



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Síntesis de partículas núcleo/coraza de CdSe y CdS por el
método en solución para su aplicación en celdas solares
híbridas”**

TESIS

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

PRESENTA:

M. EN C. CHRISTIAN SELENE CORIA MONROY

TUTORA:

**DRA. HAILIN ZHAO HU
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
DRA. MA. ELENA NICHÓ DÍAZ
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

MÉXICO, D.F.

FEBRERO 2015



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.

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES**

**“Síntesis de partículas núcleo/coraza de CdSe y
CdS por el método en solución para su
aplicación en celdas solares híbridas”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN
CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

**M. en C. CHRISTIAN SELENE
CORIA MONROY**

TUTOR: DRA. HAILIN ZHAO HU



Dedicatoria

A mi mamá:

Gracias por tu amor y dedicación toda la vida.

A mi hermano:

Gracias por estar siempre conmigo.

Agradecimientos

A la Dra. Hailin Zhao Hu, que me otorgó la oportunidad de alcanzar uno de los sueños de mi vida, gracias por su apoyo y enseñanzas.

A la Dra. Mérida Sotelo Lerma y Dra. Ma. Elena Nicho Díaz por su atención y consejos que permitieron la realización de este trabajo de tesis formando parte de mi comité tutorial.

A los integrantes del Jurado al Dr. Xavier Mathiew, Dra. Hailin Zhao Hu, Dra. Lioudmila Fomina, Dr. José Luis Ruvalcaba Sil y Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena, por su apoyo en la revisión de la tesis.

Al Dr. José Manuel Hernández Alcántara, por su apoyo en la realización de la presente tesis y la comprensión de la parte de fotoluminiscencia.

Por el apoyo técnico brindado en la parte experimental de la tesis: M.C. Ma. Luisa Ramón García, Ing. Rogelio Morán Elvira, Ing. Oscar Gómez-Daza Almendaro, Dra. Patricia E. Altuzar Coello y M.C. José Campos Álvarez.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al programa de Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales formador y creador de investigadores que son parte importante del desarrollo de la UNAM y de México.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Proyecto PAPIIT-UNAM (IN100613) por el apoyo económico que me otorgó para poder realizar mis estudios de Doctorado.

A los proyectos de investigación, CONACyT CB-2012/2 (No.178023), PAPIIT-UNAM (IN100613), el Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), en el marco de la Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. 27, con el título: Desarrollo y fabricación de módulos de celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorante (DSC) y puntos cuánticos (QDs), y de orgánicas fotovoltaicas (OPVs), por los apoyos financieros otorgados para la realización de los trabajos experimentales sobre la síntesis de materiales y preparación-caracterización de celdas solares.

Al Instituto de Energías Renovables, Instituto de Investigación en Materiales, Instituto de Física y la Facultad de Química de la UNAM, que son la base de mi formación académica.

A mi mamá, Sra. Francisca Monroy Ángeles y mi hermano Luis Willyam Coria Monroy por su apoyo y paciencia.

A la I.Q. María Guadalupe Salazar Morales, por su apoyo en la realización de esta tesis.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de química Hugo, Claudia, Paola, Carlos y Mateos.

Resumen

Se sintetizaron partículas de CdSe, CdS, CdSe/CdS y CdS/CdSe por el método de síntesis en solución. CdSe y CdS se sintetizaron a partir de cloruro de cadmio, citrato de sodio, amoníaco o hidróxido de potasio, selenosulfato de sodio (para CdSe) y tiourea (para CdS) a 80 y 60 °C, respectivamente. Las partículas núcleo/coraza de CdSe/CdS se prepararon en un solo paso, después de 4h de reacción a 80 °C, la mezcla reactiva de la formación de CdSe se enfrió a 60°C, se ajustó el pH y se añadió la tiourea en agitación vigorosa 1h. De forma similar, las partículas de CdS/CdSe se prepararon a partir de la mezcla reactiva de formación de CdS, después de 2h de reacción a 60 °C, se calentó la solución a 80°C, se ajustó el pH y se añadió selenosulfato de sodio 1h. Los productos de CdSe fueron polvos finos de arreglo cristalino cúbico. Al formarse corazas de CdS estas presentaron un arreglo cristalino hexagonal, sin cambio a simple vista en los productos, pero fue confirmada la formación de estructuras núcleo-coraza por el incremento en la intensidad de fotoluminiscencia de las muestras y también por TEM y SEM. También se obtuvo estructuras del tipo CdS/CdSe las cuales fueron caracterizadas por sus propiedades ópticas y morfológicas.

La velocidad de formación de CdSe es mayor a $\text{pH} < 9$, opuesto a la velocidad de formación de CdS que es mayor a $\text{pH} > 10$, lo cual fue aprovechado para formar partículas de CdSe/CdS y CdS/CdSe, donde el grosor de la coraza es proporcional al volumen de fuente de azufre/selenio, el pH y la fuente de iones hidróxido. Se observa un marcado efecto en la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia y la morfología de las partículas con la naturaleza y grosor de la coraza. Se optimizaron los parámetros de síntesis de los compuestos bajo estudio y se determinó el efecto del pH y la fuente de iones hidróxido (NH_4OH y KOH) mediante la caracterización por difracción de rayos X, fotoluminiscencia, microscopía electrónica de barrido y reflectancia difusa.

