacción de a)  $230\text{ }^\circ\text{C}$  y b)  $260\text{ }^\circ\text{C}$ , con un año de diferencia (patrón de difracción color azul).

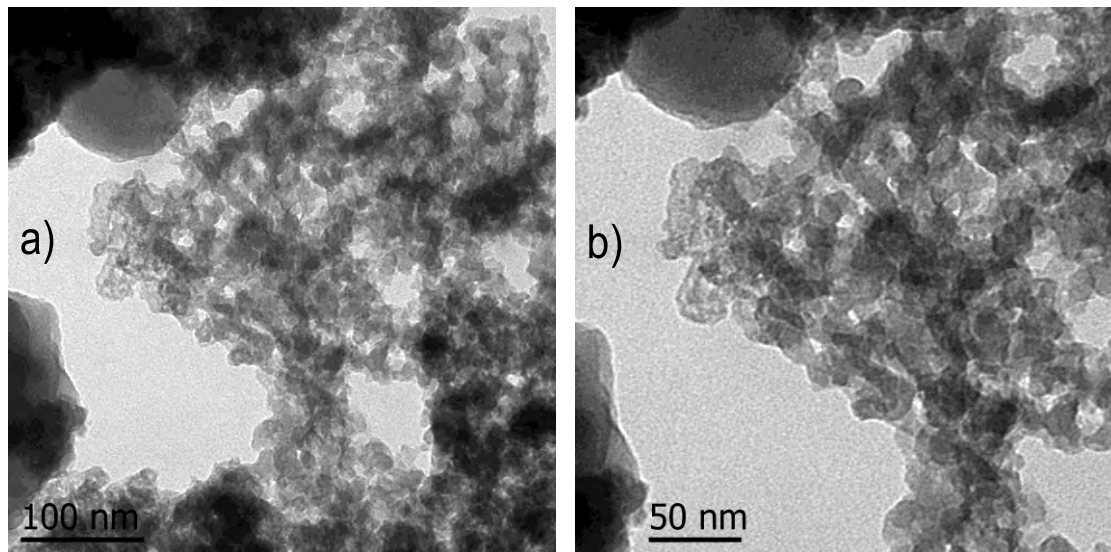


En la síntesis “*one-pot*”, la termólisis promovida por el incremento en la temperatura de reacción del  $\text{Cu}_x\text{S}$  modifica la estructura cristalina del compuesto; calcocita a 230 °C, djurleita monoclinica a 240 °C, y digenita rombohedral a 260 °C. Estas fases estables no se transforman en otras con el tiempo.

### 3.2 Determinación de la Morfología por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

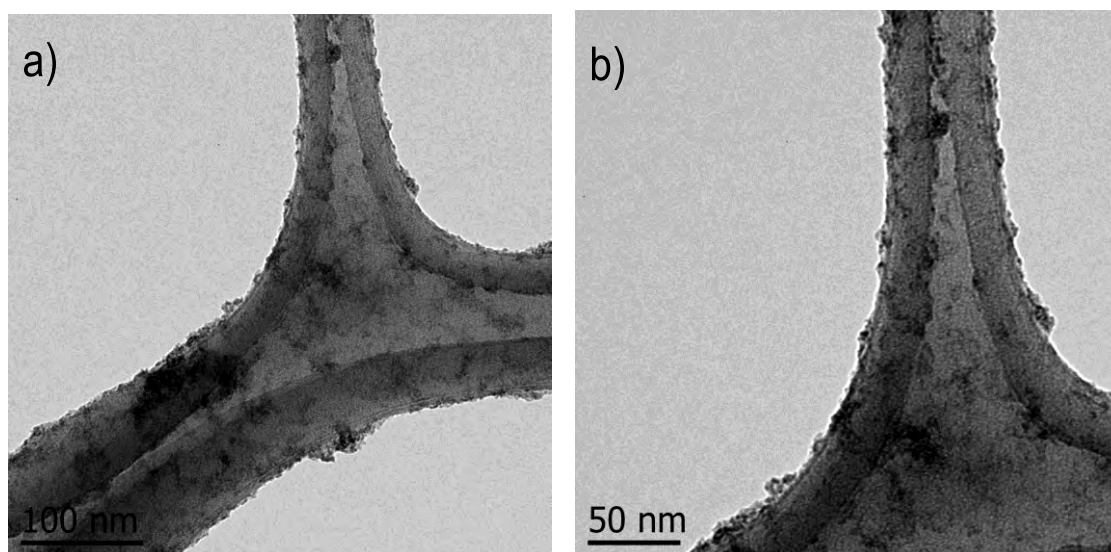
La morfología del sulfuro de cobre se observó bajo el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-1010a un voltaje de 80 KV; se observaron a diversas ampliaciones para estudiar las distintas morfologías presentes.

Debido a que los productos de  $\text{Cu}_x\text{S}$  acuoso (con y sin tratamiento térmico) son amorfos vistos por rayos X, solo se analizó el  $\text{Cu}_x\text{S}$  acuoso con tratamiento térmico, el cual no posee morfología definida, tal como se muestra en las imágenes de la Figura 14; presenta partículas irregulares que forman aglomerados.



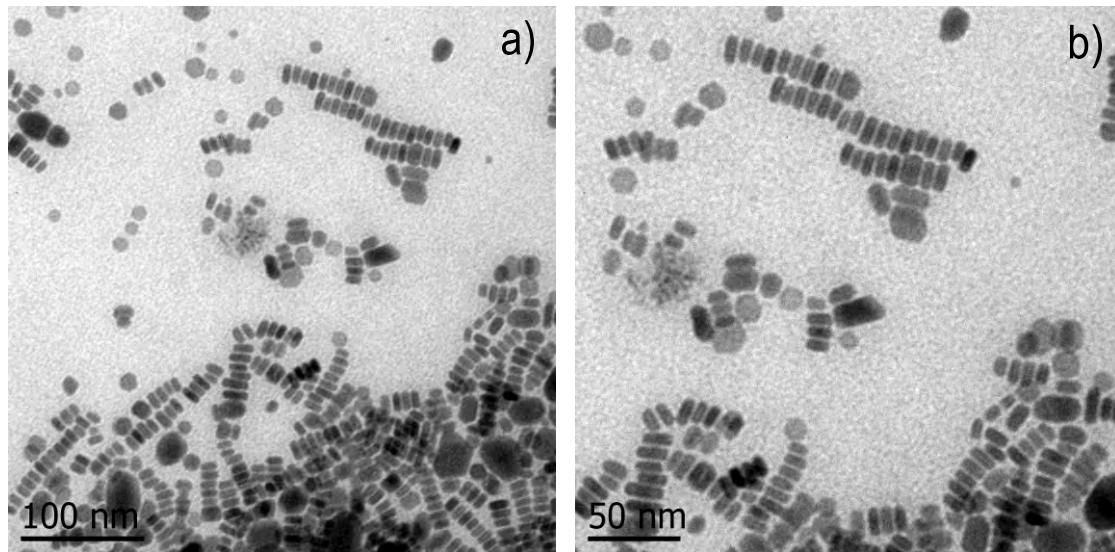
**Figura 14.** Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso con tratamiento térmico (100nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso con tratamiento térmico (50nm)

El sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico presenta cambios en su morfología dependiendo de la temperatura de reacción. Por ejemplo, en las imágenes del  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado a 220 °C no se observa una morfología definida, sólo aglomeraciones de pequeñas partículas.



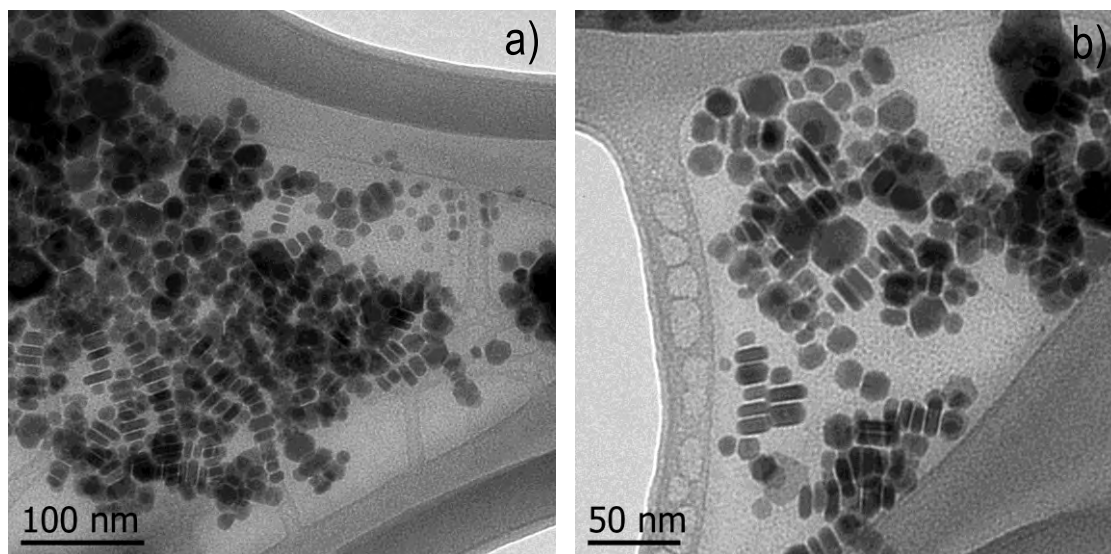
**Figura 15. Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 220 °C (100nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 220 °C (50nm)**

En las micrografías del  $\text{Cu}_x\text{S}$  que se realizó a 230 °C (Figura 16) se observan estructuras en forma de nanobarras con dimensiones de  $13.97 \pm 2.7$  nm x  $5.86 \pm 1.09$  nm, unidas longitudinalmente formando filas. Wang reporta la formación de estas estructuras a 220 °C [82], en el presente trabajo posiblemente por alguna condición de reacción, las nanobarras se obtuvieron a 230 °C. También se observan nanodiscos hexagonales de aproximadamente 20 nm y algunas nanopartículas con forma irregular de 25 nm a 50 nm.



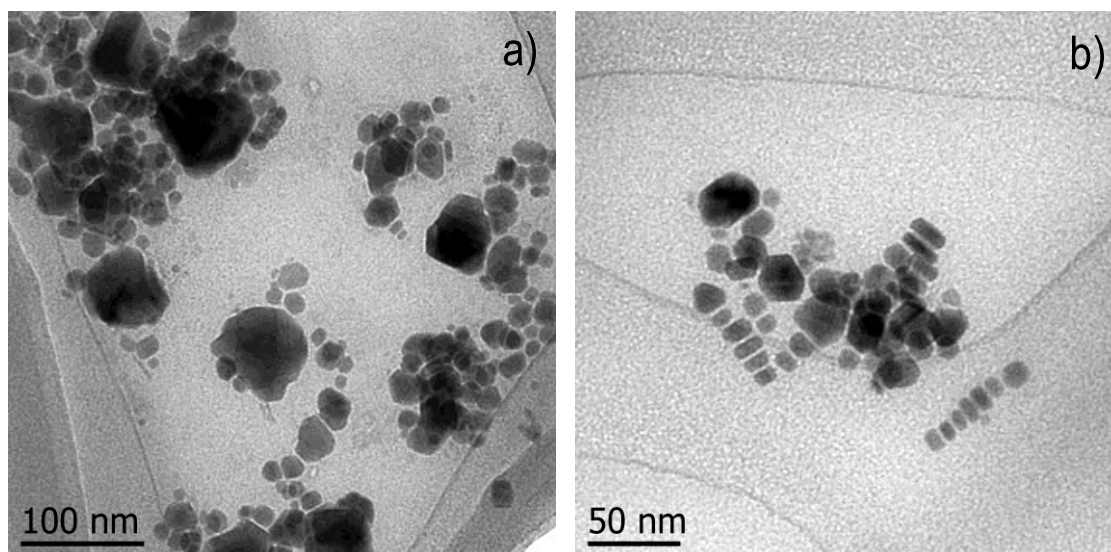
**Figura 16. Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 230 °C (100nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 230 °C (50nm)**

Las imágenes del producto obtenido a 240 °C (Figura 17), presentan estructuras en forma nanobarras unidas longitudinalmente, de dimensiones promedio de  $13.55 \pm 1.86$  nm x  $5.91 \pm 0.75$  nm. También se observan en menor cantidad nanodiscos con diámetros de 10 a 20 nm, pero las nanopartículas irregulares están en mayor cantidad. La coexistencia de estos tipos de morfología podría relacionarse con la mezcla de estructuras cristalinas observadas por rayos X.



**Figura 17.** Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 240 °C (100 nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 240 °C (50 nm)

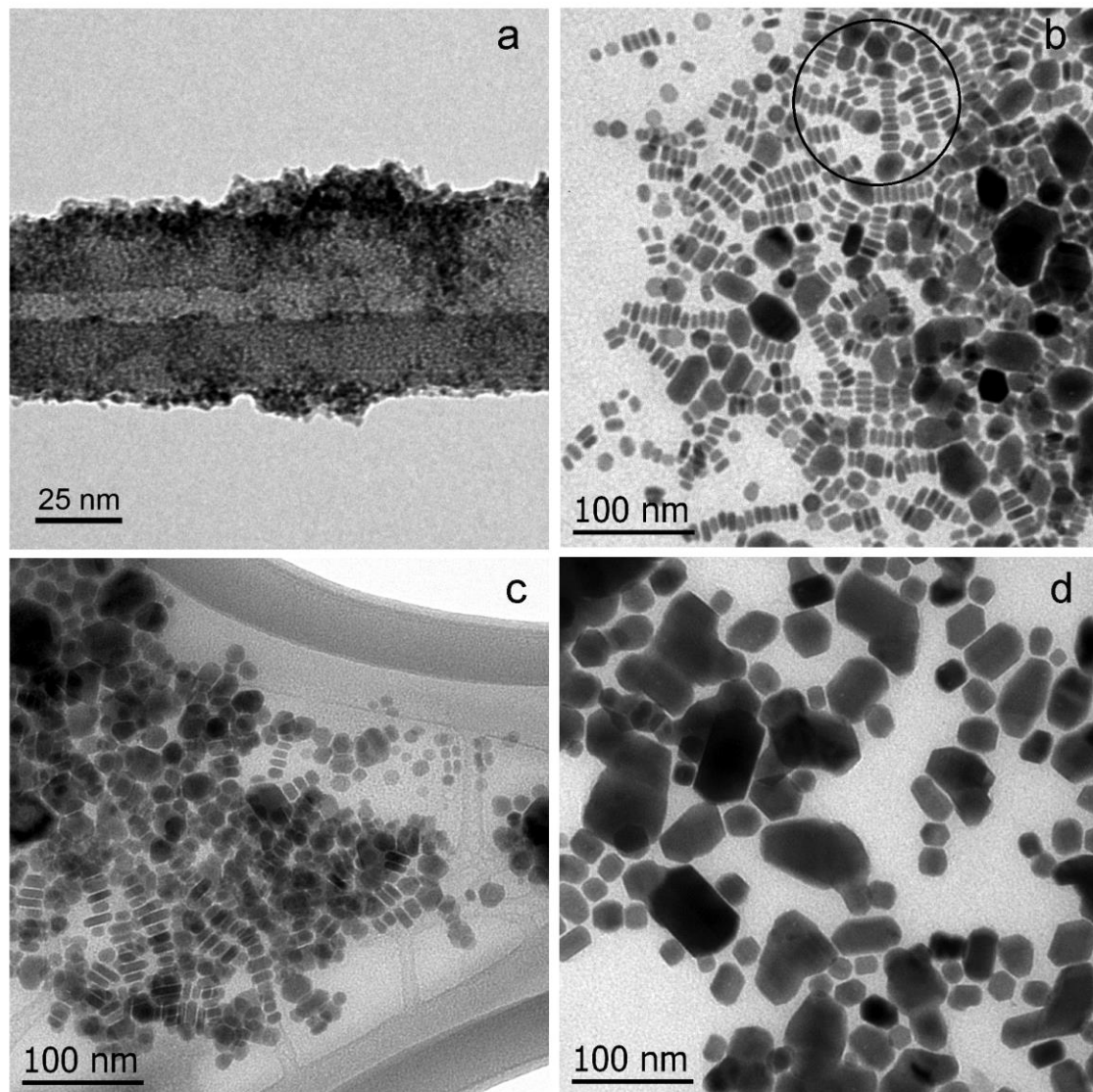
En la síntesis a 260 °C (Figura 18) las nanobarras siguen presentes, pero con dimensiones ligeramente mayores  $17.35 \pm 3.70$  nm x  $6.59 \pm 1.27$  nm, además el número de partículas irregulares también es mayor posiblemente debido al cambio de fase cristalina causado por el incremento de la temperatura.



**Figura 18.** Imágenes TEM de: a) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 260 °C (100 nm), b) sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 260 °C (50 nm)

Sigman [98] monitoreo el crecimiento de nanopartículas de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , encontrando que la cristalinidad interna influye directamente en su forma; reporta que estructuras esféricas de 3.2 nm evolucionan hasta discos con diámetros de 5.6 nm en 150 min de reacción a 155 °C, a medida que aumenta el tiempo de reacción estas partículas, nanodiscos, tienden a unirse y formar grandes cadenas. Entonces podríamos suponer que las nanoestructuras sintetizadas en este trabajo de tesis se unen longitudinalmente para alcanzar un estado de equilibrio, energéticamente más estable pero al incrementar la temperatura de reacción comienzan a aglomerarse formando partículas de forma irregular.

En la Figura 19 se compara el incremento en las dimensiones de las nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}$ , estos cambios de morfología están relacionados con las fases cristalinas observadas en rayos X. En Figura 19a se observan las partículas aglomeradas del sulfuro sintetizado a 220 °C, en Figura 19b las nanobarras formando cadenas a 230 °C, en Figura 19c el crecimiento de estas nanoestructuras a 240 °C y en Figura 19d las partículas irregulares más grandes.



**Figura 19.** Imágenes TEM de sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a: a) 220 °C, b) 230 °C, c) 240 °C y d) 260 °C.

En la Figura 20 se propone un esquema de lo que ocurriría con las nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}$ ; a 220 °C se observan pequeños aglomerados que funcionarían como núcleos para el crecimiento de los cristales de  $\text{Cu}_x\text{S}$ , a 230 °C se forman cadenas de nanobarras, que a 240 °C comienzan a separarse y a 260 °C forman aglomerados más grandes de formas irregulares.

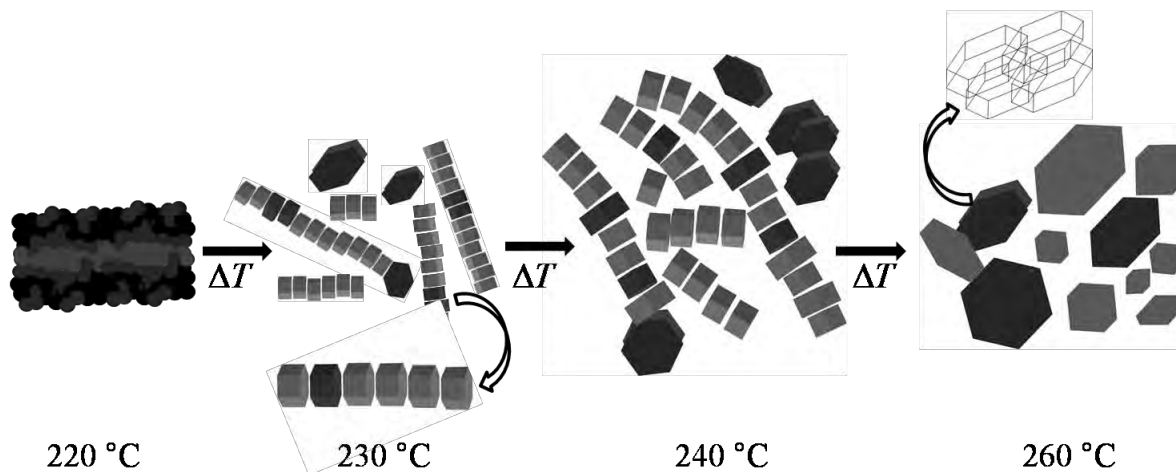
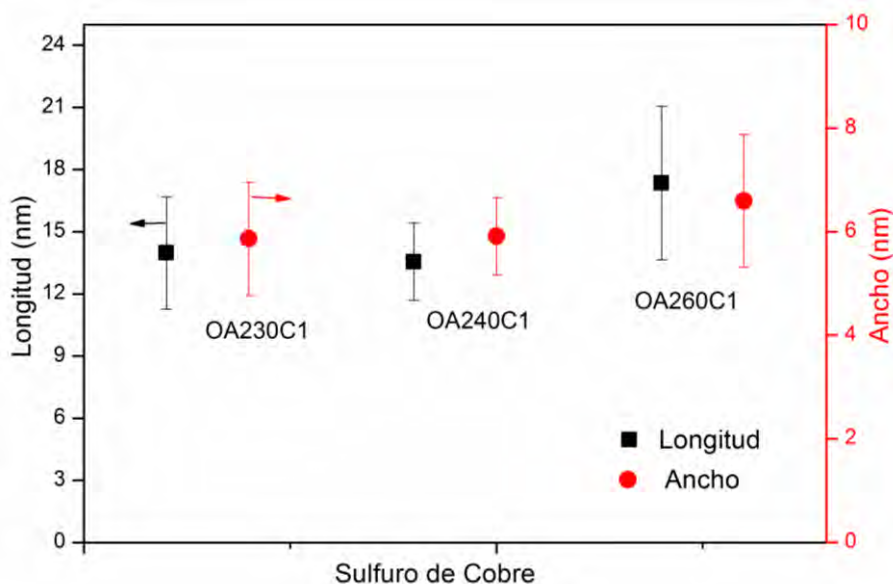


Figura 20. Esquema propuesto del crecimiento de las nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}$ .

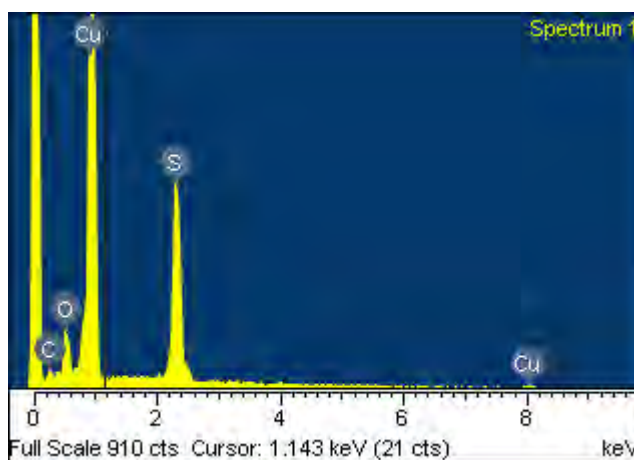
Las mediciones de tamaño de las nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}$  orgánico se realizaron con el software *ImageJ*. Los datos se promediaron y se determinó su distribución (ver Figura 21). De este gráfico se puede ver que a medida que la temperatura de reacción de la síntesis se aumentó, las dimensiones de las barras también aumentaron en longitud de 13.5 nm a 17 nm y en anchura de 5.9 nm a 6.5 nm, es decir, al promover la termólisis en la reacción “one-pot” con el aumento de la temperatura, también se promueve el crecimiento en las dimensiones de las nanoestructuras y cambios en su estructura cristalina.



**Figura 21. Distribución de tamaño de las nanoestructuras de sulfuro de cobre obtenidas a diferentes temperaturas en medio orgánico.**

### 3.3 Análisis Elemental por Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS)

Esta técnica se utilizó con el propósito de detectar los elementos presentes, específicamente, las concentraciones atómicas de cobre y azufre. De acuerdo a las variables en las síntesis y, de acuerdo al análisis por difracción de rayos X, se esperaría que los compuestos posean diferentes relaciones de Cu y S. Para cada una de las muestras, se llevaron a cabo dos análisis puntuales en dos zonas, obteniéndose resultados semejantes. En la Figura 22 se muestra un espectro representativo, donde se observan las señales de cobre  $\text{CuK}\alpha$  a  $\sim 8$  KeV y  $\text{L}\alpha$  a  $\sim 0.9$  KeV y de azufre  $\text{SK}\alpha$  a  $\sim 2.3$  KeV; todas las muestras reportan porcentajes de O y C, posiblemente provenientes de los remanentes de las reacciones. Se hizo un promedio de los porcentajes atómicos obtenidos y se calculó la relación Cu/S, los datos obtenidos se muestran en la Tabla 6.



**Figura 22. Espectro EDS representativo de sulfuro de cobre.**

El análisis EDS muestra que el  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado en medio acuoso presenta una relación Cu/S de  $\sim 1.48$  para ambas muestras (sin y con tratamiento), es decir, no ocurrió un alineamiento con pérdida de azufre a esta temperatura como la reportada por Nair a temperaturas más elevadas ( $200^\circ\text{C}$ ) [99]. El tratamiento térmico que se le dio al sulfuro de cobre posiblemente ayudo a evaporar cualquier remanente del solvente de la reacción o al hacer dicho tratamiento en una atmósfera de aire pudo haberse depositado oxígeno por lo que se observa un ligero incremento en el porcentaje atómico de oxígeno.



Para el  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado en medio orgánico a 220 °C, la relación promedio Cu/S es de 1.6 y para los productos obtenidos a 230, 240 y 260 °C esta relación disminuye desde 1.9 hasta 1.7 a medida que aumenta la temperatura de reacción. Los valores obtenidos son cercanos a la relación de  $\text{Cu}_x\text{S}$  en las fases cristalinas calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), djurleita ( $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ ) y digenita ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), lo que también es consistente con los resultados de difracción de rayos X.

**Tabla 6. Promedio de porcentaje atómico del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y orgánico.**

Elemento	Promedio % Atómico						
	Sulfuro de cobre en medio acuoso		Sulfuro de cobre en medio orgánico				
	AA40C	AA40CTT	OA220C2	ON220C1	OA230C1	OA240C1	OA260C1
<b>Cu</b>	44.22 ±2	42.83 ±2	44.85 ±0.5	25.03 ±8	36.09 ±3.15	35.67 ±5.61	42.17 ±4.34
<b>S</b>	29.96 ±1	29.01 ±1	28.35 ±1	14.36 ±4	18.79 ±1.20	19.42 ±2.28	24.97 ±2.28
<b>O</b>	11.63 ±5	14.9 ±3	5.68 ±0.5	28.53 ±3	24.11 ±6.23	25.85 ±7.07	12.33 ±5.27
<b>C</b>	14.18 ±2	13.27 ±1	21.13 ±1	24.56 ±8	21.02 ±3.11	19.02 ±0.93	20.46 ±9.05
<b>Cu/S</b>	<b>1.48</b> ±0.06	<b>1.48</b> ±0.03	<b>1.58</b> ±0.02	<b>1.72</b> ±0.1	<b>1.92</b> ±0.05	<b>1.83</b> ±0.08	<b>1.69</b> ±0.05

### 3.4 Propiedades ópticas por Espectroscopia de Absorción Molecular Ultravioleta-Visible

Se estudiaron las propiedades ópticas del sulfuro de cobre depositado en películas delgadas por espectroscopia de absorción molecular ultravioleta-visible; se midieron sus espectros de absorción en un intervalo de longitud de onda de 250 nm a 2000 nm para las síntesis en medio acuoso y de 200 a 1100 nm para la síntesis en medio orgánico.

En los espectros del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso se observa una diferencia en la absorbencia de la muestra tratada térmicamente respecto a la no tratada (Figura 23); mientras que para la síntesis en medio orgánico el rango de absorbencia varía de acuerdo a la temperatura de reacción (Figura 24).

En la Figura 23a se observa que el sulfuro acuoso con tratamiento térmico presenta absorbencia en el infrarrojo de 800 nm a 2000 nm, a diferencia de la muestra sin tratamiento. En la Figura 23b se observa que la transmitancia y la reflectancia también varían en el intervalo del espectro infrarrojo; para el sulfuro tratado térmicamente el porcentaje de transmitancia disminuyó ~30 % y el de reflectancia aumento ~10 % respecto al no tratado, por lo tanto el tratamiento térmico a 100 °C durante 1 h cambia las propiedades ópticas del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso.

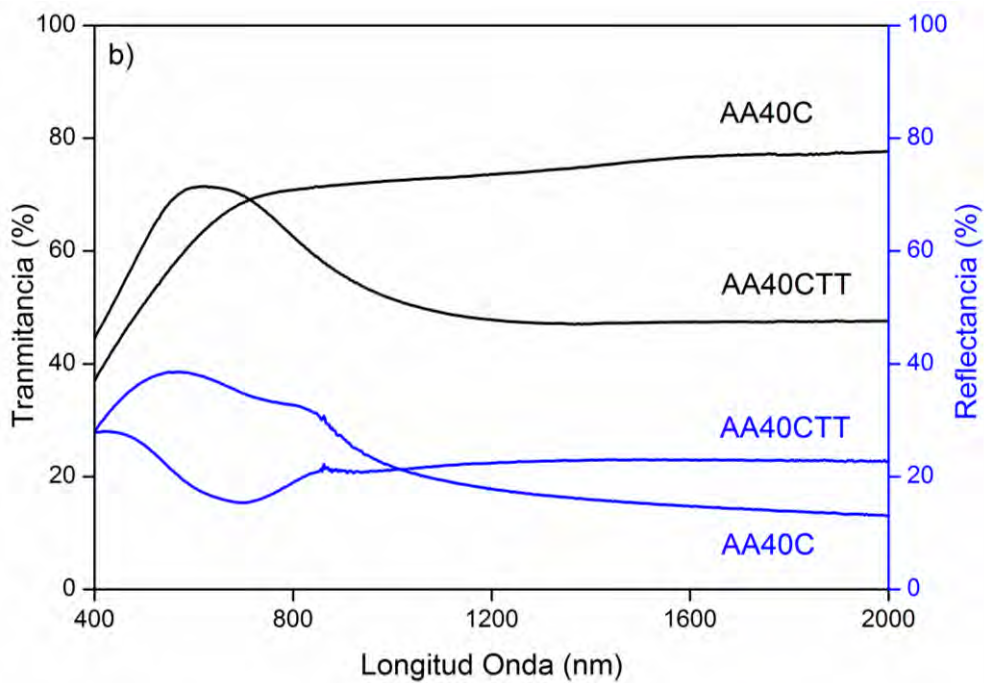
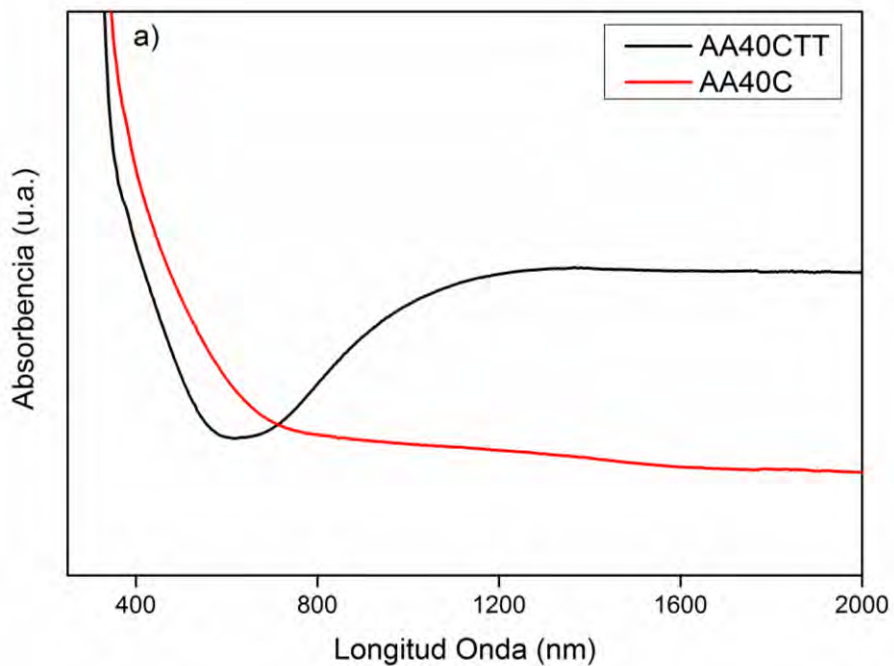


Figura 23. a) Absorbencia, b) transmitancia y reflectancia ópticas del sulfuro de cobre en película delgada de las síntesis en medio acuoso con y sin tratamiento térmico.

De los espectros de absorción se calcularon las energías del band gap ( $E_g$ , energía de banda prohibida o brecha de energía), del sulfuro de cobre usando la relación de absorción fundamental, la cual corresponde a la excitación del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) se relacionan por la ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. (7)}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Plank,  $\nu$  es la frecuencia,  $A$  y  $n$  son constantes. Para transiciones permitidas directas  $n=1/2$  y para transiciones permitidas indirectas  $n=2$  [100].

La relación de la transmitancia óptica ( $T$ ) con el coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) de una película está dada por las siguientes ecuaciones:

$$d\alpha = \ln \left[ \frac{((1-R)^4 + 4T^2R^2)^{\frac{1}{2}} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad \text{Ec. (8)}$$

$$d\alpha \equiv -\ln T \quad \text{Ec. (9)}$$

donde:  $d$  es el espesor de la muestra y  $R$  es la reflectancia óptica [101].

Se determinó el  $E_g$  del  $\text{Cu}_x\text{S}$  a partir del gráfico de  $T\alpha d$  por extrapolación de la parte lineal del gráfico  $(\alpha h\nu)^n$  vs.  $h\nu$  al eje  $h\nu$ .

En la Figura 24a y Figura 24b se presentan los gráficos de  $T\alpha d$  para el sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, respectivamente, a partir de Ecuación 9. De acuerdo a las pendientes observadas, ambas muestras poseen un  $E_g$  directo de 2.4 eV. Los valores de  $E_g$  directo considerando la transmitancia y reflectancia (ecuación 8) de las películas son 1.97 y 2.2 eV para el  $\text{Cu}_x\text{S}$  sin y con tratamiento, respectivamente. Estos valores son ligeramente mayores al que presenta Liude 1.8eV [22]. En la tabla 6 se muestran las variaciones de  $E_g$ , directa e indirecta, calculadas a partir de la ecuaciones (8) y (9) para el sulfuro sintetizado en medio acuoso.

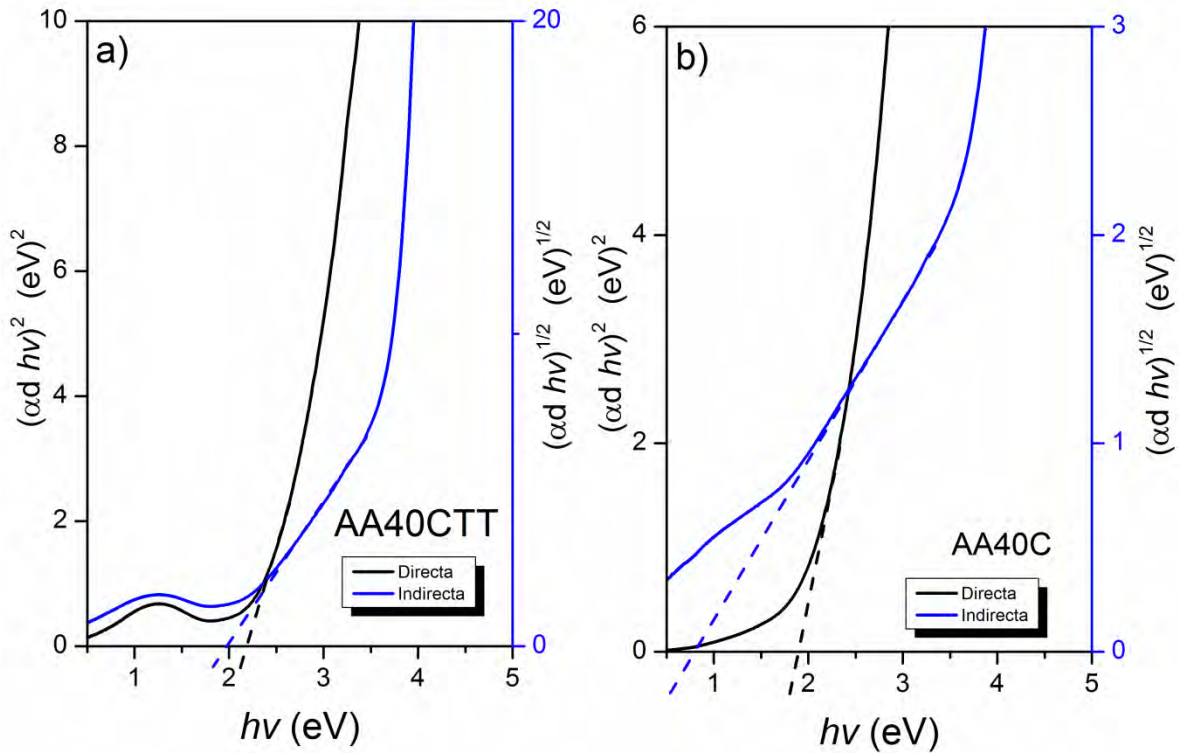


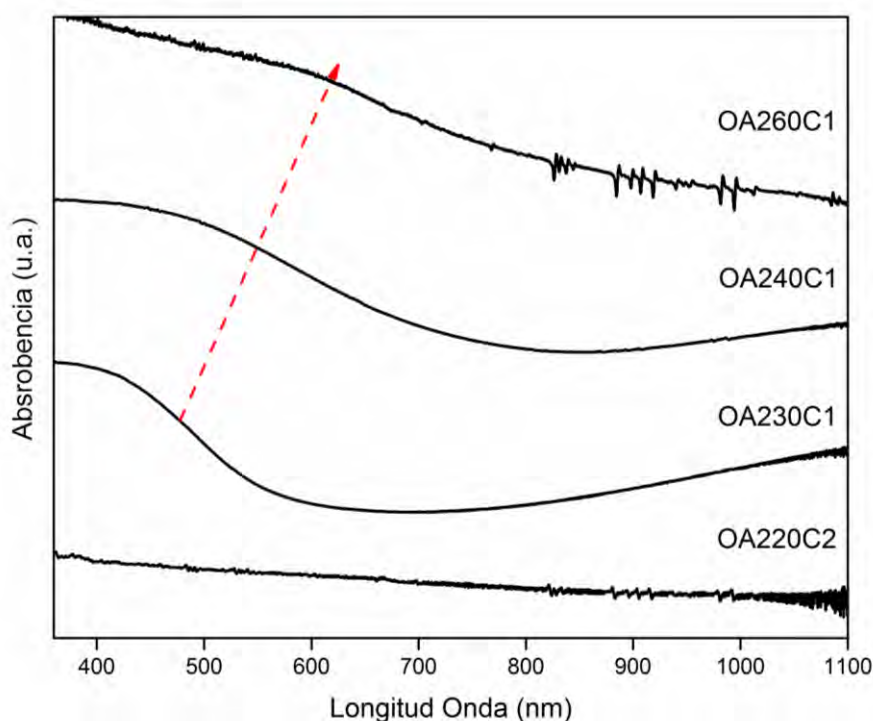
Figura 24. Grafico de Tauc para transiciones permitidas directas  $((\alpha d h\nu)^2 vs h\nu)$ , línea de color negro, e indirectas  $((\alpha d h\nu)^{1/2} vs h\nu)$ , línea de color azul para el  $Cu_xS$  sintetizado en medio acuoso a) con tratamiento térmico y b) sin tratamiento térmico.

Tabla 7. Valores de  $E_g$  del  $Cu_xS$  sintetizados en medio acuoso, obtenidos a partir de las ecuaciones 8 y 9.

Sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso	Energía de Banda Prohibida (eV)			
	$d\alpha = \text{Ln} [ \frac{((1-R)^4 + 4T^2R^2)^{1/2} - (1-R)^2}{2TR^2} ]$		$d\alpha = -\text{Ln T}$	
	Indirecto	<b>Directo</b>	Indirecto	Directo
AA40C	1.3	<b>2.4</b>	0.82	1.97
AA40CTT	2	<b>2.4</b>	1.96	2.2

La temperatura de reacción del sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico influye directamente en la absorbencia óptica (Figura 25). En los espectros, se observa que la muestra de 220 °C no presenta un umbral definido, mientras que las muestras a 230 °C y

240 °C se observan dos bandas en el infrarrojo y en el visible. La banda de absorción presentada a longitudes cortas se desplaza de 450 a 600 nm a medida que la temperatura de síntesis incrementa de 230 a 260 °C, mientras que la banda de absorción en el infrarrojo disminuye. Esta disminución se atribuye a las deficiencias de cobre debido a la introducción de  $S_2^{2-}$  en la red cristalina del sulfuro de cobre, por lo tanto su estructura cristalina y propiedades ópticas se modifican [102]. Esto es consistente con los resultados experimentales de rayos X, ya que la fase calcocita,  $Cu_2S$ , obtenida a 230 y 240 °C cambia a la fase digenita,  $Cu_{1.8}S$ , a una temperatura de 260 °C. Es decir, al variar la fase cristalina del sulfuro de cobre en función de la temperatura de reacción, se observa un decremento en la absorbencia hacia el infrarrojo, modificándose también la absorbencia en el visible, esto es atribuible a las transiciones intrabandas (absorción) de los estados de valencia a los estados no ocupados [103].



**Figura 25.** Absorbencia del sulfuro de cobre en película de las síntesis en medio orgánico.

Para el sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico también se calcularon con el gráfico de Tauc las transiciones directas e indirectas (Figura 26) y se presentan los valores de  $E_g$  en la tabla 8. De acuerdo a los gráficos observamos que éstos también poseen  $E_g$  para transiciones directas, todos con valores muy cercanos al reportado de 1.7 eV [22].