Con los polvos obtenidos de compuestos de CdSe, CdS, CdSe/CdS y CdS/CdSe y el polímero semiconductor poli-3-hexiltiofeno (P3HT), se prepararon celdas solares híbridas mezclando los polvos con la solución de P3HT (celda en bulto), o bien, una película de un compuesto inorgánico y la de P3HT encima (celda bicapa). Se analizaron los parámetros de salida, eficiencia cuántica y morfología de las celdas híbridas y se compararon las celdas de (núcleo/coraza):P3HT con las celdas de CdSe:P3HT y CdS:P3HT. Se encontró que la fuente de iones hidróxido tiene un efecto significativo en los parámetros de salida de las celdas, siendo que los polvos sintetizados con NH_4OH muestran sistemáticamente un mejor desempeño fotovoltaico que los mismos sintetizados con KOH . En las celdas con partículas núcleo/corazas, las corazas, y no los núcleos, son los que determinan el comportamiento fotovoltaico de las celdas correspondientes. Se demostró con el trabajo de la tesis que la síntesis de los compuestos inorgánicos afecta de manera directa en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares híbridas.

Palabras clave: Celdas solares híbridas, CdSe/CdS, núcleo/coraza, fotoluminiscencia, síntesis en solución.

Abreviaturas

α	Coeficiente de absorción (cm^{-1}).
ΔE	Diferencia de potencial interno.
η	Eficiencia de conversión de energía.
λ	Longitud de onda (nm).
ν	Frecuencia de la radiación.
θ	Ángulo correspondiente al pico de difracción.
A	Absorbancia.
A-D	Aceptor-Donador.
AE	Afinidad electrónica.
ALE	Epitaxia de capa atómica.
ATR	Reflectancia Total Atenuada.
B	Benceno.
c	Plano cristalino de CdSe cúbico.
c	Velocidad de la luz en el vacío $c \approx 3 \times 10^8$ m/s .
CB	Clorobenceno.
CBD	Depósito de baño químico.
CdS-0	Capa selladora de CdS sintetizado por CBD sobre ITO.
CF	Cloroformo.
CIGS	Material compuesto de Cobre, Indio, Galio y Selenio CuInGaSe_2 .
CSO	Celdas solares orgánicas.
d	Espesor de películas delgadas (cm).
D	Tamaño promedio del cristal.
DCB	Diclorobenceno.
DMF	Dimetilformamida.
DMS	Dimetilsulfóxido.
e	Plano cristalino de CdS hexagonal.
EB	Energía de enlace excitónica.
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
E_g	Brecha de energía (eV).
EQ	Eficiencia cuántica.
EQE	Eficiencia cuántica externa.
F(R)	Relación de Kubelka-Munk.
FEM	Fuerza electromotriz.
FF	Factor de forma.
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier.
FWHM	Valor del ancho a la altura media de los picos de difracción (en radianes).
h	Constante de Planck $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J•s.
h	Plano cristalino de CdSe hexagonal.
HOMO	Orbital Molecular más Alto Ocupado .

I	Intensidad de corriente.
I_D	Intensidad de corriente del diodo ideal.
IEQ	Eficiencia cuántica interna.
I_L	Intensidad de corriente fotogenerada (A).
I_o	Intensidad de corriente inversa de saturación (A).
I_{sc}	Corriente de corto circuito.
ITO	Sustrato de vidrio recubierto con una capa conductora de 90% In_2O_3 y 10% de SnO_2 .
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito (mA/cm^2).
k	Factor de forma del pico de difracción.
K	Coefficiente de extinción.
k	Constante de Boltzman (8.617×10^{-5} eV/K).
K_c	Constante de equilibrio.
K_{ps}	Producto de solubilidad.
LUMO	Orbital Molecular más Bajo Desocupado.
m	Factor de idealidad del diodo.
o	Plano cristalino de CdO hexagonal.
ODA/ODE	Octadecilamina/Octadeceno.
P3HT	Poli-3-hexiltiofeno.
P3OT	Poli-3-octiltiofeno.
PI	Potencial de ionización.
PL	Fotoluminiscencia.
P_{mp}	Potencia máxima.
p-n	Unión de semiconductores tipo p(con exceso de huecos) y n(con exceso de electrones libres).
PPV	Poli fenilvinileno.
q	Carga del electrón $q = 1.602 \times 10^{-19}$ C.
Q_c	Producto iónico.
R	Reflectancia.
R_p	Resistencia en paralelo (o shunt) de la celda (Ohm).
R_s	Resistencia en serie de la celda (Ohm).
S	Coefficiente de dispersión.
s	Plano cristalino de Na_2SO_3 hexagonal.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
SILAR	Depósito sucesivo de adsorción de iones.
T	Temperatura.
T	Tolueno.
T	Transmitancia.
TBP	Tributil fosfina.
TEA	Trietanolamina.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
TGA	Ácido tioglicólico.
THF	Tetrahidrofurano.

TOP	Triocetil fosfina.
TOPO	Óxido de triocetil fosfina.
TU	Tiourea.
u	Plano cristalino de CdS cúbico.
V	Diferencia de potencial.
Vo	Diferencia de potencial inicial.
Voc	Voltaje de circuito abierto.
V	Voltaje térmico.
W	Función trabajo.
XRD	Difracción de Rayos X.