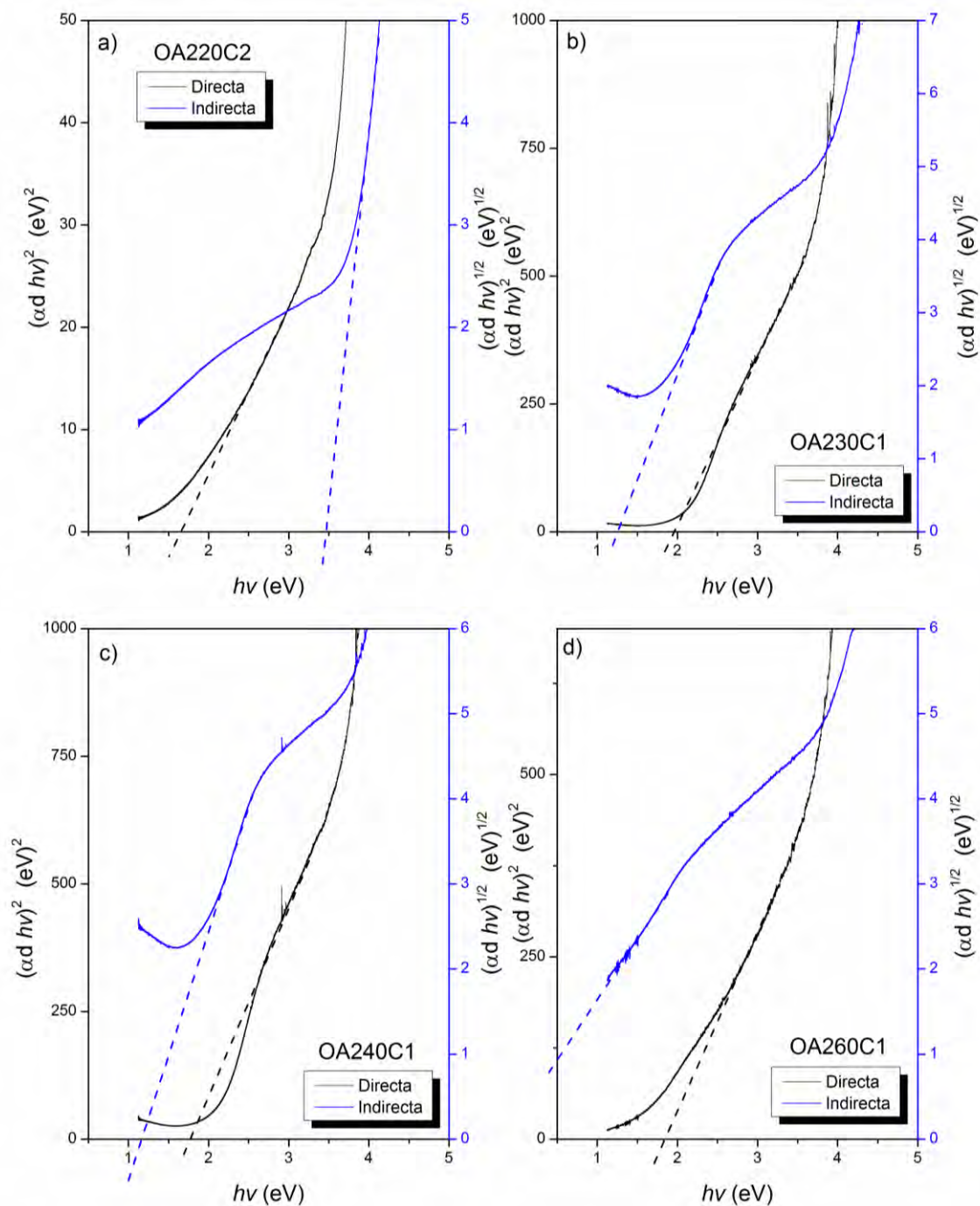


Figura 26. Grafico de Tauc para transiciones permitidas directas  $((\alpha d h\nu)^2 vs h\nu)$ , línea de color negro, e indirectas  $((\alpha d h\nu)^{1/2} vs h\nu)$ , línea de color azul para el  $Cu_xS$  sintetizado en medio orgánico a: a) 220, b) 230, c) 240 y d) 260 °C.

**Tabla 8. Valores de  $E_g$  del  $Cu_xS$  sintetizados en medio orgánico a diferentes temperaturas de reacción, obtenidos a partir de la ecuación 9.**

Sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico	$E_g$ $d\alpha = -\ln T$ (eV)	
	Indirecto	Directo
OA220C2	---	1.57
ON220C1	1.29	2.19
OA230C1	1.54	1.87
OA240C1	1.11	1.76
OA260C1	---	1.6

El valor de  $E_g$  directo para el sulfuro sintetizado bajo atmósfera de nitrógeno es el más alto, en comparación con los otros, ya que como se dijo anteriormente se cree que éste se oxidó. Los otros sulfuros sintetizados en atmósfera de argón exponen valores de  $E_g$  muy cercanos, a pesar de las variaciones en su absorbencia.

### 3.5 Resistencia por Cuadro por Cuatro Puntas

Con el propósito de estudiar la conductividad eléctrica del sulfuro de cobre y saber si posee propiedades eléctricas adecuadas para usarse en dispositivos fotovoltaicos se midió su resistencia por cuadro con un equipo de cuatro puntas. Los valores medidos se promediaron y se muestran en la Figura 27. Se observa que la cristalinidad influye en la resistencia del sulfuro de cobre; ya que se midieron resistencias desde  $10^7$  hasta  $10^3 \Omega/\text{sq}$ .

Al comparar la resistencia por cuadro del  $Cu_xS$  sintetizado en medio acuoso se observa que el tratamiento térmico disminuyó la resistencia por cuadro tres órdenes de magnitud. Aunque se esperaba que el sulfuro sometido a tratamiento térmico tuviese una energía de band gap mucho menor en comparación con el que no recibió el tratamiento térmico, éstos poseen valores de  $E_g$  muy similares. El descenso en la resistencia por cuadro del sulfuro que recibió el tratamiento térmico puede atribuirse a que dicho tratamiento se hizo bajo una atmósfera de aire por lo que el sulfuro pudo haberse oxidado.

El  $Cu_xS$  sintetizado en medio orgánico a  $230^\circ\text{C}$  posee una resistencia por cuadro de  $10^5 \Omega/\text{sq}$  y los sulfuros sintetizados a  $220^\circ\text{C}$  y  $240^\circ\text{C}$  de  $10^7 \Omega/\text{sq}$ , mientras que la muestra obtenida a  $260^\circ\text{C}$  está en  $\sim 10^2 \Omega/\text{sq}$ . La significativa disminución en la resistencia por cuadro del sulfuro sintetizado a  $260^\circ\text{C}$  es coherente con los resultados de difracción por rayos X, dado que la deficiencia de cobre en la fase digenita ( $Cu_{1.8}S$ ) aumenta la



conductividad eléctrica del sulfuro [99] [104]. Por lo tanto, la disminución de resistencia eléctrica se debe al aumento de los portadores libres relacionados con la fase cristalina presente.

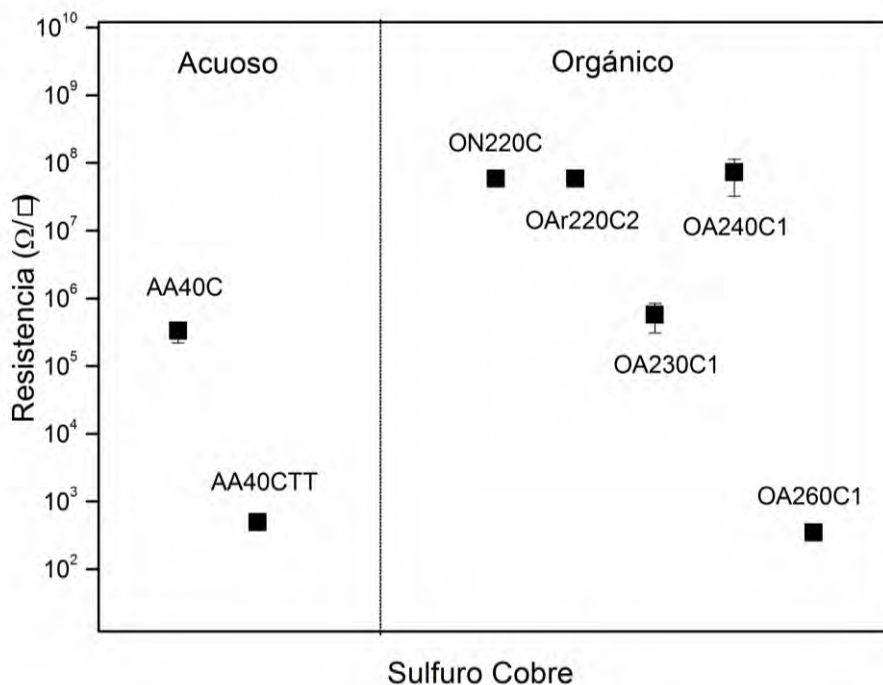


Figura 27. Resistencia por cuadro del sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y en medio orgánico

### 3.6 Respuesta fotoconductiva

Esta técnica nos ayuda a estudiar la sensibilidad de los materiales a la exposición de la luz; se relaciona con los portadores excedentes fotogenerados en el material con una frecuencia tal que la energía del fotón sea igual o mayor a la energía de banda prohibida. En la Figura 28 y Figura 29 se muestra la sensibilidad del sulfuro de cobre a la exposición de la luz con una intensidad de 250 W/cm<sup>2</sup>, utilizando contactos de plata y aplicando un potencial de 1 V durante 50 s de iluminación para monitorear la respuesta del material durante dicha exposición.

En la Figura 28 observamos la fotocorriente del Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio acuoso sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico (a y b, respectivamente), las curvas presentan el comportamiento de “aleta de tiburón”; en la zona de iluminación, de 20 a 70 s, el comportamiento de la curva es exponencial, esto se debe a las transiciones intrabanda dentro del material, para ambos sulfuros; el decaimiento de la fotocorriente en oscuridad,

de 70 a 120 s, también es gradual, esto puede deberse a la falta de cristalinidad o a posibles contaminantes que crean estados superficiales donde se llevan a cabo recombinaciones de los portadores creados. La curva no llega hasta el valor inicial posiblemente por una acumulación de carga debido a estados de trampas, los cuales prolongan el proceso de salida de los portadores del semiconductor.

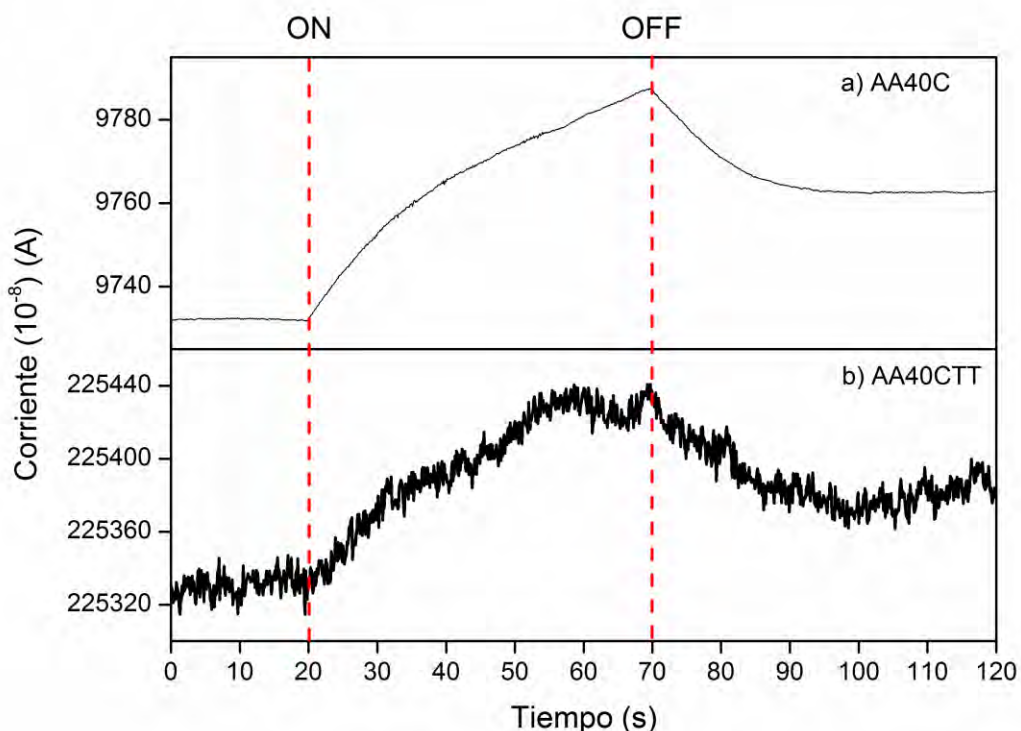


Figura 28. Fotorespuesta de sulfuro de cobre en película delgada sintetizado en medio acuoso a) sin tratamiento térmico (AA40C), y b) con tratamiento térmico (AA40CTT).

En la Figura 29a observamos que el sulfuro sintetizado en medio orgánico a 220 °C no presentan fotogeneración de portadores de carga, a diferencia del sintetizado a 230, 240 y 260 °C (Figura 29b, 27c y 27d, respectivamente), que presentan curvas de “aleta de tiburón”, con ligeros incrementos en la intensidad de corriente. El sulfuro sintetizado a 230 °C (Figura 29b) alcanza una estabilidad en iluminación en aproximadamente 40 s, es decir la fotogeneración de portadores se mantiene constante y en oscuridad, de 70 a 120 s, la curva alcanza menores valores a los iniciales, esto debido al decaimiento de portadores.

Para el sulfuro sintetizado a 240 °C (Figura 29c) y a 260 °C (Figura 29d) se observa un incremento exponencial en la corriente bajo iluminación, de 20 a 70 s; y un decaimiento casi hasta los valores iniciales en oscuridad, de 70 a 120 s.

Se generó una mayor intensidad de corriente en el  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado a 260 °C, con valores del orden de  $\sim 10^{-4}$  A, respecto al sintetizado a 230 °C y a 240 °C, cuyos valores son semejantes. Por lo tanto el fenómeno de fotorespuesta también es dependiente de la temperatura de la síntesis en medio orgánico, es decir, de la fase cristalina del sulfuro de cobre.

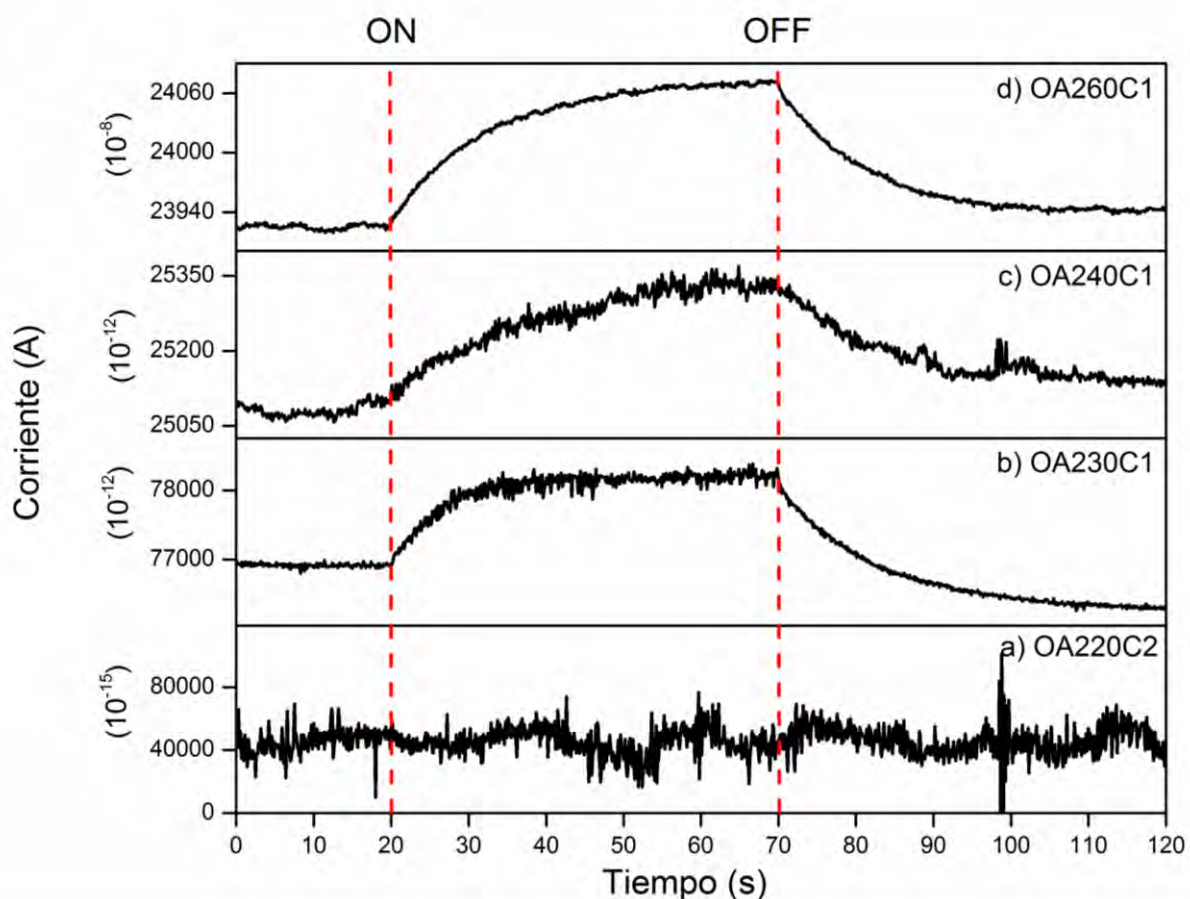


Figura 29. Fotorespuesta de sulfuros de cobre en película delgada sintetizado en medio orgánica a: a) 220 °C (OA220C2), b) 230 °C (OA230C1), c) 240 °C (OA240C2) y d) 260 °C (OA260C1).

### 3.7 Conclusiones Parciales:

#### Sulfuro de Cobre en Medio Acuoso.

1. La síntesis en medio acuoso, nos da como resultado sulfuro de cobre no cristalino y con morfología indefinida, de acuerdo a lo observado en el análisis por rayos X y en las imágenes de TEM.
2. El tratamiento térmico, a 100 °C durante 1 h, no cambia la cristalinidad, morfología, ni estequiometría del  $\text{Cu}_x\text{S}$ , pero si cambia las propiedades ópticas de éste por su posible oxidación.
3. El sulfuro acuoso con tratamiento térmico presenta absorbencia en el infrarrojo, (800 nm a 2000 nm), y una resistencia por cuadro de  $10^{-2} \Omega/\text{sq}$ , tres órdenes de magnitud menor que el sulfuro sin tratamiento térmico.
4. El  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado en medio acuoso, sin y con tratamiento térmico, presentan fotorespuesta, es decir, son sensibles a la fotogeneración de portadores de carga.

#### Sulfuro de Cobre en Medio Orgánico.

5. En la síntesis “one-pot” la termólisis promovida por el incremento en la temperatura de reacción del  $\text{Cu}_x\text{S}$  aumenta las dimensiones de las nanoestructuras, y se observan fase cristalinas diferentes.
6. El sulfuro sintetizado en medio orgánico a 220 °C, no es cristalino y no posee morfología definida. A 230, 240 y 260 °C se obtienen sulfuros cristalinos, con diferentes fases; calcocita a 230 °C, djurleita a 240 °C, y digenita a 260 °C, estas fases estables no se transforman en otras con el tiempo.
7. En la síntesis en medio orgánico a 230, 240 y 260 °C, se observan estructuras definidas, *nanobarras*, que incrementan sus dimensiones, en longitud de 13.5 nm a 17 nm y en anchura de 5.9 nm a 6.5 nm, al promover la termólisis también se promueve el crecimiento en las dimensiones de las nanoestructuras.
8. Al variar la fase cristalina del sulfuro de cobre en función de la temperatura de reacción, se observa un decremento en la absorbencia hacia el infrarrojo, modificándose también la absorbencia en el visible, esto es atribuible a las transiciones intrabandas (absorción) de los estados de valencia a los estados no ocupados.
9. La resistencia por cuadro del  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado en medio orgánico también depende de la fase cristalina presente; ésta disminuye de  $10^7 \Omega/\text{sq}$  para  $\text{Cu}_2\text{S}$  hasta  $10^2 \Omega/\text{sq}$  para  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , coherentes con los resultados de EDS y rayos X.
10. El  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado en medio orgánico presentan fotorespuesta, es decir, son sensibles a luz, excepto el sintetizado a 220 °C.

## Capítulo 4. Heterounión en Volumen P3HT:Cu<sub>x</sub>S

En esta sección se describen las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las heterouniones en volumen entre el P3HT y el sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso y medio orgánico con la finalidad de determinar, si estas poseen propiedades optoelectrónicas deseables para la fotogeneración de energía.

En dispositivos orgánicos, la morfología y orientación de la cadena o cristalinidad de los polímeros han mostrado fuertes efectos en la movilidad de los portadores de carga y en general en la eficiencia del dispositivo [105] [106]. Esto debido a que el transporte de carga es anisotrópico (depende de la dirección), resultante de electrones deslocalizados a lo largo del esqueleto del polímero y a la superposición de los orbitales  $\pi$  [107]. Para el P3HT la movilidad de carga a lo largo de la superposición  $\pi$ - $\pi$  en dirección del esqueleto puede ser tan alta como  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , mientras que puede ser varios órdenes de magnitud menor a lo largo del lado aislante de la cadena alquílica [108] [109]. En consecuencia el transporte de carga, la movilidad, e incluso las propiedades ópticas a través de la capa activa del dispositivo pueden ser significativamente afectados por el ordenamiento y la cristalinidad del P3HT. Aryal estudió la cristalinidad y orientación de la cadena del P3HT por difracción de rayos X con ángulo de incidencia rasante (GIXRD) y encontró que el control de la morfología y la alineación de las cadenas juegan un papel de gran importancia en el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos [110]. En la Figura 30 se muestran las tres típicas orientaciones de las cadenas de P3HT: de borde, de frente y vertical, donde la distancia entre esqueletos  $a \approx 1.69 \text{ nm}$ , la distancia de apilamiento  $b \approx 0.38 \text{ nm}$  y la distancia entre cadenas laterales  $c \approx 0.38 \text{ nm}$ .

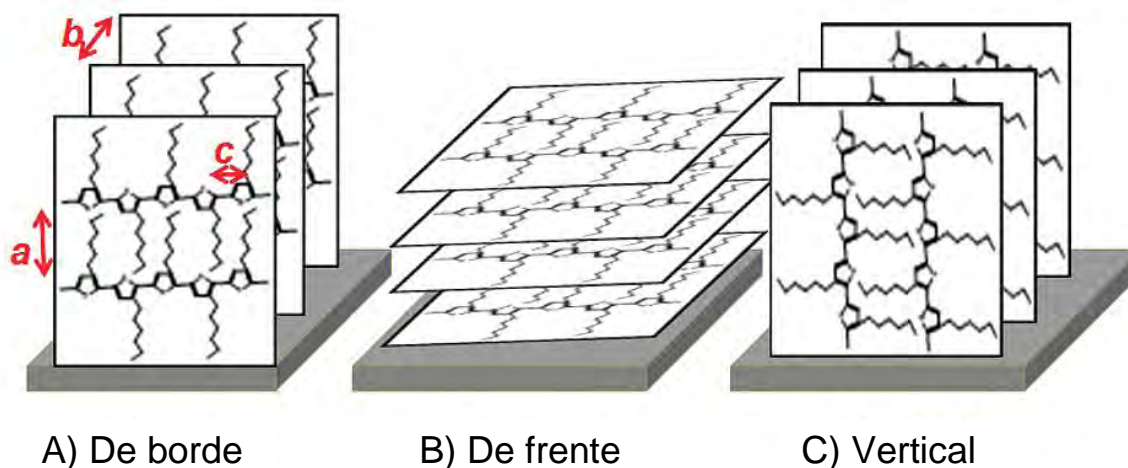


Figura 30. Esquemas de las orientaciones del P3HT: (A) de borde, (B) de frente y (C) vertical [110].

Los siguientes análisis estudiarán cómo la incorporación física del sulfuro de cobre en la heterounión en volumen con el P3HT modifica su morfología y propiedades ópticas.

#### 4.1 Difracción de Rayos X

Se midieron los patrones de difracción por rayos X de las heterouniones construidas con P3HT y sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico para analizar cómo influye la cristalinidad del sulfuro de cobre en el ordenamiento de las cadenas poliméricas; no se realizó el análisis con las heterouniones de sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso porque éstos, con y sin tratamiento térmico, son completamente amorfos (sección 3.1.1, Figura 11).

En la Figura 31 se muestran los patrones de difracción de las heterouniones P3HT:Cu<sub>x</sub>S, no se observan picos correspondientes al sulfuro de cobre, esto debido a que la concentración de sulfuro no nos da intensidades significativas comparadas con las intensidades del polímero. Por otro lado, a bajos ángulos de  $2\theta$  se observa cierto ordenamiento en el polímero y a  $\sim 5.5^\circ$  un pico intenso correspondiente al P3HT.

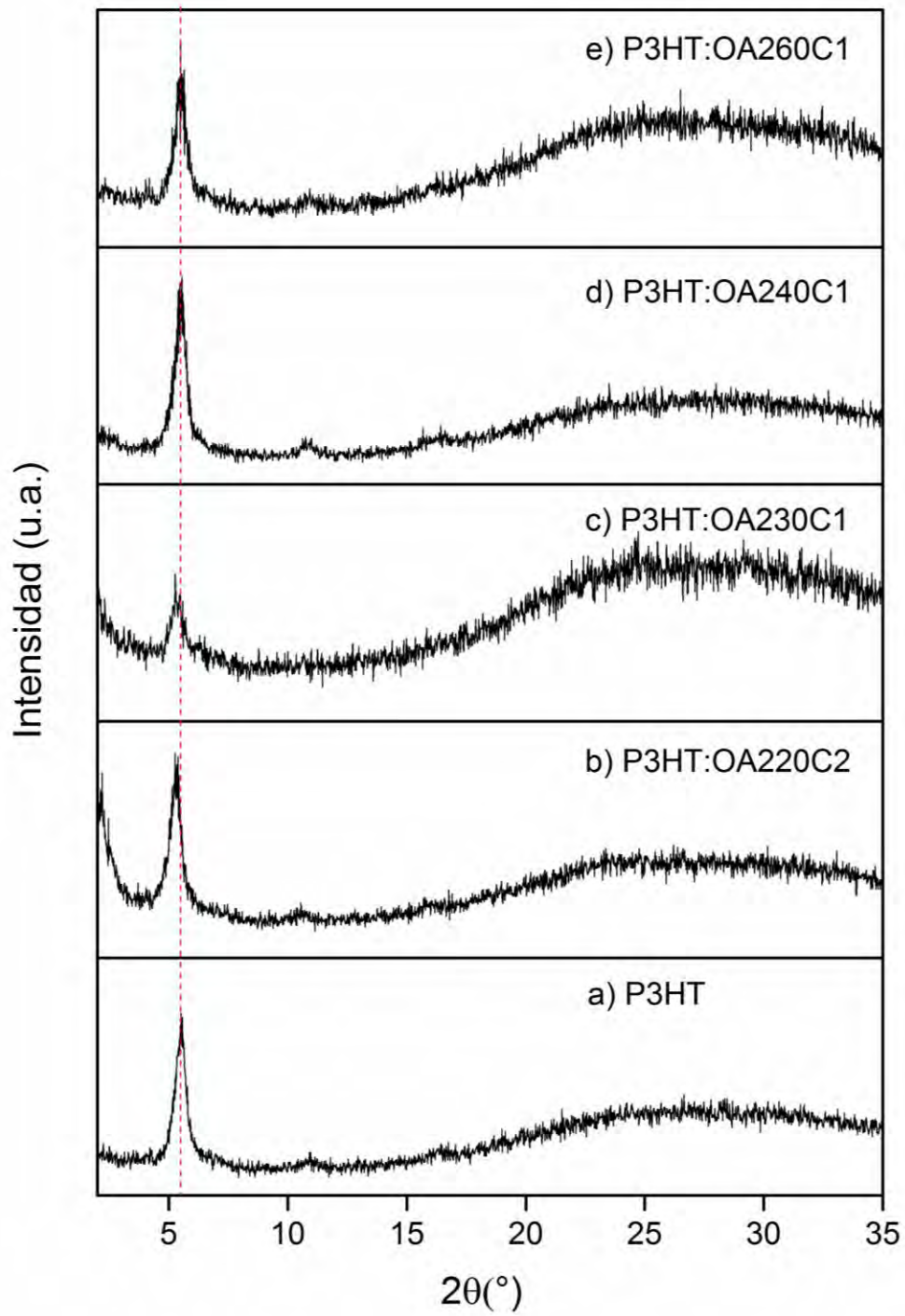


Figura 31. Patrones de difracción de las heterouniones P3HT:Cu<sub>x</sub>S en volumen y la referencia de P3HT sin Cu<sub>x</sub>S.

## 4.2 Absorción Molecular Ultravioleta-Visible

Se estudió la absorbancia de las heterouniones de P3HT:Cu<sub>x</sub>S con la finalidad de saber si la incorporación de Cu<sub>x</sub>S cambia la absorbancia del P3HT.

Al comparar la absorbancia de las heterouniones construidas con el Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio acuoso con la referencia (Figura 32), se observa una ligera variación de ésta alrededor de los 500 nm. No se observa la banda de absorción del Cu<sub>x</sub>S tratado térmicamente (sección 3.1.4, Figura 23a) posiblemente por la concentración de sulfuro usada en la heterounión.

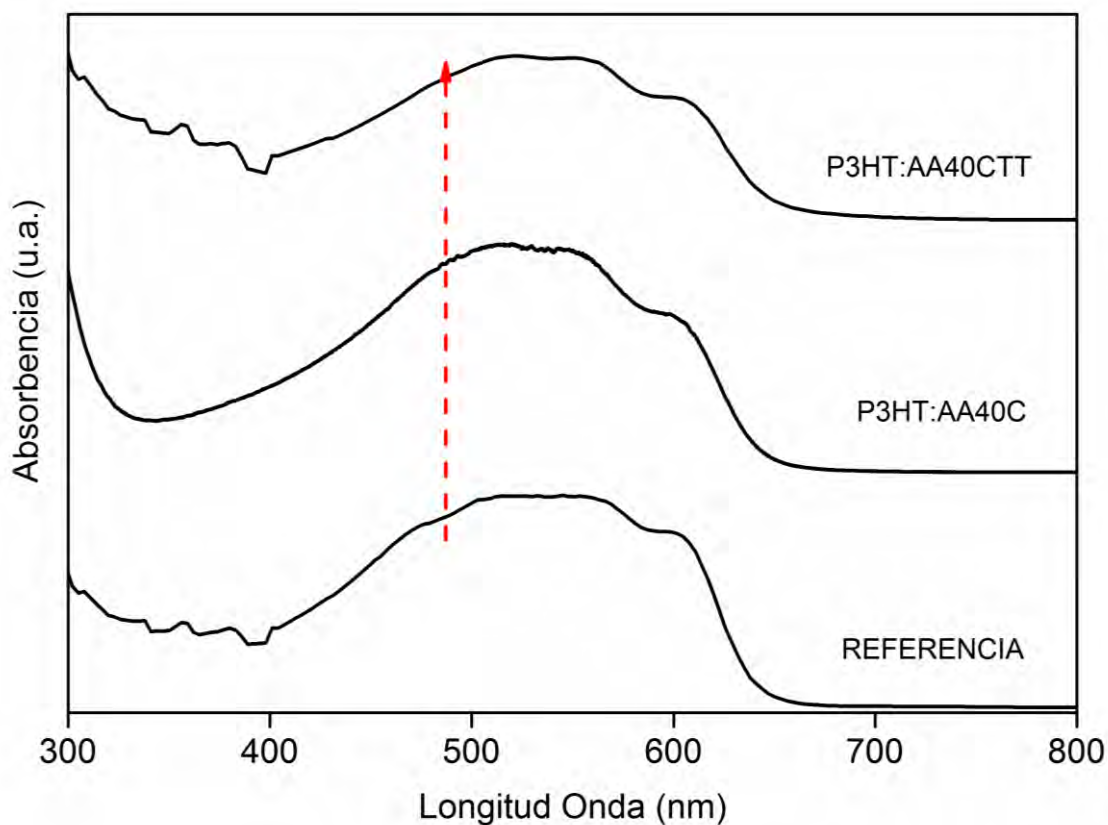


Figura 32. Espectros de absorción UV-Vis de las heterouniones en volumen de P3HT con sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso.



En los espectros de absorción de las heterouniones realizadas con el  $\text{Cu}_x\text{S}$  sintetizado en medio orgánico (Figura 33), se observa un incremento en la absorción hacia menores longitudes de onda, de 500 nm a 400 nm, con respecto a la referencia; no se alcanza a observar el corrimiento hacia el infrarrojo que se presentó en los espectros del sulfuro de cobre en función de la temperatura (sección 3.1.4, Figura 25).

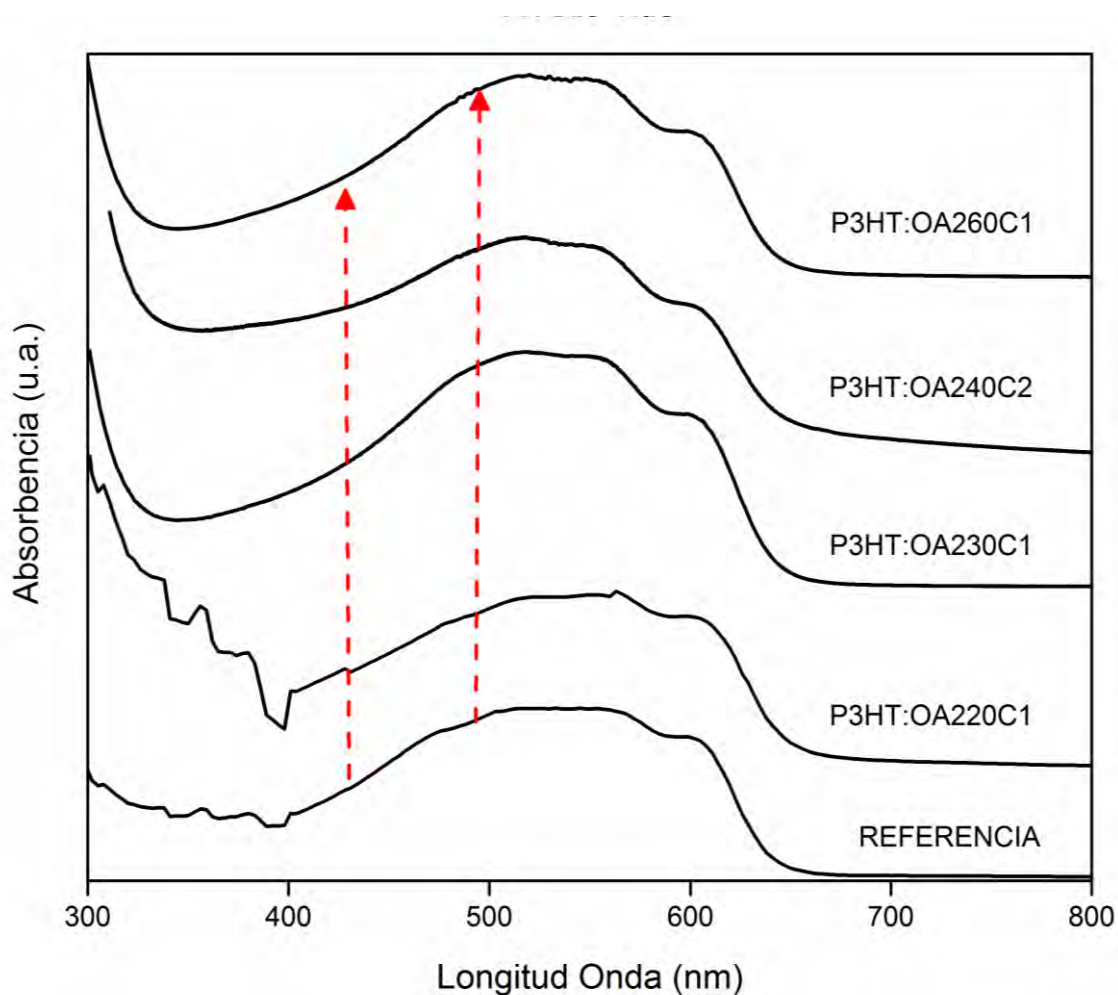


Figura 33. Espectros de absorción UV-Vis de las heterouniones en volumen de P3HT con sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico.

### 4.3 Resistencia por cuadro.

Se midió la resistencia por cuadro de las heterouniones en volumen de P3HT:Cu<sub>x</sub>S, con un equipo de cuatro puntas, para estudiar los cambios en la conductividad del polímero al incorporar el sulfuro. La resistencia por cuadro de las heterouniones de P3HT:Cu<sub>x</sub>S (Figura 34) no cambia significativamente comparada con la resistencia por cuadro del P3HT, todas éstas están en un rango de  $10^7$ - $10^8$  Ω/sq.

En las heterouniones realizadas con el Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio acuoso con y sin tratamiento térmico, las resistencias por cuadro medidas son menores que la del P3HT; aunque al comparar el sulfuro sintetizado en medio acuoso, el sulfuro tratado térmicamente cambia significativamente su resistencia por cuadro (sección 3.1.5, Figura 24). En la heterounión se encuentra en el mismo orden de magnitud comparado con aquel que no fue tratado térmicamente ( $\sim 10^8$  Ω/sq). Las resistencias por cuadro de la heterounión con el Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio orgánico a 220 °C es muy similar a las medidas en las heterouniones con el sulfuro acuoso.

Las heterouniones con el sulfuro sintetizado en medio orgánico a 230 °C, 240 °C y 260 °C presentan una resistencia por cuadro superior a la resistencia del P3HT, aunque siguen en valores cercanos, dentro de un orden de magnitud. El sulfuro sintetizado a 260 °C posee, junto al sintetizado en medio acuoso y tratado térmicamente, las resistencias más bajas; pero al incorporarlo a la heterounión con el P3HT da el valor de resistencia por cuadro más alto. Estos resultados podrían atribuirse a que la cantidad de sulfuro de cobre en el bulto no es la adecuada para lograr una variación significativa en la conductividad, por eso todos se encuentran dentro del rango mencionado.

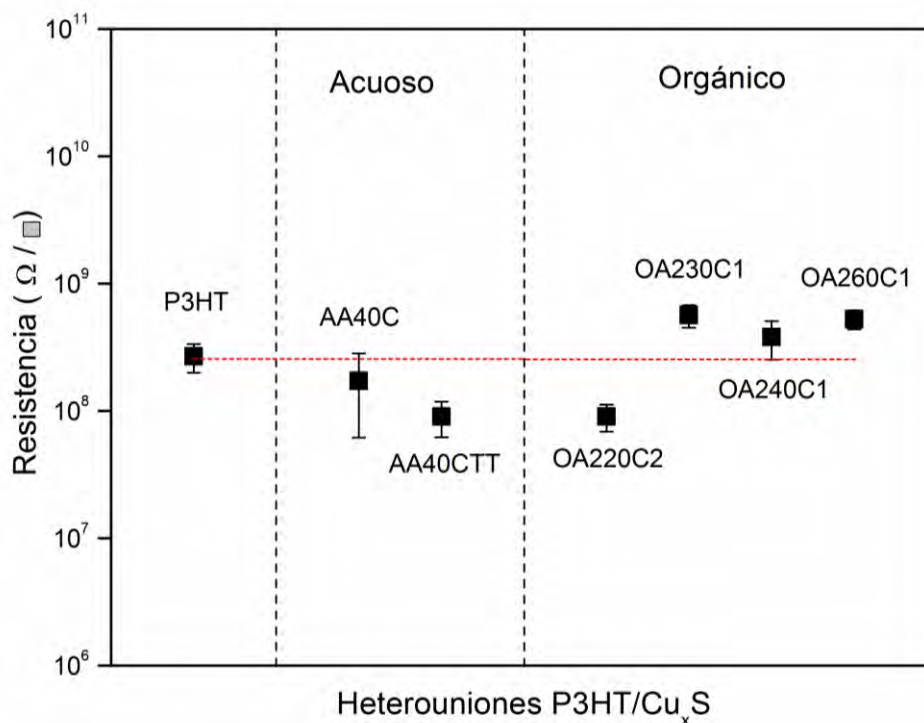


Figura 34. Resistencia por cuadro de las heterouniones P3HT:Cu<sub>x</sub>S.

#### 4.4 Corte de la Heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S vista por Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se usó una técnica histológica de fijación por inmersión en resina para observar la distribución de las nanoestructuras de Cu<sub>x</sub>S en las heterouniones de P3HT:Cu<sub>x</sub>S, con el microscopio electrónico de transmisión, JEM-1010. Esta técnica es usada para fijar especímenes celulares y no se ha reportado en la investigación y caracterización de materiales pero nos dará la certeza que las nanoestructuras se encuentran dentro en la heterounión.

Las heterouniones se removieron de los sustratos y se fijaron en resina para poder cortarse con un micrótopo y montarse en una rejilla de cobre (SPI supplies® Brand Formvar® Coated Grids Mesh Pack (100) in slide-A-Grid Box 3330C); se observaron a diversas ampliaciones con un voltaje de 80kV.

En la Figura 35 se presentan las micrografías de los cortes de las heterouniones construidas con el sulfuro sintetizado a: 230°C, a y b; 240°C, c y d; ya 260°C, e y f.

En la Figura 35a y b se observan cúmulos grandes de polímero y cadenas cortas de *nanobarras* (3 unidades) iguales a las observadas en el análisis hecho al sulfuro OA230C1 (Figura 16); en los incisos c y d se observan más cúmulos aunque de menor tamaño y también se logran ver cadenas cortas de *nanobarras*, como las observadas en las micrografías del sulfuro OA240C1 (Figura 17); en e y f se observan menos cúmulos de material y algunas estructuras muy semejantes a los *nanodiscos* y nanopartículas irregulares mostrados en las imágenes de TEM (Figura 18).

Con estas imágenes podemos asegurar que las nanoestructuras se encuentran dentro de la heterounión pero no podemos saber en qué parte de ella; podrían estar en la superficie, interactuando con los contactos o en el fondo del sustrato.