Contenido

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Efecto fotovoltaico	1
1.2 Generalidades de Celdas Solares Orgánicas (CSO)	4
1.2.1 Interacción de la luz con los sistemas π	5
1.2.2 Procesos de generación y transporte de carga en CSOs	7
1.2.3 Tipos de celdas solares orgánicas	9
1.3 Planteamiento del problema	12
1.4 Síntesis de CdSe y CdS	13
1.4.1 Método con estabilizantes o ligantes	14
1.4.2 Método hidrotérmico	16
1.4.3 Método de miscelas invertidas	16
1.4.4 Síntesis en medios estructurados: sol-gel	16
1.4.5 Síntesis asistida por ultrasonido	17
1.4.6 Síntesis asistida por microondas	17
1.5 Síntesis de CdSe/CdS	18
1.6 Justificación del proyecto de la investigación	21
1.7 Hipótesis	21
1.8 Objetivos y Metas del Proyecto	22
1.9 Referencias	22
Capítulo 2: Métodos experimentales	27
2.1 Síntesis de CdSe	27
2.1.1 Grupo 1: Fuente de cadmio	29
2.1.2 Grupo 2: Efecto del acomplexante	29
2.1.3 Grupo 3: Tiempo de reacción	29
2.1.4 Grupo 4: Efecto de la proporción Cd:Se	30
2.1.5 Grupo 5: Efecto del pH	30
2.1.6 Grupo 6: Efecto del método de lavado	30
2.2 Síntesis de CdS	31
2.2.1 Efecto del pH	32
2.3 Síntesis de núcleo/coraza	32
2.3.1 Síntesis de CdSe/CdS	33
2.3.1.1 Efecto de la concentración de tiourea	33
2.3.1.2 Efecto de la fuente de iones hidróxido	33
2.3.2 Síntesis de CdS/CdSe	34
2.3.2.1 Efecto del pH	34
2.4 Caracterización de nanopartículas de CdSe, CdS y CdSe/CdS	35
2.4.1 Tamaño de partícula y estructura cristalina	35
2.4.2 Coeficiente de absorción (α) y la brecha de energía (E_g)	35
2.4.3 Determinación de compuestos orgánicos en los semiconductores inorgánicos	36
2.4.4 Determinación de las propiedades ópticas de CdSe, CdS y CdSe/CdS	37

2.5 Preparación de celdas solares híbridas con materiales compuestos de CdSe, CdS, CdSe/CdS y P3HT [1-2]	38
2.6 Caracterización de celdas solares híbridas de CdS, CdSe y CdSe/CdS con P3HT	41
2.6.1 Morfología de la capa activa	41
2.6.2 Efecto del dispersante	41
2.6.3 Parámetros de salida de una celda solar	42
2.7 Referencias	44
Capítulo 3: Síntesis de CdS	45
3.1 Mecanismos de Síntesis de CdS	45
3.1.1 Mecanismo de formación de CdS con citrato de sodio en medio básico	47
3.2 Efecto de pH y fuentes de OH ⁻ en la formación de CdS	50
3.3 Referencias	55
Capítulo 4: Síntesis de CdSe	57
4.1 Efecto del valor de pH y las fuentes de iones hidróxido	57
4.1.1 Comparación de CdSe sintetizado con KOH, Amoniac y HCl	66
4.2 Mecanismo de formación de CdSe	67
4.2.1 Formación de CdSe con KOH	68
4.2.2 Formación de CdSe con Amoniac	69
4.2.3 Formación de CdSe con HCl	70
4.3 Efecto de la fuente de cadmio, acomplejante, temperatura y tiempo de reacción	71
4.3.1 Efecto de la fuente de cadmio	71
4.3.2 Efecto del acomplejante	74
4.3.3 Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción	79
4.3.4 Efecto de la proporción Cd:Se	82
4.3.5 Efecto del método de lavado	84
4.4 Referencias	91
Capítulo 5: Síntesis de Núcleo-Corazas CdSe/CdS y CdS/CdSe	95
5.1 Compuestos de CdSe/CdS	95
5.2 Mezclas de CdSe + CdS en pastilla	104
5.3 Compuestos de CdS/CdSe	104
5.4 Referencias	112
Capítulo 6: Celdas fotovoltaicas	114
6.1 Factores de la preparación de capas activas	114
6.1.1 Efecto del dispersante	114
6.1.2 Comparación de capas activas en bulto y en bicapa	119
6.2 Procesos de la Síntesis de los Semiconductores Inorgánicos	121
6.2.1 Efecto de la temperatura de síntesis	121
6.2.2 Efecto de la fuente del ion cadmio	123
6.2.3 Efecto del lavado de los productos sintetizados	124

6.2.4 Efecto de la proporción Cd:Se	125
6.2.5 Efecto de la fuente de iones hidróxido	126
6.3 Celdas solares con partículas núcleo-coraza	128
6.3.1 Efecto de la concentración de tiourea en celdas de CdSe/CdS	128
6.3.2 Efecto del pH en las celdas de CdS/CdSe	132
6.4 Referencias	134
Capítulo 7 Conclusiones	136
7.1 Síntesis y caracterización de CdSe y CdS	136
7.2 Formación de núcleo-corazas	138
7.3 Celdas solares	139
7.4 Producción Académica	141
Apéndice A: Deconvolución de patrones de difracción de rayos-X	142
Apéndice B: Deconvolución de espectros de fotoluminiscencia	148

Capítulo 1: Introducción

Actualmente, se busca resolver los retos que presentan las energías renovables, principalmente el que sean económicamente competitivas con las tecnologías existentes; para lo que es necesario reducir el costo de producción y aumentar tanto la eficiencia como la estabilidad de las celdas solares. Los materiales moleculares u orgánicos son una alternativa que se está estudiando ampliamente ya que estos polímeros, moléculas y tintes son capaces de absorber luz y conducir carga, actuando como semiconductores orgánicos aplicables en dispositivos fotovoltaicos. Los materiales inorgánicos comerciales, como el silicio Si, telurio de cadmio CdTe, arseniuro de galio GaAs y el material compuesto de Cobre, Indio, Galio y Selenio (CIGS CuInGaSe_2), presentan las desventajas de requerir procesos a altas temperaturas y al alto vacío, mientras que los materiales moleculares son procesables en solución, por lo que se espera que sea posible aplicarlos como pinturas y así obtener grandes áreas que además sean flexibles [1].

Otras ventajas que presentan los materiales moleculares son que sus métodos de obtención son más simples, además de emplear condiciones de temperatura y presión moderadas lo que reduce el capital de inversión inicial y de operación. Así, sería posible reducir los costos de generación de electricidad hasta en un orden de magnitud. Aún hace falta mucho por resolver para hacer posible la aplicación de este tipo de tecnología, ya que la eficiencia de la mejor celda orgánica comercial hasta la fecha es de 12%^a, mientras que las de silicio son de aproximadamente 25%, pero la eficiencia sigue aumentando paulatinamente en los trabajos reportados en la literatura y se están abordando diferentes estrategias para aumentar también la estabilidad como se detalla en secciones posteriores.

1.1 Efecto fotovoltaico

Un dispositivo fotovoltaico es aquel en el que ocurre el fenómeno de conversión de radiación solar en energía eléctrica por excitación de electrones de valencia a niveles donde se pueden mover con facilidad y conducir electricidad. Cuando un material absorbe luz, la energía de los fotones se aprovecha para excitar electrones (promoverlos a niveles de mayor energía). Normalmente los electrones regresan a su estado basal rápidamente (fenómeno de relajación), pero cuando la luz incide en un dispositivo con contactos con distintas propiedades electrónicas (una asimetría espacial), la asimetría permite que los electrones salgan a un circuito externo antes de que se presente el fenómeno de relajación. La energía extra que tienen los electrones excitados

^a Heliatek, Dresden Alemania.

genera una diferencia de potencial o Fuerza electromotriz (FEM^b). Dicha fuerza mueve a los electrones a través de una carga en el circuito externo para realizar un trabajo.

Un dispositivo fotovoltaico con asimetría espacial, en su forma más simple, es un material semiconductor con una unión p-n (Figura 1-1). Las celdas solares de silicio, que son las más comunes, son de tipo unión p-n. Dicha celda se logra al unir un material semiconductor con impurezas donadoras de portadores de carga negativos (electrones), llamado semiconductor de tipo n, y un material llamado semiconductor tipo p que contiene portadores de carga positiva (huecos). Las terminales del diodo se unen a cada región (1). Al aparecer cargas fijas en ambos lados de la unión, se genera una zona que recibe el nombre de región de agotamiento (2). Al unir ambos materiales, hay una difusión de electrones del lado n al p hasta que el sistema alcanza un único nivel de Fermi^c en el equilibrio (3). La acumulación de iones positivos en la zona n y de iones negativos en la zona p, crea un campo eléctrico (E) que actuará sobre los electrones libres de la zona n, oponiéndose a la corriente de electrones y terminará deteniéndolos. Este campo eléctrico es equivalente a decir que aparece una diferencia de tensión entre las zonas p y n. Esta diferencia de potencial (V_0) es de 0,7 V en el caso del silicio y 0,4 V para los cristales de germanio (4).

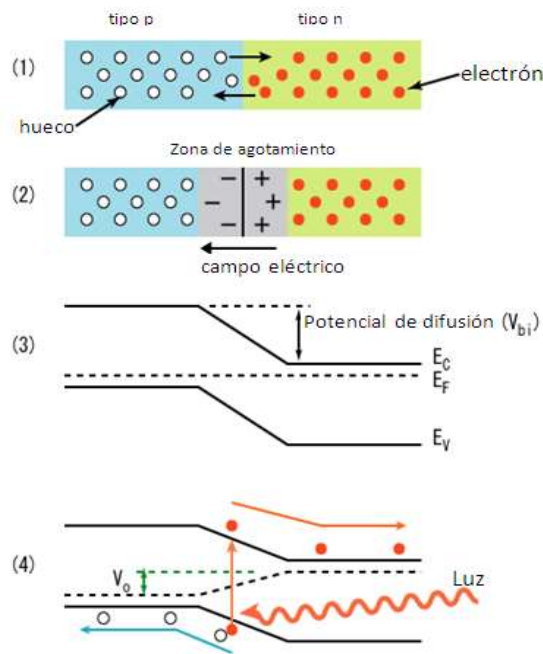


Figura 1-1. Efecto fotovoltaico [1]

^b FEM. Fuerza electromotriz: Se denomina fuerza electromotriz (FEM) a la energía proveniente de cualquier fuente, medio o dispositivo que suministre corriente eléctrica. Para ello se necesita la existencia de una diferencia de potencial entre dos puntos o polos (uno negativo y el otro positivo) de dicha fuente, que sea capaz de bombear o impulsar las cargas eléctricas a través de un circuito cerrado.

^c Nivel de Fermi. Energía del estado ocupado más energético en un sistema de fermiones (por ejemplo los electrones) a 0K y la energía del estado cuya probabilidad de ocupación es 0.5 a $T \neq 0$ K.

Una celda solar en oscuridad se puede modelar como un diodo, ya que es un dispositivo electrónico de dos terminales que permite la circulación de la corriente eléctrica a través de él en un sentido. De forma simplificada, la curva característica de un diodo (I-V) consta de dos regiones: por debajo de cierta diferencia de potencial, se comporta como un circuito abierto (no conduce), y por encima de ella como un circuito cerrado con una resistencia eléctrica muy pequeña (Figura 1-2a).