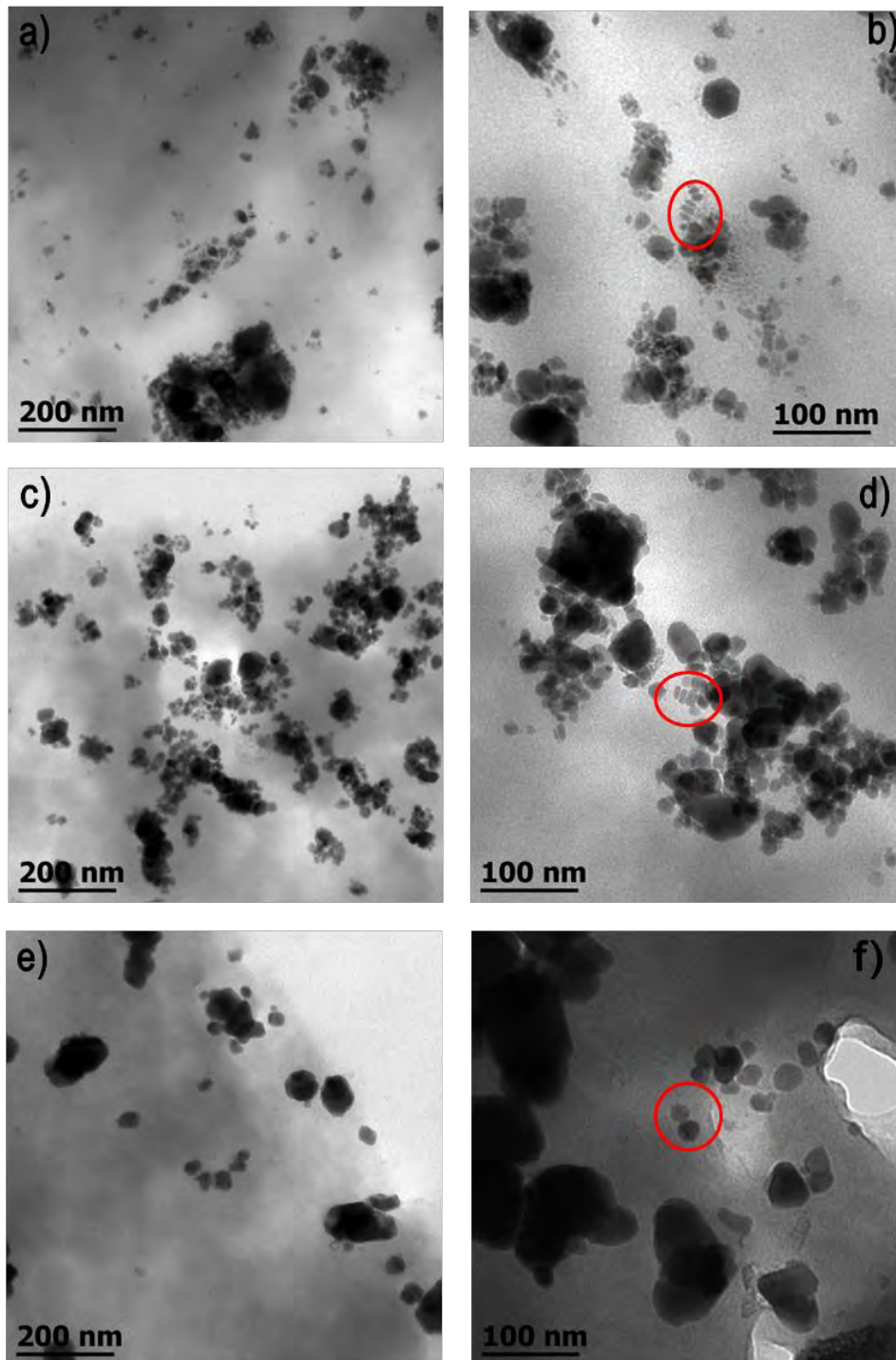


Figura 35. Imágenes TEM de los cortes de la heterouniones: a) P3HT:OA230C1 (200 nm) y b) P3HT:OA230C1 (100 nm); c) P3HT:OA240C1 (200 nm) y d) P3HT:OA240C1 (100 nm) y e) P3HT:OA260C1 (200 nm) y f) P3HT:OA260C1 (100 nm).

#### 4.4 Conclusiones Parciales:

1. En el análisis de difracción por rayos X de la heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S, no se observan los picos de difracción del Cu<sub>x</sub>S, esto debido a que la cantidad de polímero es mayor respecto a la del sulfuro; sólo se observa cierto ordenamiento a bajos ángulos dado por las cadenas poliméricas; debido a esto tampoco observamos cambios en las propiedades eléctricas de la heterounión.
2. En la heterounión en volumen el Cu<sub>x</sub>S incrementa ligeramente la absorbencia del P3HT a ~ 500 nm; no se observan los corrimientos hacia el infrarrojo que se observaron en los espectros de los sulfuros sin polímero, probablemente por la concentración usada.
3. El Cu<sub>x</sub>S no cambia significativamente la resistencia por cuadro del P3HT, es decir, las heterouniones P3HT:Cu<sub>x</sub>S poseen resistencias por cuadro entre 10<sup>7</sup> a 10<sup>8</sup> Ω/sq.
4. El Cu<sub>x</sub>S se encuentra dentro de la película de P3HT pero no podemos saber en dónde exactamente, si cerca del fondo, en el medio o en la superficie.

## Capítulo 5. Dispositivos Fotovoltaicos

### ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:Cu<sub>x</sub>S/Au

Con el fin de evaluar al Cu<sub>x</sub>S como un mediador de transporte de carga en una celda solar híbrida, se usaron las heterouniones en volumen de P3HT:Cu<sub>x</sub>S para construirlos siguientes dispositivos fotovoltaicos:

**Tabla 9. Dispositivos construidos con la heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S.**

Sulfuro de Cobre	Dispositivo
---	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT/Au
AA40C	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:AA40C/Au
AA40CTT	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:AA40CTT/Au
OA220C2	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA220C2/Au
ON220C1	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:ON220C1/Au
OA230C1	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA230C1/Au
OA240C1	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA240C1/Au
OA260C1	ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA260C1/Au

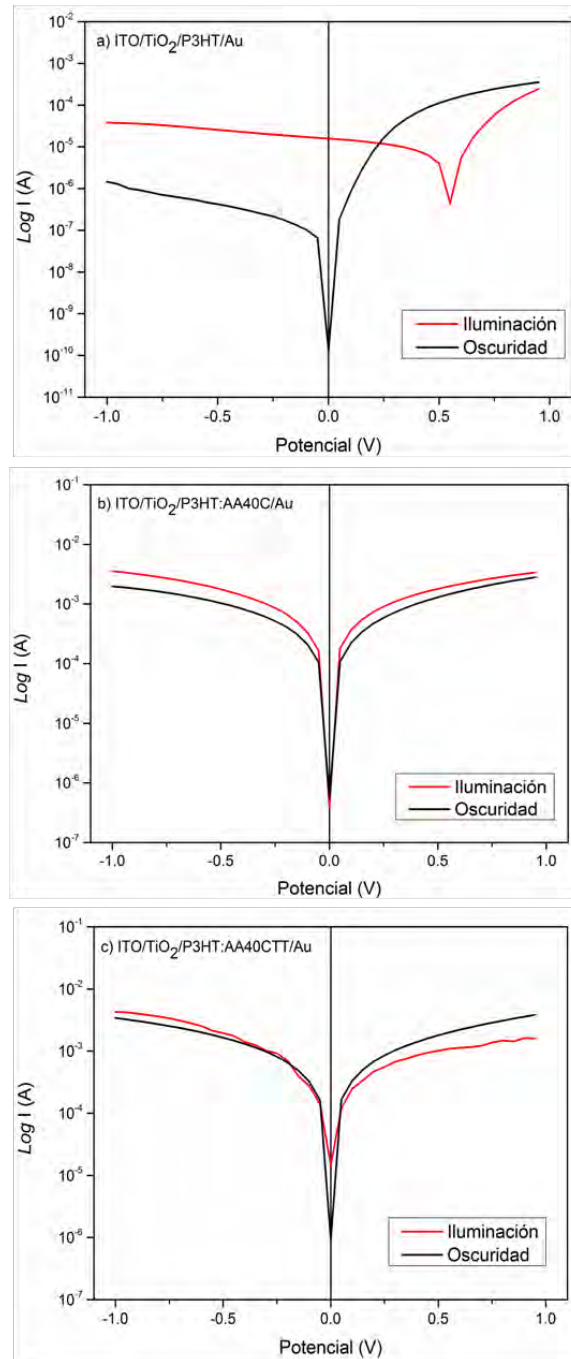
Éstos se caracterizaron eléctrica y morfológicamente; a continuación se presentan los resultados obtenidos.

#### 5.1 Curvas I-V

La heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S se evaluó como mediador de transporte de carga en la capa activa de los dispositivos, ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:Cu<sub>x</sub>S/Au, descritos en la Tabla 9. En las siguientes figuras se presentan curvas potencial vs intensidad de corriente (log A) de los dispositivos bajo iluminación y oscuridad, los dispositivos presentan fotosensibilidad pero no un efecto fotovoltaico.

En la Figura 36 se compara el dispositivo de referencia, ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/Au, que no posee Cu<sub>x</sub>S en su capa activa, con los dispositivos construidos con la heterounión en volumen de P3HTy sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso, con y sin tratamiento térmico (Figura 36b y Figura 36c, respectivamente). El dispositivo de referencia (Figura 36a) presenta el desplazamiento típico de la curva bajo iluminación, mientras que los dispositivos construidos con el Cu<sub>x</sub>S acuoso no; presentan ligera fotosensibilidad pero no efecto fotovoltaico. Estos dispositivos muestran una baja rectificación, tanto en iluminación como

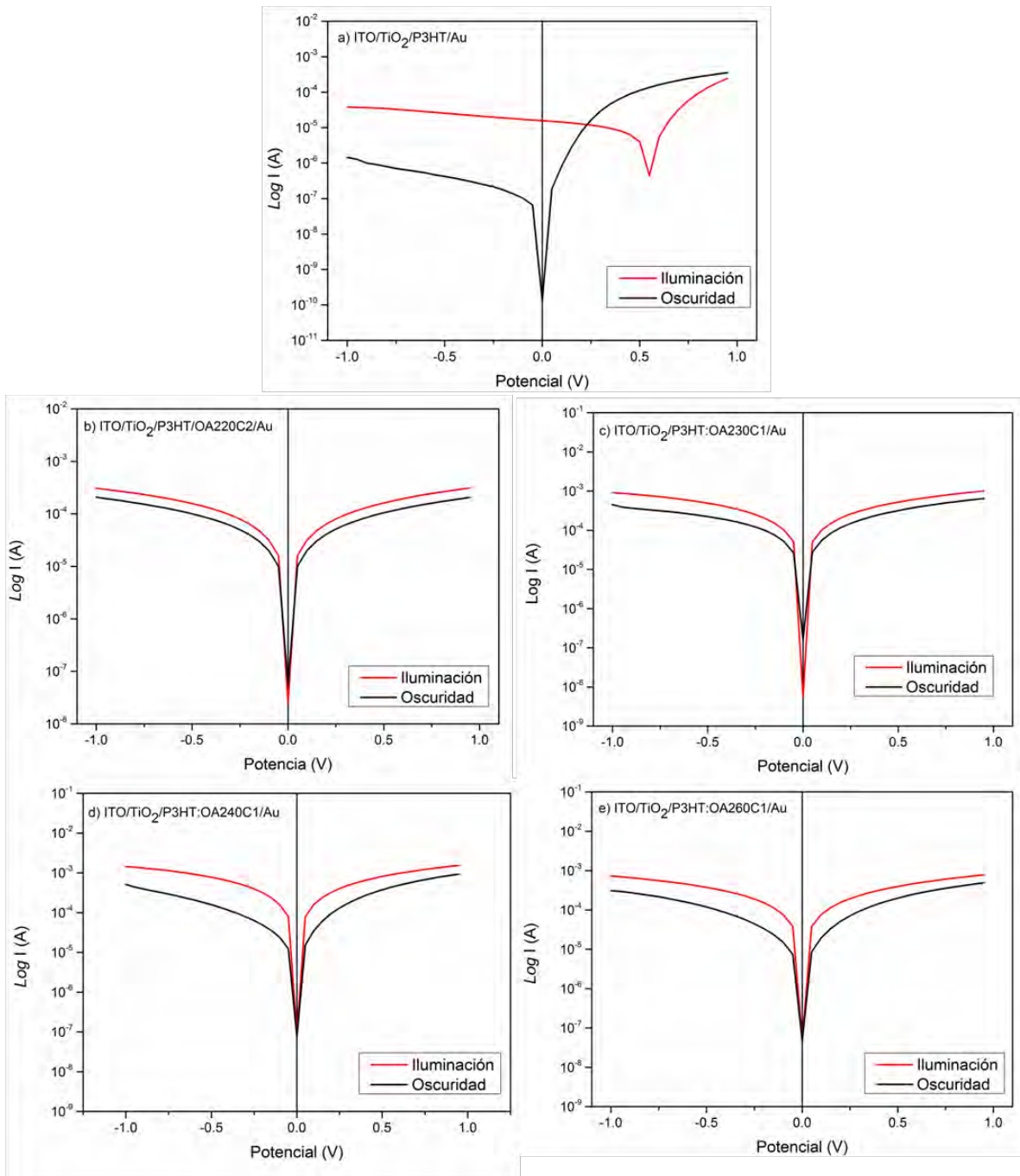
en oscuridad y una intensidad de corriente en iluminación ligeramente mayor que en oscuridad.



**Figura 36. Curvas de potencial vs intensidad de corriente: a) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/Au, b) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:AA40C/Au y c) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:AA40CTT/Au**



En la Figura 37 se presentan las curvas de los dispositivos construidos con la heterounión de P3HT y sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a 220, 230, 240 y 260 °C (a, b, c, d, respectivamente), se observa el mismo comportamiento que con el sulfuro sintetizado en medio acuoso, no hay efecto fotovoltaico. Estos dispositivos, poseen una baja rectificación tanto en iluminación como en oscuridad, y presentan mayor intensidad de corriente en iluminación.



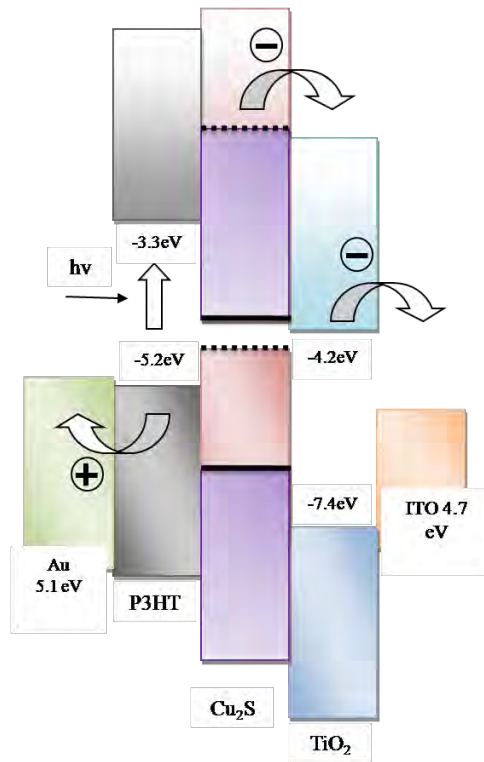
**Figura 37. Curvas de potencial vs intensidad de corriente: a) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/Au, b) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/OA220C2/Au, c) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/OA230C1/Au, d) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/OA240C1/Au y e) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/OA260C1/Au.**

En la Tabla 10 se presentan los parámetros eléctricos del dispositivo de referencia.

**Tabla 10. Parámetros Eléctricos del dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT/Au.**

Dispositivo	Oscuridad				Iluminación				
	$\phi$ (eV)	$J_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	n	FR (±1V)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (A/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)	FR (±1V)
Referencia	0.784	6.17E-7	1.59	3.58E- 3	0.55	1.57E-5	0.37	0.0326	2.79E- 2

En los dispositivos construidos con la heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S se observa una pérdida del efecto fotovoltaicos posiblemente debido a que los niveles energéticos del sulfuro de cobre se encuentran desfasados, es decir, por encima o debajo de los niveles propuestos en la justificación de este trabajo (Figura 1), impidiendo con esto el transporte electrónico en la heterounión. A continuación se presentan el posible esquema (Figura 38). La línea sólida representa la opción que los niveles electrónicos del Cu<sub>x</sub>S estén por debajo de lo planteado y la línea punteada que estén por encima dificultando la separación y transporte de cargas.



**Figura 38. Desfasamiento de los niveles energético propuesto para el sulfuro de cobre.**

El desempeño de dichos dispositivos también puede deberse a la afinidad que existe entre el oro y el cobre, podría existir una difusión del oro hacia el cobre rompiendo así la heterounión (Figura 39).

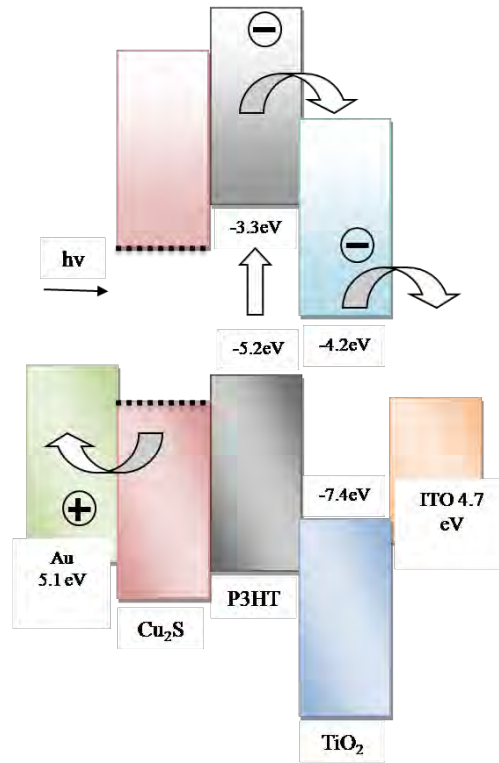


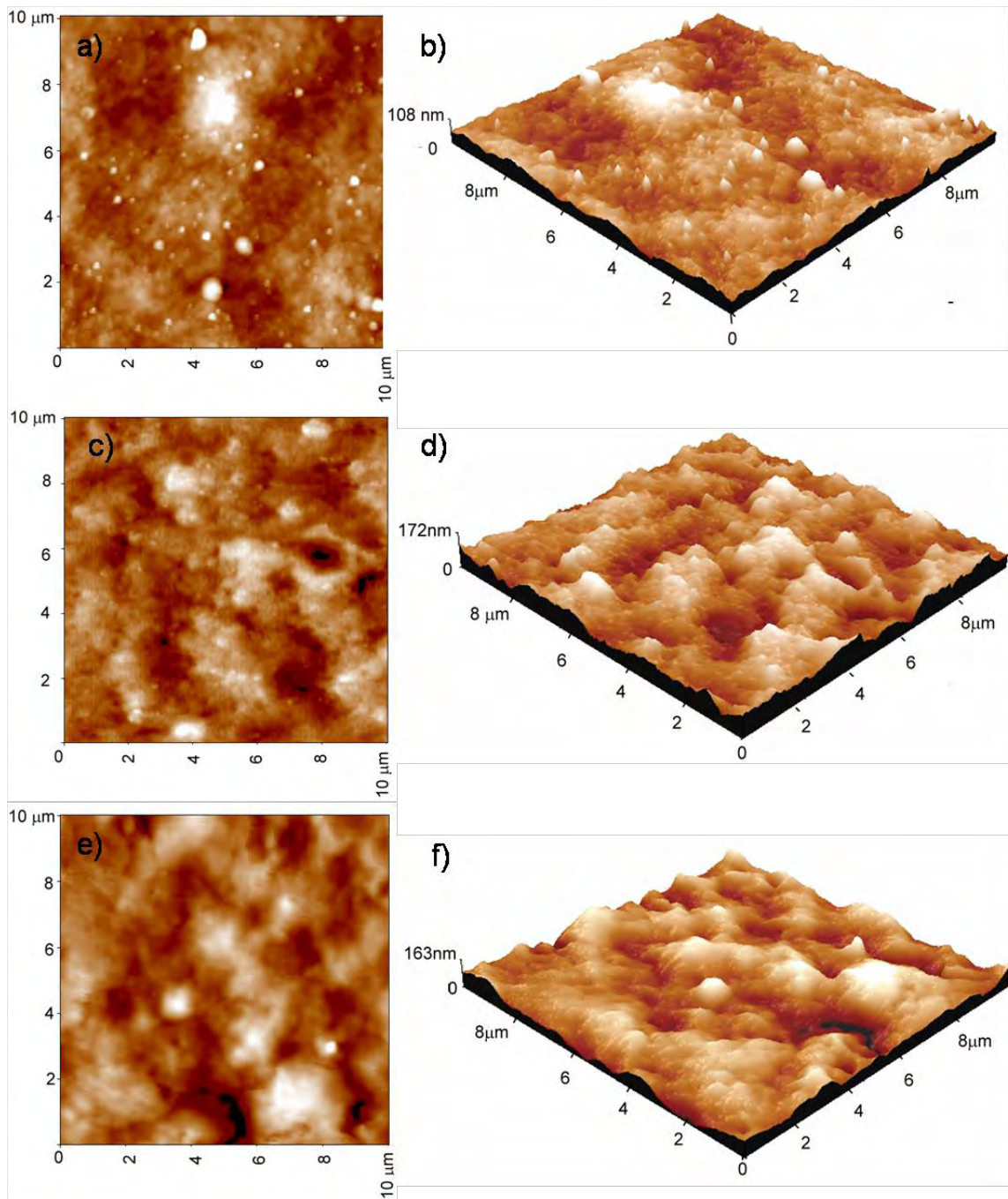
Figura 39. Diagrama de niveles energéticos propuestos.

## 5.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Con la microscopia de fuerza atómica se estudió la morfología superficial de los dispositivos construidos, y se evaluó el impacto de la heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S en la rugosidad de éstos. En las Figura 40 y Figura 41 se presentan las imágenes de AFM en dos y tres dimensiones de los dispositivos construidos. A partir de estas figuras se calcularon los valores promedio de la rugosidad utilizando una herramienta para la visualización y análisis de datos provenientes de microscopios de barrido por sonda (*Imager 4.62*).

En el análisis topográfico por AFM de los dispositivos construidos con la heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S se observan diferencias en sus superficies, es decir, la incorporación de sulfuro de cobre modificó el acomodamiento de las moléculas de polímero y con esto la morfología de la capa final de la heterounión en volumen en el dispositivo fotovoltaico.