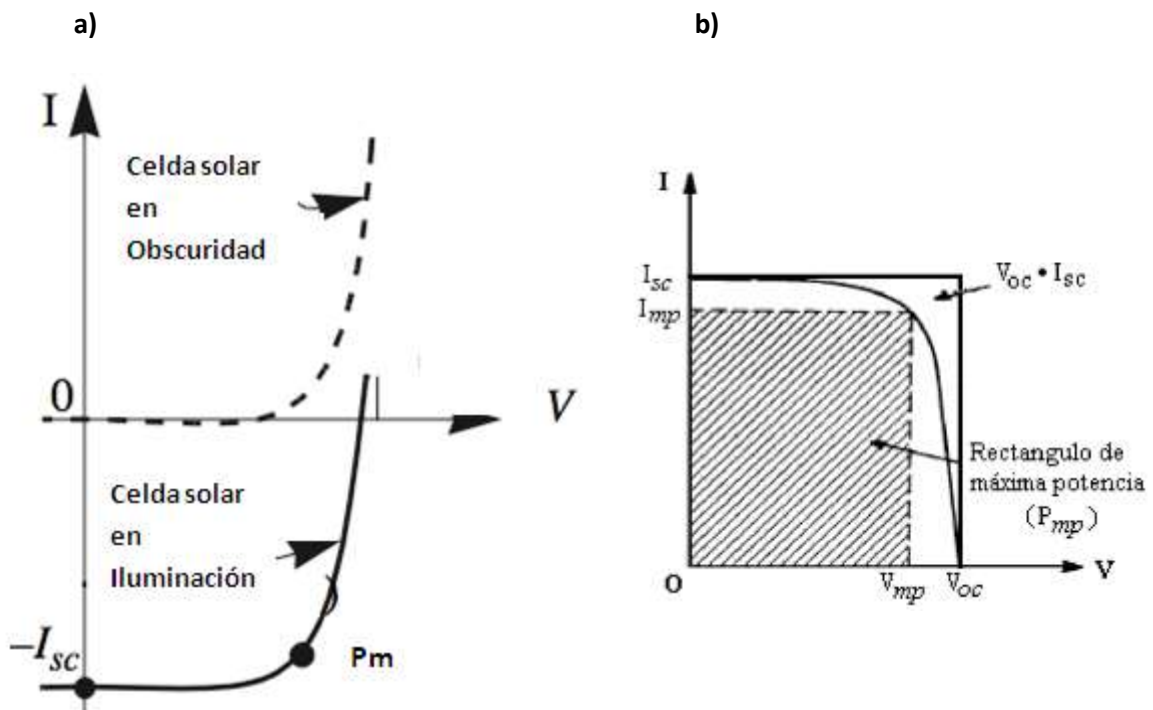


Figura 1-2.(a) Curvas I-V en oscuridad y bajo iluminación y (b) parámetros de salida de una celda solar.

El modelo matemático más empleado para un diodo ideal es el de Shockley, que relaciona la intensidad de corriente (I) con la diferencia de potencial (V):

$$I_D = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right].$$

Y si incluimos los efectos de las resistencias en serie y paralelo R_s y R_p , la corriente total de salida de una celda solar bajo iluminación es:

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{V + IR_s}{mV_t}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p},$$

Donde:

I_L : Intensidad de corriente fotogenerada (A).

I_0 : Intensidad de corriente inversa de saturación (A).

$V_t = kT/q$: Voltaje térmico, constante que depende de la temperatura de la unión p-n (V).

k: Constante de Boltzman (8.617×10^{-5} eV/K)

T: Temperatura absoluta (Kelvin)

q: Carga del electrón (Coulomb)

m: Factor de idealidad del diodo.

R_s : Resistencia en serie de la celda (Ohm)

R_p Resistencia en paralelo (o *shunt*) de la celda (Ohm).

1.2 Generalidades de Celdas Solares Orgánicas (CSO)

El efecto de generación de electricidad a partir de la excitación con luz, o efecto fotovoltaico se conoce desde 1839 con la celda solar fotoelectroquímica de E. Bequerel [1]. Pero fue hasta 1876 que se obtuvieron las primeras celdas de estado sólido por W. Adams y R. Day, las cuales consistían en una capa de selenio entre dos contactos de platino que al ser calentados producían electricidad. Este tipo de celdas fue modificado a películas delgadas en 1894 por C. Fritts, lo que permitió tener celdas de grandes áreas.

Posteriormente se probaron otras combinaciones metal-semiconductor con cobre, óxidos de cobre, sulfuro de talio y sulfuro de plomo; todas ellas conocidas como celdas de capa delgada de barrera tipo Schottky, las cuales consisten en una capa metálica semitransparente depositada sobre un semiconductor. Este tipo de unión se conoce como barrera tipo Schottky, la cual consiste en una unión rectificadora, es decir que presenta una barrera al flujo de corriente en una de las interfaces semiconductor –metal.

Las primeras celdas de silicio fueron obtenidas en 1950, al exponer tabletas de silicio tipo n (silicio dopado con impurezas donadoras) a tricloruro de boro en estado gaseoso, lo cual forma una delgada capa de silicio tipo p (silicio dopado con impurezas aceptoras), lo cual forma una unión p-n, mucho más eficiente que las uniones tipo Schottky, reportándose eficiencias de 6% en 1954 por Fuller y Pearson en celdas de silicio y de sulfuro de cadmio en los laboratorios Bell. Las celdas de silicio son las que han tenido un desarrollo más amplio por sus múltiples aplicaciones en el campo de la electrónica, pero por los altos costos de producción de celdas solares sus aplicaciones y desarrollo se vieron limitadas a la exploración espacial. Fue hasta 1970 que la crisis energética le dio nuevamente impulso a la investigación en energías renovables, buscándose métodos de aumentar la eficiencia y reducir los costos de producción, iniciándose los estudios de celdas con uniones fotoelectroquímicas, silicio policristalino, amorfo, capas delgadas, celdas orgánicas e híbridas y arreglos tipo Tandem o unión múltiple y combinaciones de tecnologías como celdas con concentradores solares o sistemas híbridos fotovoltaicos (transformación de

energía solar a electricidad) y fototérmicos (transformación de energía solar a energía térmica) y en 1980 comienza la producción en masa de paneles solares.

El primer material orgánico en el que se observó fotoconductividad fue el antraceno [2]. Posteriormente se observó que las películas de algunos pigmentos orgánicos y tintes como el verde malaquita y el azul de metileno presentaban propiedades semiconductoras [3]. En 1971 el grupo de Federov [4] fabricó una celda solar del tipo Al/MgPh/Al, es decir, una capa de Ftalocianina y magnesio entre dos capas de aluminio, donde el efecto fotovoltaico se explica por la formación de una barrera tipo Schottky. En 1970 también se obtiene la primera celda de clorofila [5], con la que se busca emular la fotosíntesis con una configuración de la forma Al/Clorofila a/Al.

Un avance tecnológico se produjo en 1986 cuando Tang [6] y colaboradores fabricaron una celda solar del tipo heterounión (2 capas) con una capa intermedia entre el material orgánico (ftalocianina de cobre, CuPc) y los contactos cuya función era evitar la recombinación en los electrodos. Esta celda tenía una eficiencia de 1%. En la siguiente sección se extenderán los avances en estructuras más recientes, como en bulto y estructuras híbridas orgánicas- inorgánicas, después de una breve introducción a los materiales moleculares con enlaces conjugados.

1.2.1 Interacción de la luz con los sistemas π

Los materiales poliméricos (repetición de unidades estructurales o monómeros unidos por enlaces covalentes), o moléculas pequeñas formados de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre que presentan enlaces dobles y sencillos conjugados, muestran propiedades electrónicas adecuadas para aplicaciones en celdas solares, entre ellos está el poli-3-hexiltiofeno P3HT (figura 1-3).

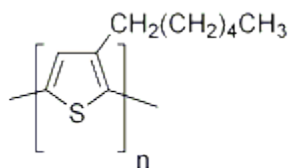


Figura 1-3. Poli-3-hexiltiofeno.

El átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia, y dentro de los compuestos conjugados, tres de estos se encuentran formando enlaces covalentes (σ) con los átomos vecinos (hibridación sp^2) y el cuarto electrón se encuentra en los orbitales p_z , el cual tiene una energía de enlace menor que los covalentes. La interacción de 2 orbitales p_z contiguos da origen a el rompimiento de la degeneración, formando dos niveles, uno de enlace (π) y otro de antienlace (π^*) como se muestra en la figura 1.4a. Cuando los orbitales de muchos átomos se acumulan, da lugar a una gran cantidad de orbitales moleculares, los cuales se agrupan en bandas cuasicontinuas similares a las bandas de conducción y valencia de los materiales inorgánicos.

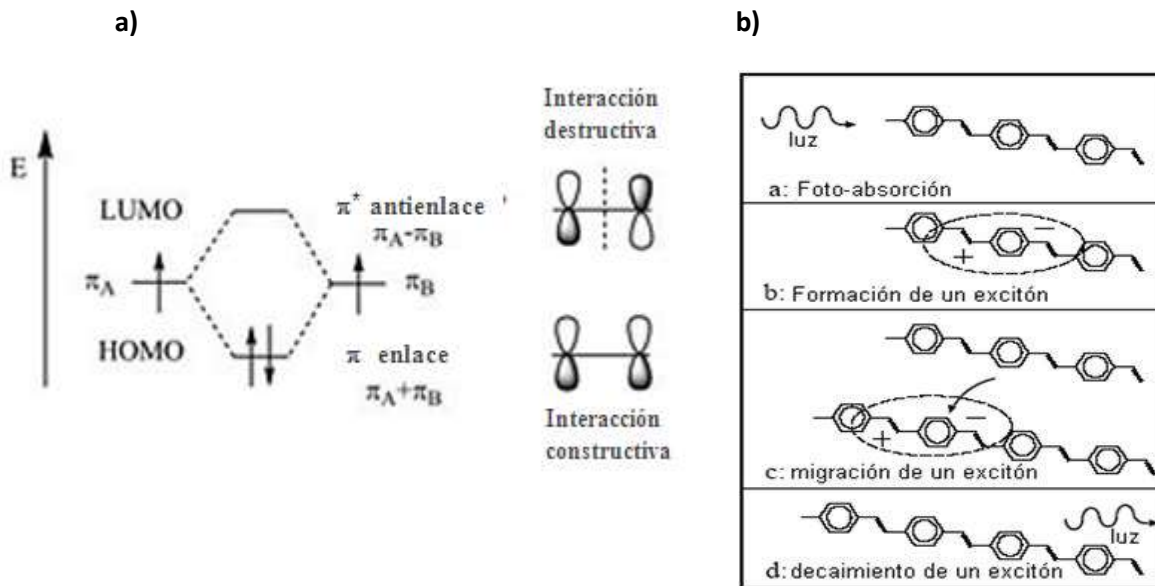


Figura 1-4. (a) Orbitales π de enlace y π^* de antienlace en compuestos conjugados. (b) Interacción de un sistema π con la luz [7].

A medida que el traslape entre orbitales pz y el número de electrones participando en el sistema π aumenta, las bandas se van ensanchando y la brecha disminuye, es decir, a mayor longitud de la cadena, menor brecha prohibida. La brecha prohibida en los semiconductores moleculares es la diferencia de energía entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$. Es decir, excitar un electrón del orbital π al orbital π^* es equivalente a transferir un electrón de la banda de conducción a la banda de valencia proporcionando energía mayor a la brecha.

En el sistema π los electrones pueden ser excitados electrónicamente y vibracionalmente por absorción de luz, adición o remoción de cargas por campos eléctricos o dopantes químicos. Al ocurrir una excitación, se producen modificaciones estructurales y eléctricas en la geometría local, como el cambio en el sentido de la conjugación, aumentando la energía de esa sección (ver figura 1-4b).