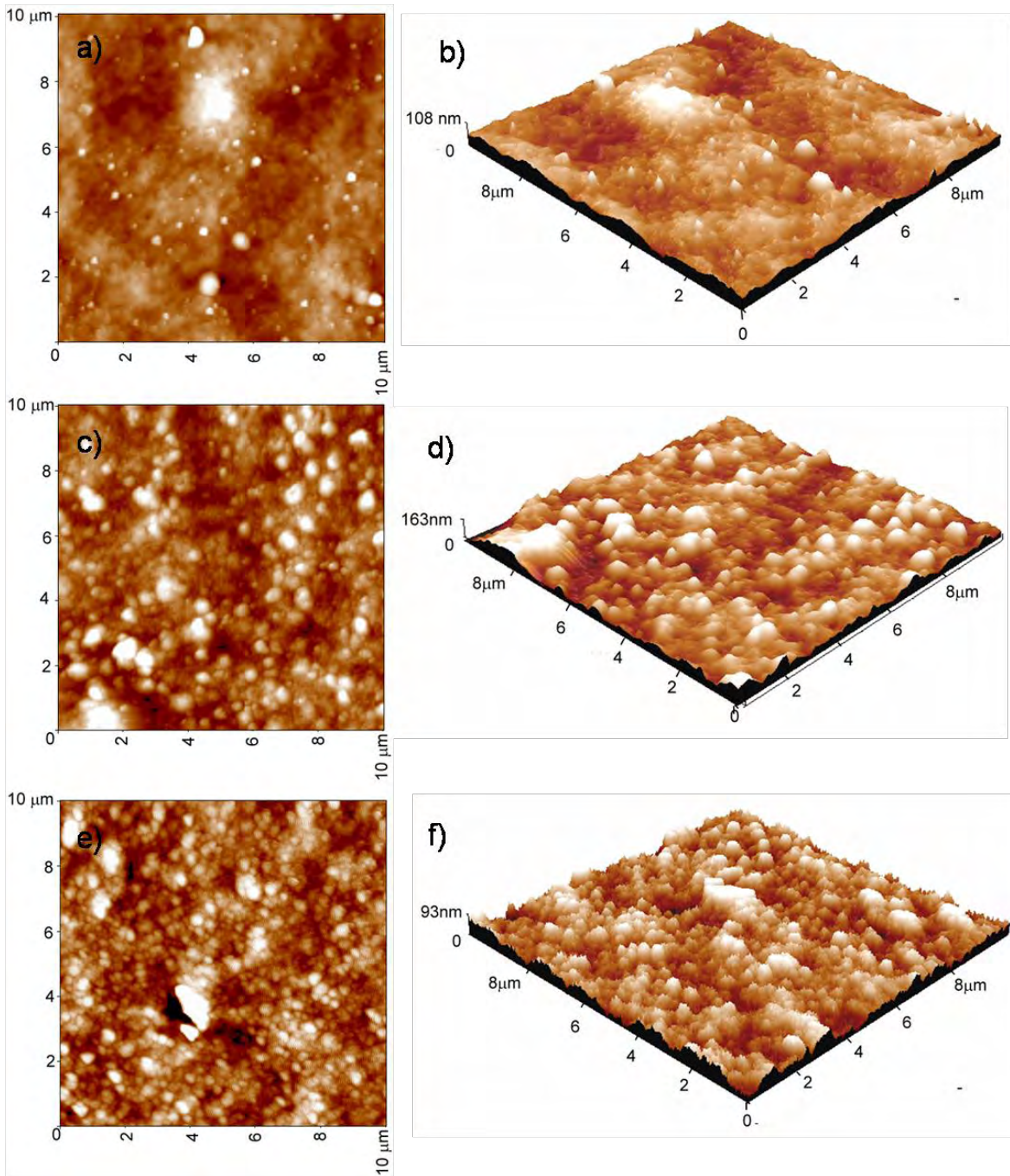
En la Figura 40 se compara el dispositivo de referencia (imágenes en 2D y 3D, Figura 40a y Figura 40b respectivamente) con los dispositivos que contienen Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio acuoso sin tratamiento térmico (imágenes en 2D y 3D, Figura 40c y Figura 40d respectivamente) y con tratamiento térmico (imágenes en 2D y 3D, Figura 40e y Figura 40f respectivamente). En el dispositivo de referencia se observan canales irregulares y también pequeños aglomerados con morfologías irregulares; en la imagen en 3D (Figura 40b) se observa que estas aglomeraciones son de morfologías irregulares con terminaciones en punta. En las imágenes del dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:AA40C/Au (Figura 40c), se observan canales y aglomerados mucho más grandes con respecto al dispositivo de referencia; y en la imagen en 3D (Figura 40d), se observa que estas aglomeraciones forman crestas que terminan en picos. En el dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:AA40CTT/Au (Figura 40e) también se observan estos canales y crestas irregulares pero menos definidas que las del dispositivo que se construyó con el sulfuro al que no se le dio tratamiento térmico; la diferencia en el tamaño de los aglomerados entre estos dos dispositivos (b y c), se observa en el cambio de rugosidad de  $17.53 \pm 3.01$  a  $25.27 \pm 4.80$  nm (Tabla 11).

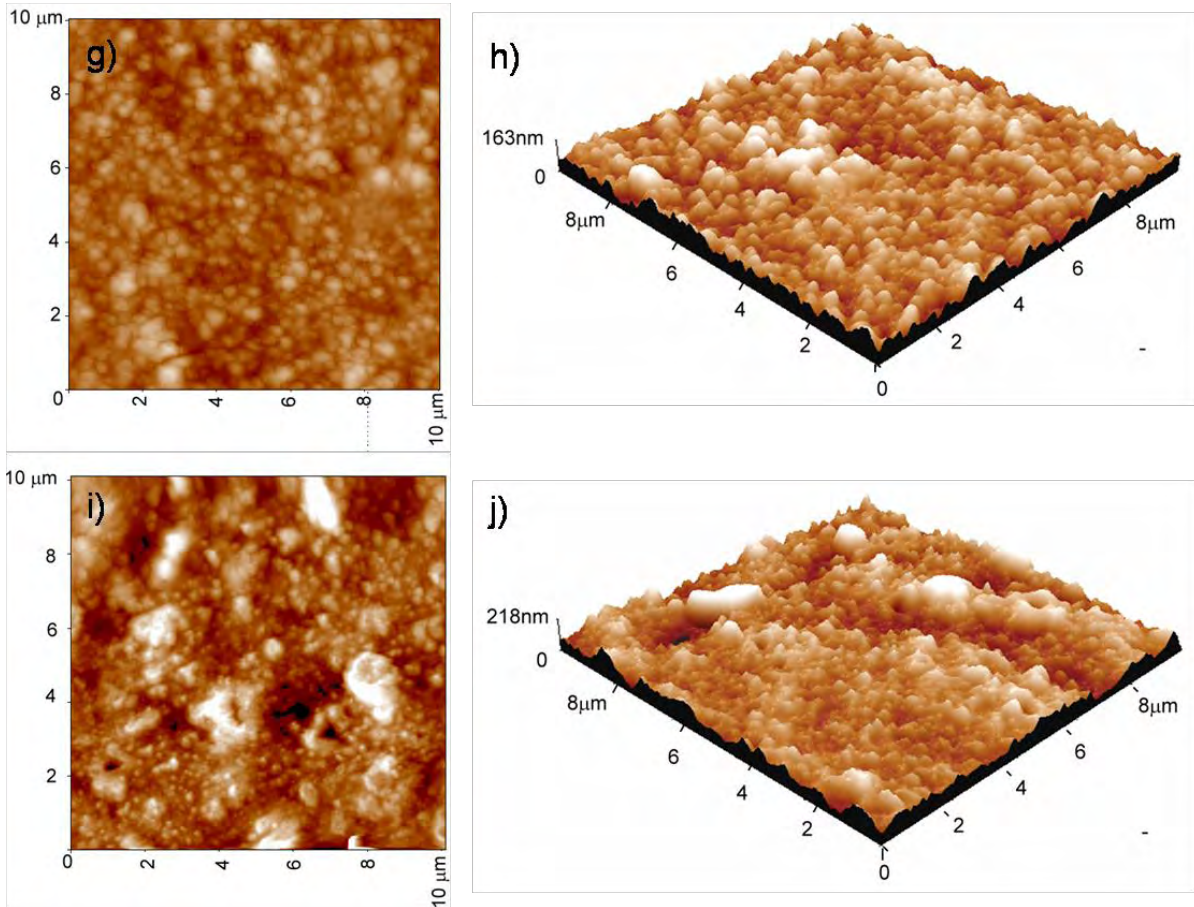


**Figura 40.** Imágenes topográficas de AFM en 2 dimensiones (columna izquierda) y 3 dimensiones (columna derecha) de los dispositivos: a) y b) Referencia, c) y d) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:AA40C/Au, y e) y f) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:AA40CTT/Au.

En la Figura 41 se muestran las imágenes topográficas por AFM en 2D (columna izquierda) y 3D (columna derecha) de los dispositivos construidos con el sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico a diferentes temperaturas. En el dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA220C2/Au (Figura 41c) se observan aglomeraciones más grandes que en el dispositivo de referencia y en mayor número; y también algunos canales. En la imagen en 3D (Figura 41d) se observa que los canales son menos regulares, es decir, poseen cúmulos, el número de aglomerados es mayor y terminan en picos menos agudos. En la Figura 41e el dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA230C1/Au posee un número de aglomerados mucho mayor, de morfología irregular aunque parecieran más pequeños que los del dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA220C2/Au (Figura 41c); en la imagen en 3D (Figura 41f) se observa que los aglomerados son menos agudos aunque en mayor número. En el dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA240C1/Au (figura 36g), se observan aglomerados irregulares de mayor diámetro y aunque se observan depresiones, éstas ya no parecen formar canales como en el dispositivo de referencia; en la imagen 3D de este dispositivo (Figura 41h) observamos que los aglomerados no tienen tamaños ni morfologías definidas pero la superficie de la película parece ser más homogéneo. En el dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA260C1/Au (Figura 41i) se observan acumulaciones más grandes en diámetro, con morfologías no homogéneas; estos cúmulos parecen formar cráteres (Figura 41j). Experimentalmente Grozdanov observó que las películas de calcocita (Cu<sub>2</sub>S), poseen granos más pequeños que películas de covelina (CuS) [111], es decir, a medida que  $x$  decrece en Cu<sub>x</sub>S los granos en la película son más grandes. Esto es consistente con los resultados mostrados en este trabajo de tesis ya que a medida que se aumenta la temperatura, las nanoestructuras son más grandes y la fase cristalina cambia de calcocita Cu<sub>2</sub>S a digenita Cu<sub>1,8</sub>S.







**Figura 41. Imágenes topográficas de AFM en 2 dimensiones (columna izquierda) y 3 dimensiones (columna derecha) de los dispositivos: a) y b) Referencia, c) y d) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA220C2/Au, e) y f) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA230C1/Au, g) y h) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA240C1/Au, y i) y j) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA260C1/Au**

En la Tabla 11 se presentan los valores de la rugosidad promedio de la superficie de los dispositivos construidos. Las desviaciones estándar reportadas nos indican que la superficie de las películas no es muy homogénea. En los dispositivos construidos con la heterounión con el sulfuro de cobre que presenta morfologías indefinidas (AA40C, AA40CTT, AO220C1), el valor de la rugosidad promedio no cambió significativamente, de igual manera para el sulfuro con morfología definida sintetizado a 230 °C y 240 °C, sólo para el sintetizado a 260 °C se observa un incremento importante de  $31.75 \pm 4.61$  nm; recordemos que este dispositivo posee estructuras de tamaño mayor (17 nm).

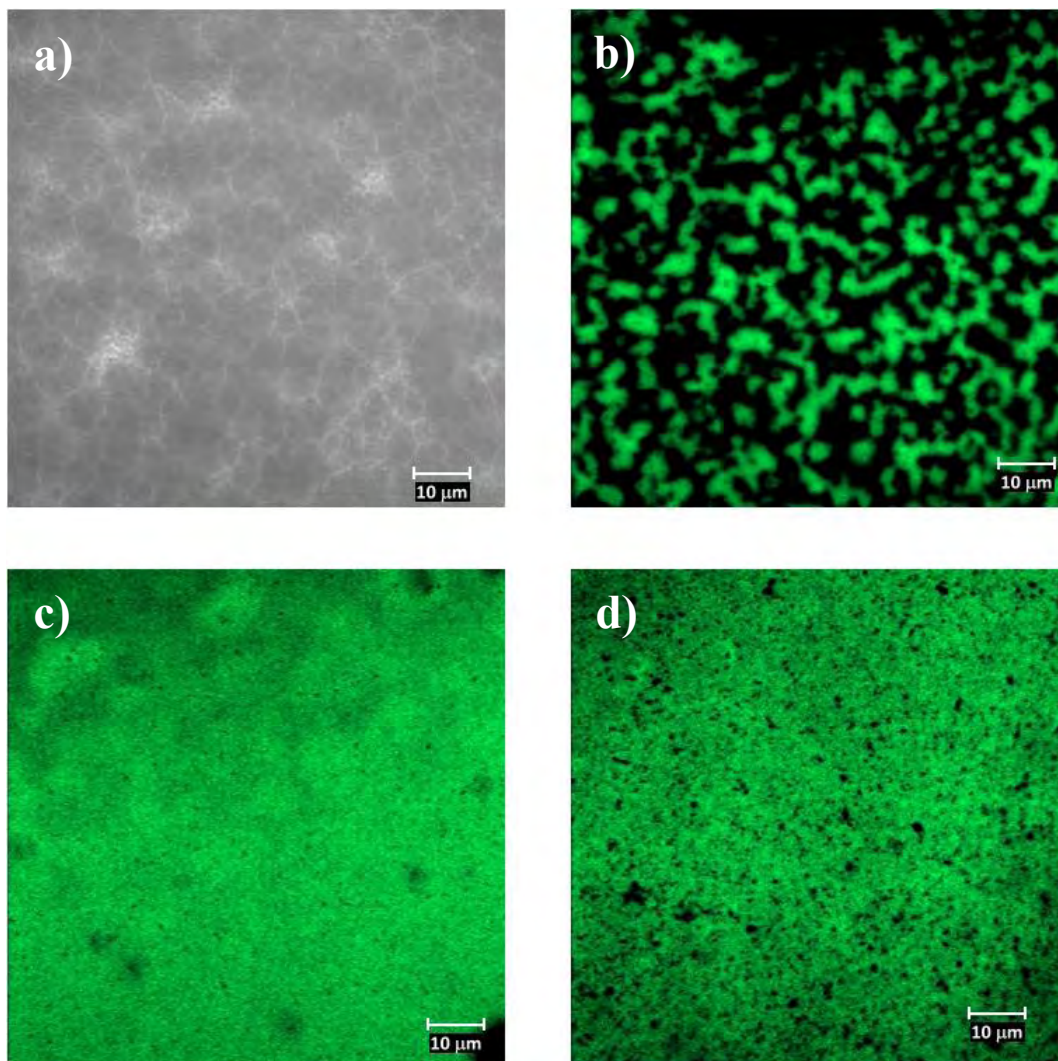
**Tabla 11. Rugosidad promedio de los dispositivos construidos**

<b>Dispositivo</b>	<b>Rugosidad Promedio (nm)</b>	<b>Desviación Estándar</b>
ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT/Au	19.4	6.17
ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:AA40C /Au	17.53	3.01
ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:AA40CTT /Au	25.27	4.80
ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA220C2/Au	23.67	1.41
ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:ON220C2/Au	25.82	4.89
ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA230C1/Au	16.84	2.21
ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA240C1/Au	18.75	1.48
ITO/TiO <sub>2</sub> /P3HT:OA260C1/Au	31.76	4.61

### 5.3 Microscopia Confocal

Los dispositivos construidos con el Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio orgánico a 230 y 260 °C, y el de referencia, es decir, el que no posee sulfuro se observaron con el microscopio de laser confocal para analizar los depósitos de material a través del espesor de estos dispositivos. Se eligieron estas dos heterouniones debido a que estos sulfuros presentan morfologías definidas, y diferentes fases cristalinas, calcocita el de 230 °C y digenita el de 260 °C. Se tomaron imágenes en el microscopio confocal cada 0.35 μm en el espesor de los dispositivos.

En la Figura 42 se presentan imágenes superficiales de los dispositivos: de referencia (Figura 42b), ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA230C1/Au (Figura 42c) y ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA260C1/Au (Figura 42d); la fracción fluorescente (color verde) corresponde a P3HT, y las diferentes morfología observadas en las tres imágenes (b, c y d) se adjudican a la incorporación de Cu<sub>x</sub>S en las heterouniones en volumen de los dispositivos. La Figura 42a corresponde a la sección de la capa de TiO<sub>2</sub>.



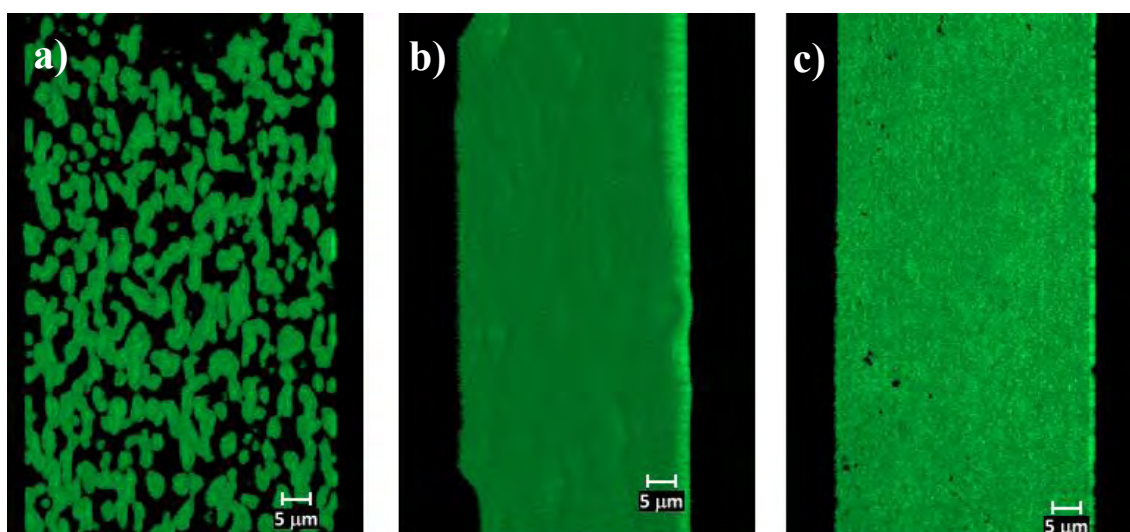
**Figura 42. Imágenes Confocal de: a) capa de TiO<sub>2</sub> del dispositivo de referencia y b), c) y d) superficie de los dispositivos de referencia, ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA230C1/Au y ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA260C1/Au, respectivamente.**

La Figura 42a es un vista del fondo de la película del dispositivo de referencia, a  $\sim 7\mu\text{m}$ , se observa la capa de TiO<sub>2</sub>, su morfología afecta directamente la interface activa responsable de la separación del excitón; ésta es una película porosa que podría afectar el desempeño del dispositivo fotovoltaico ya que el P3HT o el oro evaporado puede entrar en contacto con el sustrato de ITO; pudiendo provocar procesos de recombinación, corrientes de fuga o cortocircuito dentro de la celda. En la Figura 42b observamos que la deposición de polímero en el dispositivo de referencia no es uniforme, se forman canales (fracción no fluorescente y color oscuro) congruentes a las imágenes topográficas de AFM (depresiones en la superficie, Figura 33d); las partes no fluorescentes no corresponden al P3HT.

La superficie del dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA230C1, Figura 42c, es más uniforme que la del dispositivo de referencia pero se observan desniveles en ella (diferente intensidad de fluorescencia), los cuales también se observaron en las imágenes de AFM (Figura 34); en imágenes a mayor profundidad de esta película los desniveles continúan, lo que significa que se extienden por el espesor de ella. En la superficie del dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA260C1 (Figura 42d), también se observan los pequeños puntos no fluorescentes pero su número se incrementa significativamente, su tamaño es irregular y su distribución es mayor.

En la vista transversal del dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA230C1 (Figura 43b) se observa que las depresiones en la cara del polímero, no se tratan de agujeros en la película por la intensidad de la fluorescencia en esos puntos; lo anterior aunado a la porosidad de la capa de TiO<sub>2</sub> podría provocar que en ciertos puntos no se forme la heterounión híbrida que buscamos; lo que podría ser una causa de la pérdida de fotovoltaje en el dispositivo. En esta imagen también se observan pequeños puntos dispersos que no fluorescen, estos puntos podrían ser el sulfuro de cobre que se incorporó a la heterounión.

Por lo que se observa en la imagen transversal del dispositivo ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA260C1 (Figura 43c) podríamos decir que parte de los puntos presentes son agujeros o poros en la película y suponer que también estamos observando al sulfuro de cobre disperso en la superficie, aunque para validar esta suposición harían falta más análisis; por ejemplo un análisis elemental específicamente en estos puntos.



**Figura 43. Imágenes transversales Confocal de los dispositivos: a) Referencia, b) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA230C1 y c) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA260C1.**

Se hicieron perfiles en la superficie de los dispositivos para medir las irregularidades presentes en estas. La Figura 44a muestra que la superficie del dispositivo de referencia es totalmente irregular, en una distancia de 120  $\mu\text{m}$ , se observan elevaciones y depresiones en toda la superficie. El perfil del dispositivo P3HT:OA230C1/TiO<sub>2</sub> (Figura 44b) muestra la homogeneidad de la película excepto en los sitios donde se forman las depresiones descritas anteriormente; la profundidad aumenta a una intensidad de hasta 250 u.a. en dichas depresiones. El perfil del dispositivo P3HT:OA260C1/TiO<sub>2</sub> (Figura 44c), también muestra la homogeneidad de la película y la profundidad de sus agujeros con intensidades de hasta 200 u.a.