El estado excitado, conocido como excitón singlete es equivalente a un estado ligado electrón-hueco. La forma libre, capaz de conducir electricidad se denomina electrón-polarón, el cual se mueve a otro segmento conjugado por saltos (*hopping*) que son procesos aleatorios activados térmicamente. El excitón singlete se encuentra localizado en una molécula y se disocia solamente si está cerca de una interface y es energéticamente favorable la separación de cargas, es decir; que el estado de menor energía corresponda a tener separado el electrón y el hueco en

diferentes moléculas a tener un excitón singulete en cualquiera de las especies. Esto ocurre cuando los niveles HOMO y LUMO de los materiales tienen una separación entre ellos lo suficientemente grande como para superar la energía de atracción coulombica que mantiene al excitón singulete ligado (Energía de enlace excitónica E_B).

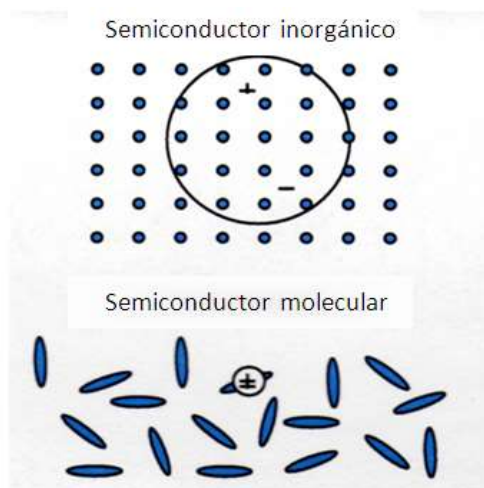


Figura 1-5. Comparación entre un semiconductor inorgánico y orgánico [1].

Las CSO no se pueden adaptar al modelo de unión p-n de semiconductores inorgánicos, ya que los estados excitados no se disocian espontáneamente como ocurre en un semiconductor inorgánico (ver figura 1-5), los portadores de carga libres tienen movilidades varios órdenes de magnitud menores a las de los compuestos inorgánicos (10^{-1} a 10^{-7} $\text{cm}^2/\text{V s}$). Los semiconductores orgánicos son sensibles a un rango menor de longitudes de onda en el espectro solar y son más importantes las interacciones electrostáticas ya que tienen una baja permitividad dieléctrica. Otro factor importante, es que en un semiconductor inorgánico todo el grueso del material absorbe fotones y crea cargas separadas, mientras que en un material orgánico el excitón solo se disocia en la región comprendida por la interface y una unidad de longitud de difusión excitónica.

1.2.2 Procesos de generación y transporte de carga en CSOs

La producción de fotocorriente se puede resumir en cinco procesos que ocurren en todas las celdas solares[1] los cuales están representados en el diagrama de energía de la figura 1-6.

1. Absorción de fotones y creación de excitones (pares $e^- - h^+$ ligados). Los fotones con energía suficiente son absorbidos por el material donador de electrones creando pares excitón e-h ligados que se pueden desplazar a la interface aceptor-donador (A-D).
2. Separación de excitones en la interface aceptor-donador.
3. Transporte de carga del bulto a los electrodos. Como ya se mencionó, los polímeros semiconductores tienen una baja movilidad de portadores de carga, ya que éstos se

encuentran localizados en una molécula o segmento del material. Dichos portadores se pueden desplazar de dos formas, en el mismo segmento sería un transporte intrínseco y hacia otros segmentos, transporte por saltos asistidos térmicamente. El transporte intrínseco es un transporte más rápido que el transporte por saltos. Como siempre domina el proceso más lento, las movilidades de los materiales moleculares son de alrededor de 10^{-1} a 10^{-7} cm^2/Vs , mientras que para los compuestos inorgánicos son mucho mayores, por ejemplo, Gu Quing y colaboradores reportan que la movilidad para huecos en el silicio amorfo es de $1022 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [12].

4. y 5. Recombinación de cargas en los materiales donadores y en la interface aceptor donador. Los electrones y huecos fotogenerados pueden recombinarse si no logran salir de las celdas, que son parte de las pérdidas de la corriente externa que pudiera colectar. Los centros de recombinación se originan de los defectos en los componentes de la celda, en la interface entre los dos materiales semiconductores o entre los contactos metálicos con aquellos semiconductores. Se pueden encontrar la existencia de estos defectos a través del estudio de los procesos de recombinación de portadores de cargas en diferentes zonas de la celda.

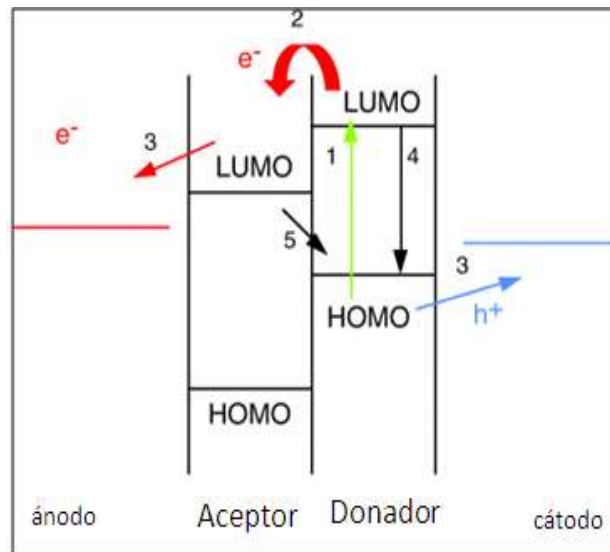


Figura 1-6. Procesos de separación y transporte de carga en CSO[1]: 1.Absorción de fotones y creación de excitones (pares e-h ligados). 2. Separación de excitones en la interface aceptor-donador. 3. Transporte de carga del bulto a los electrodos. 4. Recombinación de cargas en los materiales donadores. 5. Recombinación de cargas en la interface aceptor-donador.