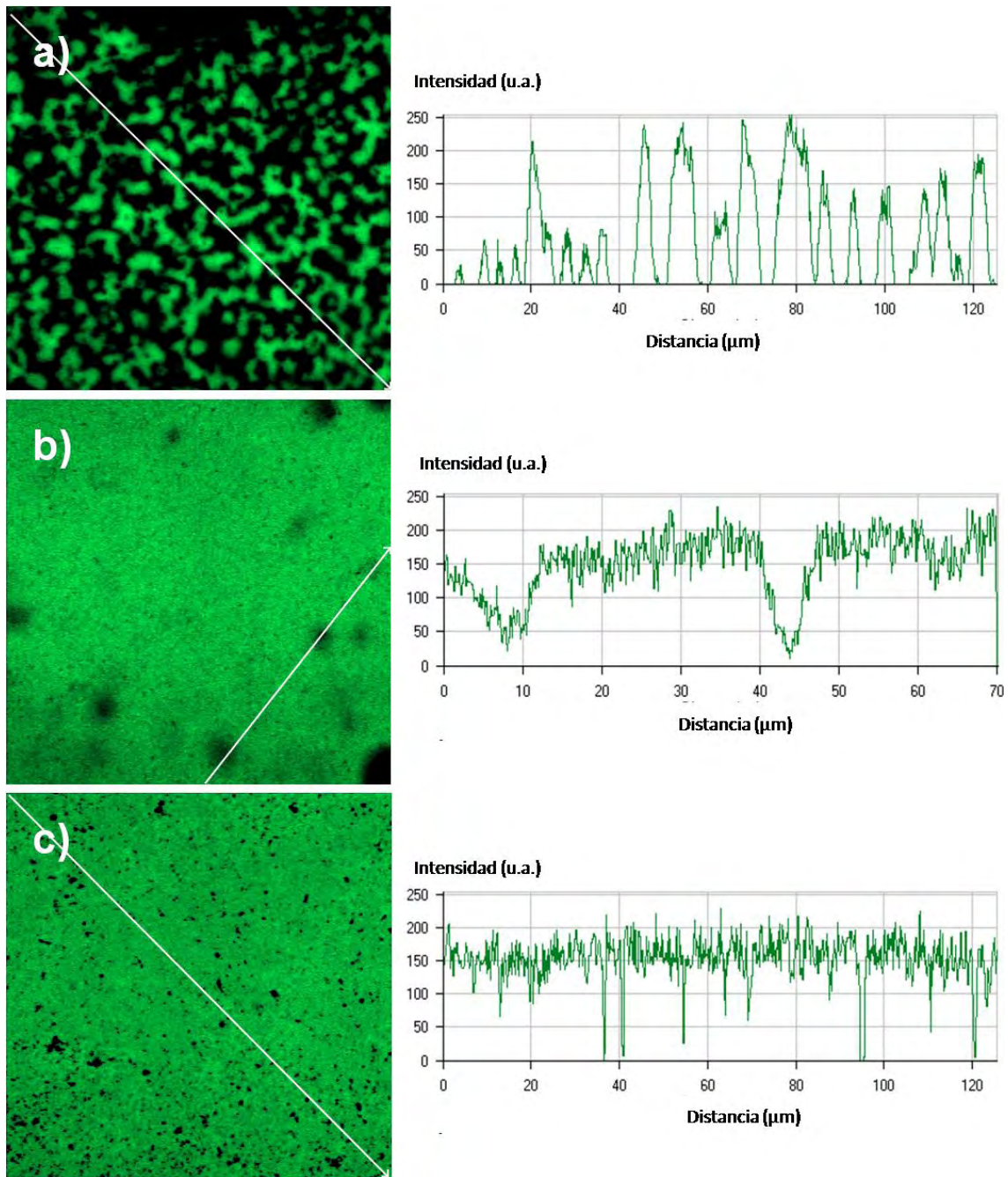
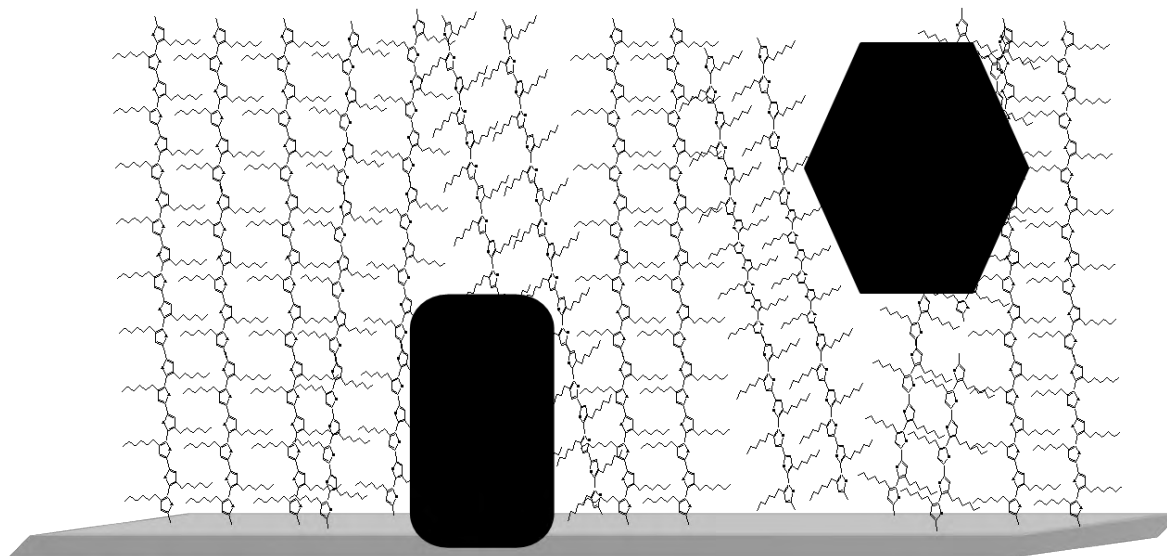


Figura 44. Perfil de los dispositivos: a) referencia, b) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA230C1 y c) ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:OA260C1.

De acuerdo con Aryal [110] la alineación vertical de las cadenas de P3HT es prometedora para incrementar el transporte de carga y mejorar las propiedades ópticas; estudios revelan que en el depósito por drop-cast la alineación de las cadenas de P3HT es vertical. De acuerdo a los análisis topográficos realizados en la superficie de los dispositivos construidos con la heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S podemos proponer que las nanoestructuras se depositan entre las cadenas, alterando la morfología superficial, es decir, provocando compresión y expansión en ciertos puntos entre las cadenas poliméricas alineadas verticalmente. Esto concuerda con los resultados observados en las imágenes topográficas de AFM y confocal. A continuación se presenta un diagrama del posible acomodo de las cadenas de P3HT en la heterounión en volumen.



**Figura 45. Esquema propuesto de la incorporación de nanoestructuras de Cu<sub>x</sub>S en P3HT.\***

\*Proporciones en las dimensiones no reales.



## 5.4 Conclusiones Parciales:

1. Los dispositivos, ITO/TiO<sub>2</sub>/P3HT:Cu<sub>x</sub>S/Au, se construyeron para evaluar la heterounión P3HT:Cu<sub>x</sub>S; estos dispositivos presentan fotosensibilidad pero no un efecto fotovoltaico.
2. La incorporación de sulfuro de cobre modificó el acomodamiento de las cadenas de polímero y con esto la morfología de la capa final de la heterounión en volumen en el dispositivo fotovoltaico.
3. La superficie de los dispositivos construidos con la heterounión del Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio acuoso, se ve modificada, respecto a la del dispositivo de referencia; se observan aglomerados para ambos dispositivos pero los vistos en el dispositivo con el sulfuro tratado térmicamente son de mayor tamaño, lo que incrementa la rugosidad de éste, hasta 25.27±4.80 nm comparada con 17.53±3.01 nm del dispositivo construido con el sulfuro que no se le dio el tratamiento térmico.
4. La superficie de los dispositivos construidos con la heterounión del Cu<sub>x</sub>S sintetizado en medio orgánico, se ve modificada respecto a la del dispositivo de referencia; en todos los dispositivos se forman aglomerados en la superficie, pero a 240 °C se observan depresiones y a 260 °C se observan cráteres.
5. El promedio de la rugosidad está en un rango que no se aleja de la rugosidad del dispositivo de referencia, excepto a 260 °C donde se incrementa hasta 31.75±4.61 nm; recordemos que éste posee estructuras de Cu<sub>x</sub>S de tamaño mayor.
6. Por microscopia confocal se observó que la capa de TiO<sub>2</sub> es una película porosa que podría afectar el desempeño del dispositivo fotovoltaico ya que el P3HT o el oro evaporado puede entrar en contacto con el sustrato de ITO; pudiendo provocar procesos de recombinación, corrientes de fuga o cortocircuito dentro de la celda.
7. La deposición de polímero en el dispositivo de referencia no es uniforme, se forman canales (fracción no fluorescente y color oscuro) congruentes a las imágenes topográficas de AFM (depresiones en la superficie, Figura 33d); las partes no fluorescentes no corresponden al P3HT.

## Capitulo 6. Conclusiones generales

1. El sulfuro de cobre sintetizado en medio acuoso tratado térmicamente presenta mayor conducción y absorbencia en el infrarrojo pero su falta de cristalinidad no lo hace apropiado para usarse en un dispositivo fotovoltaico.
2. En la síntesis “one-pot” en medio orgánico la termólisis promovida por el incremento en la temperatura de reacción del  $\text{Cu}_x\text{S}$  aumenta las dimensiones de las nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}$  y existe un cambio de fase cristalina de calcocita a digenita.
3. El sulfuro de cobre sintetizado en medio orgánico posee propiedades para la fotogeneración de energía pero al incorporarlo a la heterounión en volumen con P3HT, el dispositivo resultante no presenta el efecto fotovoltaico, esto se puede deber a que las nanoestructuras de  $\text{Cu}_x\text{S}$  cambian el ordenamiento del P3HT y con esto la morfología de la capa activa del dispositivo o bien a que existe difusión del metal oro hacia la capa de ITO provocando corto circuito.

## Trabajo Futuro

- ❖ Determinar la posición del nivel energético HOMO del  $\text{Cu}_x\text{S}$  mediante técnicas electroquímicas como voltametría cíclica, para realizar el diagrama energético real de la heterounión.
- ❖ Determinar la concentración óptima de sulfuro de cobre en la heterounión P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$ .
- ❖ Cambiar los contactos metálicos en el dispositivo (por ejemplo Aluminio).
- ❖ Poner una capa de P3HT sobre la heterounión en volumen que impida la difusión del Au al  $\text{Cu}_x\text{S}$ .
- ❖ Estudiar los mecanismos de transporte de cargas en la heterounión en volumen P3HT: $\text{Cu}_x\text{S}$  para entender los procesos electrónicos.

## Productividad Académica Obtenida

### Publicaciones

- ❖ Priscilla V. Quintana-Ramírez and M. C. Arenas (2013). *Effect of Copper Sulfide nanocrystals in a Poly(3-hexylthiophene)/Titania solar cell*. MRS Online Proceedings Library, 1537, mrss13-1537-b06-49 doi:10.1557/opl.2013.791. Publicado.
- ❖ M.C. Arenas, Priscilla V. Quintana-Ramírez, J. Santos-Cruz, M. Vega-Gonzalez, O. Martinez-Alvarez, V. M. Castaño, L. S. Acosta-Torres, J. de la Fuente-Hernandez. *Growth evolution and phase transition from chalcocite to digenita nanocrystalline copper sulphide: Morphological, electrical and optical properties*. Por enviar, 2014.

### Congresos

- ❖ Priscilla V. Quintana-Ramírez, Ma. Concepción Arenas, José Santos. *Sulfuro de cobre como mediador de transporte de carga en heterouniones híbridas*. IX Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia, Mayo de 2012, León, Guanajuato, México.
- ❖ Priscilla V. Quintana-Ramírez, Ma. Concepción Arenas, Domingo Rangel, José Santos. *Copper sulfide:P3HT blends for Titania-based hybrid solar cells: preparation & characterization*. XXI International Materials Research Congress, Agosto de 2012, Cancún, Quintana Ro, México.
- ❖ Priscilla V. Quintana-Ramírez, Ma. Concepción Arenas, Marina Vega-Gonzales, José Santos. *Electrical and morphological properties or Copper Sulfide:Poly(3-hexylthiophene) bulk heterojunction*, 2° Simposio Internacional sobre Energía Renovable y Sustentabilidad, Marzo de 2013, Temixco, Morelos, México.
- ❖ Priscilla V. Quintana-Ramírez, Ma. Concepción Arenas, *Influence of Copper Sulfide as charge transport mediator in a Poly(3-hexylthiopheno)/Titania solar cell*, 2013 MRS Spring Meeting, Abril de 2013, San Francisco, California, EUA.

### Seminario

- ❖ *Síntesis de Sulfuro de Cobre para utilizarse como mediador de transporte de carga en celdas solares híbridas*, Seminario Institucional del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, CFATA-UNAM, Octubre de 2012, Juriquilla, Querétaro, México.

---

## Bibliografía

- [1] F Dincer, "The analysis on wind energy electricity generation status, potential and policies in the world," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 5135-5142, 2011.
- [2] A Kumar, K Kumar, N Kaushik, S Sharma, and S Mish, "Renewable energy in India: Current status and future potentials," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 2434-2442, 2010.
- [3] Ö Güler, "Wind energy status in electrical energy production of Turkey," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 473-478, 2009.
- [4] R J Wai, W H Wang, and C Y Lin, "High-performance stand-alone photovoltaic generation system," *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 55, pp. 240-250, 2008.
- [5] Secretaría del Medioambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Registro de emisiones y transferencias contaminantes. RETC. [Online]. <http://app1.semarnat.gob.mx/retc/index.php>
- [6] Gobierno de México. Sistema de Información Energética. [Online]. [www.sie.gob.mx](http://www.sie.gob.mx)
- [7] J Islas, F Manzini, and M Martínez, "CO2 mitigation costs for new renewable energy capacity in the Mexican electricity sector using renewable energies," *Solar Energy*, vol. 76, pp. 499-507, 2004.
- [8] P J Miller, C Van Atten, and M J Bradley, "Emisiones atmosféricas de las centrales electricas en América del Norte de la Comisión Ambiental de Norteamérica. Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte," 2002.
- [9] Gobierno México, "Plan Nacional de Desarrollo 2007-2012," 2007.
- [10] S J Mata, *Acciones y programas de energías renovables y eficiencia energética en México.*: Secretaria de Energía, 2005.
- [11] Y Cancino Solórzano, E Villicaña Ortiz, A Gutiérrez Trashorras, and J Xiberta Bernat, "Electricity sector in Mexico: current status. Contribution or renewable energy sources," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 454-461, 2010.
- [12] B Paridaa, S Iniyamb, and R Goic, "A review of solar photovoltaic technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 1625-1636, 2011.

- [13] F Alharbi et al., "Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional Materials," *Renewable Energy*, vol. 36, pp. 2753-2758, 2011.
- [14] Z J Wang et al., "Hybrid bulk heterojunction solar cells from a blend of poly(3-hexylthiophene) and TiO<sub>2</sub> nanotubes," vol. 255, pp. 1916-1920, 2008.
- [15] C W Lin et al., "Increased photocurrent in bulk-heterojunction solar cells mediated by FeS<sub>2</sub> nanocrystals," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, pp. 1107-1110, 2011.
- [16] Yue Wu, Cyrus Wadia, Wanli Ma, Bryce Sadtler, and A Paul Alivisatos, "Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 8, pp. 2551-2555, 2008.
- [17] L Reijen, B Meester, A Goossens, and J Schoonman, "Nanoporous TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>1.8</sub>S heterojunctions for solar energy conversion," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 19, pp. 311-314, 2002.
- [18] C Wadia, A P Alivisatos, and M Kammen, "Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment," *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 2072-2077, 2009.
- [19] Y Lu et al., "Effect of monodisperse Cu<sub>2</sub>S nanodisks on photovoltaic performance of P3HT/PCBM polymer solar cells," *Synthetic Metals*, vol. 161, pp. 906-910, 2011.
- [20] A G Sahrpe, *Química Inorgánica*.: Reverté, S.A.
- [21] S K Maji et al., "Deposition of nanocrystalline CuS thin film from a single precursor: Structural, optical and electrical properties," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, pp. 392-397, 2011.
- [22] G Liu, T Schulmeyer, J Brötz, A Klein, and W Jaegermann, "Interface properties and band alignment of Cu<sub>2</sub>S/CdS thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 431-432, pp. 477-482, 2003.
- [23] P Parreira et al., "Optoelectronic properties of transparent p-type semiconductor Cu<sub>x</sub>S thin films," *Physica Status Solidi A*, vol. 207, pp. 1652-1654, 2010.
- [24] G H Hewig, *Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf. 16th*, p. 713.
- [25] A S Abhay and S Ramphal, "Copper sulphide (Cu<sub>x</sub>S) as an ammonia gas sensor working at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 133, pp. 135-143, 2008.

- 
- [26] P K Nair, M T S Nair, J Campos, and L E Sansores, "A critical discussion of the very high photoconductivity in chemically deposited cadmium sulfide thin films: Implications for solar cell technology," *Solar Cells*, vol. 22, pp. 211-227, 1987.
- [27] S B Gadgil et al., "Spectrally selective copper sulphide coatings," *Solar Energy Materials*, vol. 5, pp. 129-140, 1981.
- [28] S Lindroos, A Arnold, and M Leskelä, "Growth of CuS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction method," *Applied Surface Science*, vol. 158, pp. 75–80, 2000.
- [29] S Eerokhina et al., "Microstructure origin of the conductivity differences in aggregated CuS films of different thickness," *Langmuir*, vol. 19, pp. 766-771, 2003.
- [30] S Ya Kuchmii, A V Korzhak, A E Raevskaya, and A I Kryukov, "Catalysis of the Sodium Sulfide Reduction of Methylviologene by CuS Nanoparticles," *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 37, pp. 36-41, 2001.
- [31] A M Al-Dhafiri, G J Russell, and J Woods, "Electrochemical control of the  $Cu_xS$  phase in  $Cu_xS$ -CdS photovoltaic cells," *Semiconductor Science & Technology*, vol. 6, p. 983, 1991.
- [32] A C Rastogi, S Salkalachen, and K S Balakrishna, "An Electrochemical Barrier Process for Inhibiting p -  $Cu_xS$  Grain Boundary Growth in Thin Film CdS Solar Cells," *Journal Electrochemical Society*, vol. 133, pp. 816-821, 1986.
- [33] J J Janata, M M Josowicz, and D M DeVanet, "Chemical sensors," *Analytical Chemistry*, vol. 66, pp. 207R-228R, 1994.
- [34] X H Liao, N Y Chen, S Xu, S B Yang, and J J Zhu, "A microwave assisted heating method for the preparation of copper sulfide nanorods," *Journal of Crystal Growth*, vol. 252, pp. 593–598, 2003.
- [35] Iván Escobar, "Electroformación del Sulfuro de Cobre sobre Cobre," *Comisión Chilena de Energía Nuclear*.
- [36] R J Goble, "The relationship between crystals structure, bonding and cell dimensions in the cooper sulfides," *Canadian Mineralogist*, vol. 23, pp. 61-76, 1985.
- [37] R W Potter, "An electrochemical investigation of the system copper-sulfur," *Economic Geology*, vol. 72, pp. 1524-1542, 1977.
- [38] H T Evans, "The crystal structures of low chalcocite and djurleite," *Zeitschrift für*

- Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 150, pp. 299-320, 1979.
- [39] G Wil, E Hinze, A Rahman, and M Abdelrahman, "Crystal and electronic structures of  $\text{Cu}_x\text{S}$  solar cell absorbers," *European Journal of Mineralogy*, vol. 14, p. 591, 2002.
- [40] K Koto and N Morimoto, "The crystal structure of analite," *Acta Cryst. B*, vol. 26, p. 915, 1970.
- [41] H M Pathan and C D Lokhande, "Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer," vol. 27, no. 2, 2004.
- [42] H Rau, "Defect equilibria in cubic high temperature copper sulfide (digenite)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, pp. 903-916, 1967.
- [43] M H B Stiddard, "Chemiplating of copper sulphide on cadmium and copper: Stoichiometry and potential application in solar cells," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 6, pp. 857-858, 1987.
- [44] B J Wuensch and M J Buerger, "The crystal structure of chalcocite,  $\text{Cu}_x\text{S}$ ," *Mineralogical Society of America, Special Paper 1*, pp. 164-170, 1963.
- [45] H T Evans, "Crystal Structure of Low Chalcocite," *Journal Nature Physical Science*, vol. 232, pp. 69-70, 1971.
- [46] M J Buerger and B J Wuensch, "Distribution of Atoms in High Chalcocite,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ," *Science*, vol. 141, pp. 276-277, 1963.
- [47] Q Xu et al., "Crystal and electronic structures of  $\text{Cu}_x\text{S}$  solar cell absorbers," *Applied Physics Letters*, vol. 100, pp. 1-4, 2012.
- [48] J Vedel, P Cowache, and M Dachraoui, "Préparation du sulfure cuivreux par décomposition thermique d'aérosol (SPRAY)," *Revue de Physique Appliquée*, vol. 15, pp. 1521-1528, 1980.
- [49] D Selle and J Maege, "Elektrische und optische Eigenschaften von  $\text{Cu}_2\text{S}$  Aufdampfschichten," *Physica Status Solidi*, vol. 30, pp. K153-K155, 1968.
- [50] L Reijnen, B Meester, F de Lange, J Schoonman, and A Goossens, "Comparison of  $\text{Cu}_x\text{S}$  Films Grown by Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition," *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 2724-2728, 2005.
- [51] G Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films.*: Marcel Dekker, 2002.



- 
- [52] K L Chopra, S Major, and D K Pandya, "Transparent conductors—A status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, pp. 1–46, 1983.
- [53] S M Pawar, B S Pawar, J H Kim, O S Joo, and C D Lokhande, "Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films," *Current Applied Physics*, vol. 11, pp. 117-161, 2011.
- [54] D Perednis and L J Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis," *Journal of Electroceramics*, vol. 14, pp. 103-111, 2005.
- [55] Osvaldo Vigil, *Física de semiconductores*.: Trillas, 2008.
- [56] Picosun. [www.picosun.com/es/about\\_us/atomic\\_layer\\_deposition.php](http://www.picosun.com/es/about_us/atomic_layer_deposition.php).
- [57] Hugh O Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition, CVD, principles, technology and applications*, 2nd ed.: Consultant and Sandia National Laboratories.
- [58] Lewis M Fraas and Larry Partian, *Solar Cells and Their Applications*, 2nd ed. New Jersey: Wiley, 2010.
- [59] M A Green, K Emery, Y Hishikawa, W Warta, and E D Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 39)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, pp. 12-20, 2012.
- [60] M Skompska, "Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells," *Synthetic Metals*, vol. 160, pp. 1-15, 2010.
- [61] Y Zhou et al., "Efficiency enhancement for bulk-heterojunction hybrid solar cells based on acid treated CdSe quantum dots and low bandgap polymer PCPDTBT," vol. 95, pp. 1232-1237, 2011.
- [62] A Guchhait, A K Rath, and A J Pal, "To make polymer: Quantum dot hybrid solar cells NIR-active by increasing diameter of PbS nanoparticles," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, pp. 651-656, 2011.
- [63] B R Saunders, "Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: Preparation, principles and challenges," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 369, pp. 1–15, 2012.
- [64] M Bredol, K Matras, A Szatkowski, J Sanetra, and A Prodi-Schwab, "P3HT/ZnS: A new hybrid bulk heterojunction photovoltaic system with very high open circuit voltage," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 662-668, 2009.

- [65] M Wright and A Uddin, "Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 107, pp. 87–111, 2012.
- [66] J Chandrasekaran et al., "Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials—An overview," *Renewable & Sustainable Reviews*, vol. 15, pp. 1228–1238, 2011.
- [67] A M Guzmán, A M Fernández, Y Franco, J H Bautista, and J E Rofríguez Páez, "Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona," *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 31, pp. 529–536, 2007.
- [68] C G Granqvist and A Hultåker, "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications," *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 1–5, 2002.
- [69] J J Ho and C Y Chen, "Power Effects in Indium-Zinc Oxide Thin Films for OLEDs on Flexible Applications," *Electrochemistry Society*, vol. 152, pp. G57–G61, 2005.
- [70] J J Ho et al., "Ion-assisted sputtering deposition of antireflection film coating for flexible liquid-crystal display applications," *Applied Optics*, vol. 44, pp. 6176–6180, 2005.
- [71] C J Bloom, C M Elliott, P G Schroeder, C B France, and B A Parkinson, "Low Work Function Reduced Metal Complexes as Cathodes in Organic Electroluminescent Devices," *Journal Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 2933–2938, 2003.
- [72] Z Wang, U Helmersson, and P O Käll, "Optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by aqueous sol–gel process at low temperature," *Thin Solid Films*, vol. 4005, pp. 50–54, 2002.
- [73] Leonardo González Reyer, *Tesis: Síntesis sonoquímica de TiO<sub>2</sub> y estudio de sus propiedades optoelectrónicas.*: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.
- [74] H A Al-Dmour and D M Taylor, "Revisiting the Origin of Open Circuit Voltage in nc-TiO<sub>2</sub>:Polymer Heterojunction Solar Cells," *Applied Physics Letter*, vol. 94, p. 22309, 2009.
- [75] H Liu, W P Goh, M Y Leung, Y Li, and T B Norsten, "Effect of nanoparticle stabilizing ligands and ligand-capped gold nanoparticles in polymer solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 96, pp. 302–306, 2012.
- [76] M Gruber, B A Stickler, G Trimmel, F Schürer, and K Zojer, "Impact of energy alignment and morphology on the efficiency in inorganic–organic hybrid solar cells," *Organic Electronics*, vol. 11, pp. 1999–2011, 2010.

- [77] Wang Mingging and Wang Xiaogong, "P3HT/TiO<sub>2</sub> bulk-heterojunction solar cell sensitized by a perylene derivative," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, pp. 1782-1787, 2007.
- [78] Ah Chang Jeong, Hui Rhee Jae, Hyuk Im SAng, and Hui Lee Yong, "High-Performance Nanostructured Inorganic–Organic Heterojunction Solar Cells," *Nano Letter*, vol. 10, p. 2609, 2010.
- [79] Lin Yun-Yue et al., "Interfacial Nanostructuring on the Performance of Polymer/TiO<sub>2</sub> Nanorod Bulk Heterojunction Solar Cells," *J. Am. Chem.*, vol. 131, pp. 3644-3649, 2009.
- [80] Li Yun-Yen et al., "Extended red light harvesting in a poly(3-hexylthiophene)/iron disulfide nanocrystal hybrid solar cell," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 40520, 2009.
- [81] Lu Yunzhang et al., "Effect of monodisperse Cu<sub>2</sub>S nanodisks on photovoltaic performance of P3HT/PCBM polymer solar cells," *Synthetic Metals*, vol. 161, pp. 906–910, 2011.
- [82] Y Wang et al., "One-Pot Synthesis and Optical Property of Copper(I) Sulfide Nanodisks," *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 6601–6608, 2010.
- [83] M C Arenas, N Mendoza, H Cortina, M E Nicho, and H Hua, "Influence of poly3-octylthiophene (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 94, pp. 29-33, 2010.
- [84] Luis Fernando Rodríguez Núñez, *Tesis: Compuestos híbridos basados en polímeros semiconductores y nanopartículas inorgánicas para aplicaciones optoelectrónicas: Síntesis y caracterización.*: UNAM, 2012.
- [85] M C Arenas et al., "Simple one-step ultrasonic synthesis of anatase titania/polypyrrole nanocomposites," *Ultrasonic Sonochemistry*, vol. 20, pp. 777–784, 2013.
- [86] J M Nel, C M Demanet, K T Hillie, F D Auret, and H K Gaigher, "Using scanning force microscopy (SFM) to investigate various cleaning procedures of different transparent conducting oxide substrates," *Applied Surface Science*, vol. 134, pp. 22-30, 1998.
- [87] Y T Cheng et al., "Improvement of organic solar cells by flexible substrate and ITO surface treatments," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 7606-7611, 2010.
- [88] D A Skoog, F J Holler, and T A Nieman, *Principios de Análisis Instrumenta*, 5th ed.: McGraw-Hill.

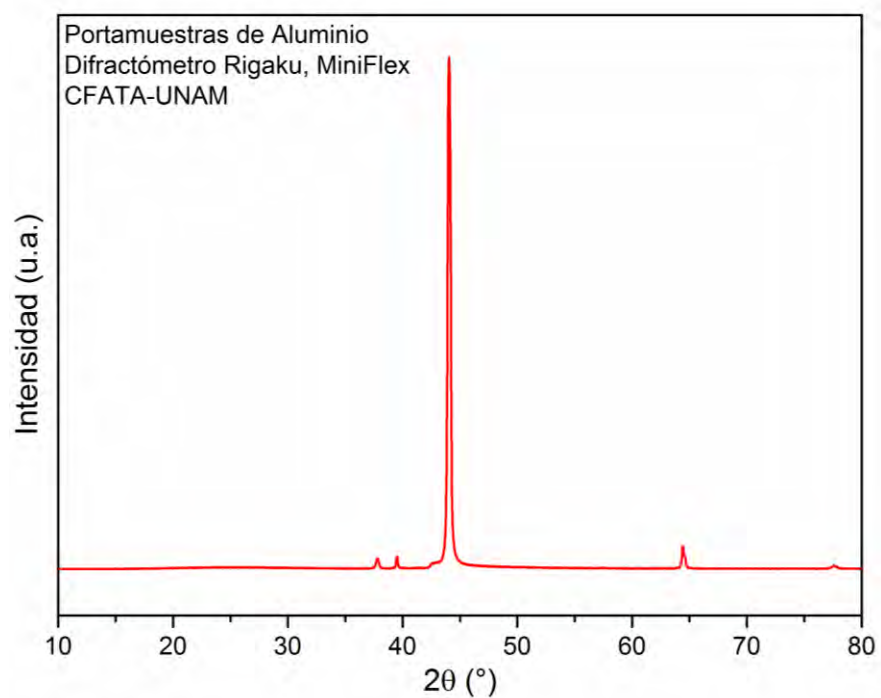
- 
- [89] E Sickafus Kurt, *Transmission Electron, TEM. En: Microscopy Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films.*: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [90] J I Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.*: Plenum.
- [91] M Ramya and S Ganesan, "Study on current conduction mechanism in evaporated Cu<sub>2</sub>S thin films," *Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, pp. 936-942, 2011.
- [92] M Reséniz, *Microscopio de Fuerza Atómica.*: UAEM, 2005.
- [93] J P McKelvey, *Física del Estado Sólido y de Semiconductores.*: Limusa, 1980.
- [94] Newport.com. [Online]. [www.newport.com/Solar-Simulator-Guide/1016231/1033/content.aspx](http://www.newport.com/Solar-Simulator-Guide/1016231/1033/content.aspx)
- [95] Douglas B Murphy, *FUNDAMENTALS OF LIGHT MICROSCOPY AND ELECTRONIC IMAGING.*
- [96] T Machani et al., "Synthesis of Tetragonal Chalcocite Nanoparticles by Iron-Induced Stabilization," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 5491-5495, 2011.
- [97] A Putnis, "The transformation behaviour of cuprous sulphides and its application to the efficiency of Cu<sub>x</sub>S–CdS solar cells," *Philosophical Magazine*, vol. 34, pp. 1083-1086, 1976.
- [98] Michael B Sigman et al., "Solvless Synthesis of Monodisperse Cu<sub>2</sub>S Nanorods, Nanodisks, and Nanoplatelets," *Journal American Chemistry Society*, pp. 16050-16057, 2003.
- [99] M T S Nair, L Guerrero, and P K Nair, "Conversion of chemically deposited CuS thin films to Cu<sub>1</sub>:8S and Cu<sub>1</sub>:96S by annealing," *Semiconductor Science Technology*, vol. 13, pp. 1164-1169, 1998.
- [100] S M Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed.: John Wiley & Sons, 2007.
- [101] Dieter K Schroder, *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION*, 3rd ed.: Wiley-Interscience, 2006.
- [102] T Kuzuya, K Itoh, and K Sumiyama, "Low polydispersed copper-sulfide nanocrystals derived from various Cu–alkyl amine complexes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 319, pp. 656-571, 2008.
- [103] E J Silvester, F Grieser, B A Sexton, and T W Healy, "Synthesis and characterization of

- optically transparent colloidal chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>)," *Langmuir*, vol. 7, p. 2917, 1991.
- [104] K Okamoto and S Kawai, "Electrical Conduction and Phase Transition of Copper Sulfides," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 12, pp. 1130-1130, 1973.
- [105] T L Benanti and D Venkataraman, "Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology," *Photosynthesis Research*, vol. 87, pp. 73–81, 2006.
- [106] A L Briseno, S C B Mannsfeld, S A Jenekhe, Z Bao, and Y Xia, "Introducing Organic Nanowire Transistors," *Materials Today*, vol. 11, pp. 38–47, 2008.
- [107] G Gustafsson, O Inganäs, and S Stafstrom, "Optical Anisotropy of Neutral and Doped Poly(3-Octylthiophene)," *Solid State Communications*, vol. 76, pp. 203–208, 1990.
- [108] H Sirringhaus et al., "Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers," *Nature*, pp. 685-688, 1999.
- [109] H Sirringhaus et al., "Mobility Enhancement in Conjugated Polymer Field-Effect Transistors through Chain Alignment in a Liquid- Crystalline Phase," *Applied Physics Letters*, pp. 406-408, 2000.
- [110] M Aryal, K Trivedi, and W Hu, "Nano-Confinement Induced Chain Alignment in Ordered P3HT Nanostructures Defined by Nanoimprint Lithography," *AcsNano*, vol. 3, pp. 3086-3090, 2009.
- [111] I Grozdanov and M Najdoski, "Optical and Electrical Properties of Copper Sulfide Films of Variable Composition," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 114, pp. 469-475, 1995.
- [112] Yecheng Li, Jimmy C Yu, Shu-Hong Yu, and Lei Zhang, "Facet effect of copper (I) sulfide nanocrystals on photoelectrochemical properties," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, no. 6, pp. 585-591, 2012.
- [113] Pulakesh Bera and Sang Il Seok, "Nanocrystalline copper sulfide of varying morphologies and stoichiometries," *Solid State Sciences*, vol. 14, pp. 1126-1132, 2012.
- [114] Fenghua Zhao et al., "Controlled growth of Cu<sub>2</sub>S hexagonal microdisks and their optical properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, pp. 1786-1791, 2006.
- [115] Peng Zhang and Lian Gao, "Copper sulfide flakes and nanodisks," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, pp. 2007-2010, 2003.

- 
- [116] Travis H Larsen, Michael Sigman, Ali Ghezelbash, R. Crhistorphe Doty, and Brian A. Korge, "Solventless Synthesis of Copper Sulfide Nanorods by Thermolysis of a," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 5638-5639, 2003.
- [117] Yongjua Lu, Gewen Yi, Junhong Jia, and Yongmin Liang, "Preparation and characterization of patterned copper sulfide thin films on n-type TiO<sub>2</sub> film surfaces," *Applied Surface Science*, pp. 7316-7322, 2010.
- [118] Aiwei Tang et al., "One-pot synthesis and self-assembly of colloidal copper(I) sulfide nanocrystals," *Nanotechnology*, 2010.
- [119] S V Bagul, S D Chavhanb, and Ramphal Sharma, "Growth and characterization of Cu<sub>x</sub>S (x = 1.0, 1.76, and 2.0)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 1623–1629, 2007.
- [120] Yixin Zhao et al., "Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S Nanocrystals: Optical and Structural," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 4253-4261, 2009.
- [121] Denghui Jiang, Wenbin Hu, Haoran Wang, Bin Shen, and Yida Deng, "Microemulsion template synthesis of copper sulfide hollow spheres at room temperature," *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 384, pp. 228-232, 2011.
- [122] Matjaz Kristl, Hojnik Nus̃a, Gyergyek Sas̃o, and Miha Drofenik, "Sonochemical preparation of copper sulfides with different phases in aqueous," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 1184–1188, 2013.
- [123] Jing Zou, Jiang Jizhou, Huang Lei, Haipen Jiang, and Kaixun Huang, "Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of copper," *Solid State Sciences*, vol. 12, p. 1261e1267, 2011.
- [124] Tong-Yong Ding, Ming-Sheng Wang, Sheng-Ping Guo, Guo-Cong Guo, and Jin-Shun Huang, "CuS nanoflowers prepared by a polyol route and their photocatalytic property," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 4529–4531, 2008.
- [125] S S Dhasade, J S Patil, S H Han, M C Rath, and V J Fulari, "Copper sulfide nanorods grown at room temperature for," *Materials Letters*, vol. 90, pp. 138–141, 2008.

## Apéndice A. Patrón de difracción de porta-muestras de Aluminio

A continuación se presenta el patrón de difracción del portamuestras de aluminio que se usó para sostener las muestras en película analizadas por Rayos X en este trabajo de tesis con el Difractómetro Rigaku, MiniFlex, de CFATA-UNAM.



**Figura 46. Patrón de difracción de porta-muestras de Aluminio de Difractómetro Rigaku, MiniFlex, CFATA-UNAM**

Apéndice B. Estructuras cristalinas reportadas de Cu<sub>x</sub>S

Tabla 12. Estructuras Cristalinas y picos de difracción reportados de Sulfuro de Cobre

JCPDS	Estructura Cristalina	Morfología	Planos (Picos, 2θ °)						Eg (eV)	Referencia
26-1116	Calcocita Hexagonal (Cu <sub>2</sub> S)	Poliedro de 14 caras	1 0 2 (37.5 °)	1 1 0 (45.5 °)	103 (48 °)	1 1 2 (54 °)			1.35 (8 h) indecto 1.56 (12 h) indirecto	Y Lin et. al. (2012) [112]
26-1116	Calcocita Hexagonal (Cu <sub>2</sub> S)	Nanocristales hexagonales	101 (34.5°)	102 (44°)	110 (54°)	103 (57°)	004 (64.5°)		---	Wu, Y. et. al. (2008) [16]
26-1116	Calcocita Hexagonal (Cu <sub>2</sub> S)	Nanodiscos hexagonales	102 (37.5 °)	110 (45.5°)	103 (48°)	112 (54°)			1.36-1.53 indirecto	Y Wang et. al. (2010) [82]
00-0649	Calcocita (Cu <sub>2</sub> S)	Nanodiscos hexagonales	~37.5 °	~45.5°	~48.5°	~54.5°			---	P Vera & S I Seok, (2012) [113]
84-0209	β-Calcocita (Cu <sub>2</sub> S)	Cristales aglomerados	102 (37.5 °)	110 (45.5°)	103 (48°)		004 (54°)	201 (54.5°)	1.22	F Zhao et. al. (2006) [114]
26-1116	β-Calcocita (Cu <sub>2</sub> S)	Nanodiscos hexagonales	102 (37.5 °)	110 (45.5°)	103 (48°)		004 (54.5°)	201 (56°)	---	P Zhang & L Gao (2003) [115]
26-1116	Calcocita Hexagonal (Cu <sub>2</sub> S)	Nanobarras	002 (26.5°)	101 (30°)	102 (37.5°)	110 (46°)	103 (48.5°) 200 (59°)		2.48 directo	T H Larsen et. al. (2003) [116]
84-1770	Calcocita (Cu <sub>2</sub> S)	Películas	1 1 1 (27.5°)	2 0 0 (32.3°)	2 2 0 (46°)		3 1 1 (54.5°)		--	Y Lu et. al. (2010) [117]
02-1294	α-Calcocita orthorrombica	Nanodiscos hexagonales	~38°	~46°	~48.5°		~61°		---	A Tang et. al.(2010) [118]
232-961	Calcocita Orthorrombica Cu <sub>2</sub> S	Películas	180 (27.5°)	044 (33°)	2131 (47°)	593 (51°)	605 (57°)		2.48 directo	S V Bagul et. al. (2007) [119]



06-0464	Covallita	Películas delgadas policristalinas	101 (28°)	102 (29°)	103 (32°) 006 (34°)	110 (48°)	108 (52°)	116 (59°) 106 (59°)	2.58 directo 2 indirecto	I Grozdanov and M Najdoski (1995) [111]
29-0578	Calcocita Tetragonal (Cu <sub>1.96</sub> S)	Películas	102 (27.5°)	103 (32.5°)	104 (39°)	202 (48.5°)			1.4	M T S Nair et. al. (1998) [99]
24-0061	Digenita	Películas	111 (28°)	200 (32°)		220 (46°)			1.55	M T S Nair et. al. (1998) [99]
47-1748	Digenita	Nanopartículas irregulares	~28°	~32°	~46.5°				---	Y Zhao et. al. (2009) [120]
23-0960	Digenita Cubica (Cu <sub>1.76</sub> S)	Películas	6 6 2 (28°)	8 6 0 (32°)	10 10 0 (47°)	15 7 1 (55°)			2.11 directo	S V Bagul et. al. (2007) [119]
04-0842	Digenita	Nanopartículas esféricas	~28 °	~32.5°	~46.5°				---	P Vera & S I Seok, (2012) [113]
06-0464	Covelita hexagonal	Películas	102 (29°)	103 (31.5°)	006 (32.5°)	110 (48°)	108 (52.5°)		1.72 directo	S V Bagul et. al. (2007) [119]
06-0464	Covelita hexagonal	Películas	102 (29°)	103 (31.5°)	006 (32.5°)	110 (48°)			1.55	M T S Nair et. al. (1998) [99]
06-0464	Covelita hexagonal	Nanopartículas irregulares	101 (28°)	102 (29°)	103 (32°)	110 (48°)	108 (52°)	116 (59°)	---	D Jiang et. al. (2011) [121]
06-0464	Covelita hexagonal	Películas	103 (32°)	105 (39.5°)	106 (43.5°)	110 (48°)	108 (53°) 116 (59.5°)	208 (74.5°)	2.8	S K Maji et. al. (2011) [21]
01-1281	Covelita hexagonal	Aglomerados de partículas		102 (29°)	103 (32°)	110 (48°)	104 (52.5°)	116 (59°)	---	M Kristl et. al. (2013) [122]
79-2321	Covelita	Nanopartículas irregulares	29.5	32°	48°	59°			---	Y Zhao et. al. (2009) [120]

06-0464	Covelita hexagonal	Nanoflores	101 (27.6°)	102 (29.5°)	103 (31.6°)	110 (48°)	108 (52.5)	116 (59°)	---	J Zou et. al. (2011) [123]
03-0724	Covelita hexagonal	Nanoflores	101 (27.6°)	102 (29.5°)	103 (31.6°)	110 (47.6°)	108 (52.5)	116 (59°)	---	T Y Ding et. al. (2008) [124]
00-0833	Covelita	Nanopartículas esféricas	~29.5 °	~32.5°	~48.5°				---	P Vera & S I Seok, (2012) [113]
85-0620	Covelita	Películas basadas en nanobarras	106 (44°)	008 (45°)	108 (51°)	116 (54°)	206 (65°)	208 (75°)	---	S S Dhasade et. al. (2013) [125]