La figura 1-7 muestra el diagrama de niveles de energía de una celda de ITO/CdS/CdSe/P3HT/Au. Una vez que los excitones se han formado y alcanzan una interface, estos se separan ya que es más favorable energéticamente tener el electrón y el hueco en diferentes moléculas a tener un excitón singulete en cualquiera de las especies. Esto se puede cuantificar

como una diferencia de potencial interno ΔE , que para la transferencia de huecos corresponde a $\Delta E = E_{\text{HOMO Aceptor}} - E_{\text{HOMO Donador}}$ y para la transferencia de electrones corresponde a $\Delta E = E_{\text{LUMO Aceptor}} - E_{\text{LUMO Donador}}$. El valor de ΔE depende de los materiales, pero aproximadamente se encuentra reportado como: $0.3 \text{ eV} < \Delta E < 0.6 \text{ eV}$. ΔE debe ser superior a E_b la energía de enlace excitónica para poder disociar los excitones fotogenerados. El V_{oc} de la celda también está relacionado con la separación de niveles de los materiales aceptores y donadores de la siguiente manera: $V_{oc} \sim E_{\text{LUMO Aceptor}} - E_{\text{HOMO Donador}}$.

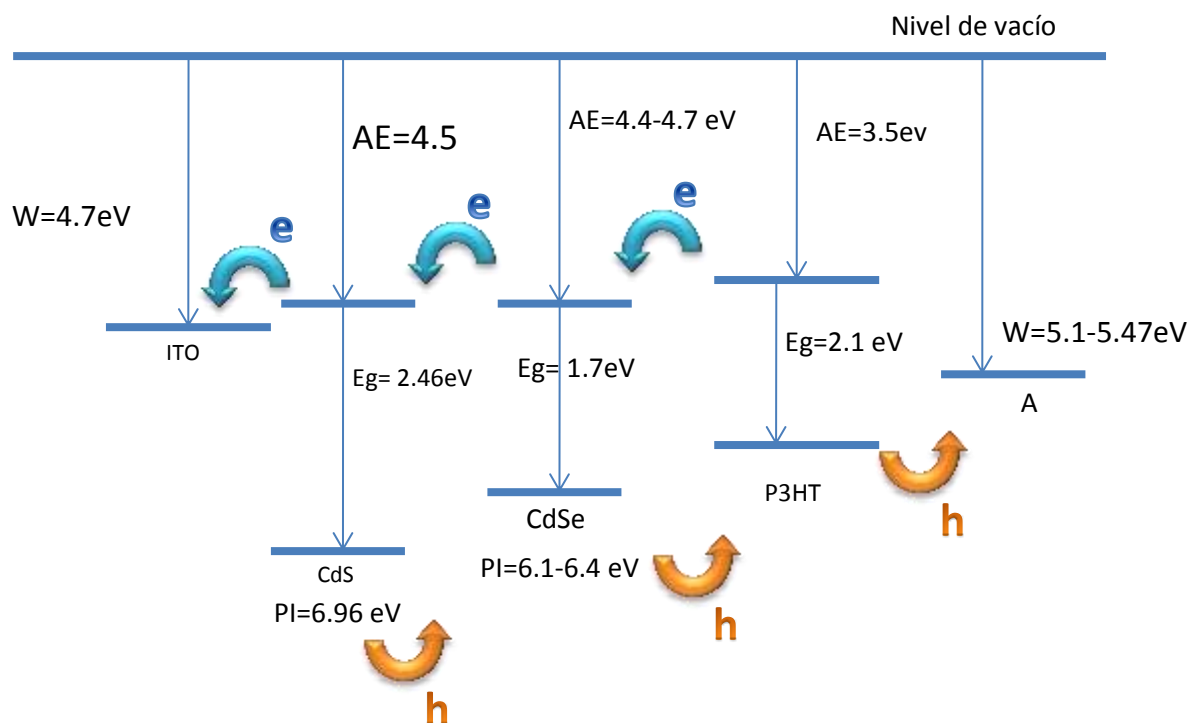


Figura 1-7. Diagramas de energía para de una celda de ITO/CdS/CdSe/P3HT/Au [8-11].

1.2.3 Tipos de celdas solares orgánicas

En la figura 1-8 muestra la clasificación de las celdas solares orgánicas por su forma geométrica y su composición. A continuación se describen brevemente las celdas orgánicas e híbridas de diferentes formas geométricas.

Celdas tipo sándwich

En este tipo de arreglo, se tiene un semiconductor orgánico entre dos capas de dos metales diferentes: metal 1/compuesto orgánico/metal 2. En este tipo de arreglos, la disociación

ocurre en los contactos metálicos. El campo eléctrico interno es igual a la diferencia de las funciones trabajo de los contactos entre el espesor de la capa orgánica. Normalmente muestran bajo valor de Voc por pocas opciones que se tienen en escoger metales.

Celdas heterounión bicapa

El arreglo de estas celdas es: contacto transparente/aceptor/donador/metal. Este tipo de celdas consiste en la unión de dos materiales orgánicos, uno de ellos actúa como aceptor de electrones y el otro como donador de electrones. En este caso, los electrones se mueven por difusión a la interface entre aceptor y donador. En la interface los excitones se separan y los portadores libres se mueven a los electrodos por difusión, por lo que la recolección de cargas es alta. Ejemplos de celdas en bicapa son las del grupo de Tang y colaboradores (1986), con ftalocianina de cobre (CuPc) como donador y perileno como material aceptor y las de mayor eficiencia son las de CuPc:Fulereo [13] con una eficiencia de 4.2%.



Figura 1-8. Clasificación de CSO.

Las bicapas poliméricas planas permiten desarrollar y probar modelos del comportamiento de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos. Se han podido identificar algunos factores que controlan la eficiencia de los dispositivos, como la profundidad óptica efectiva [14], la

influencia del alineamiento de los niveles de energía en la interface para la separación de cargas y que las cargas libres se desplazan a los electrodos por difusión y no por la diferencia de potencial entre los electrodos, aunque no es una condición necesaria, si puede aumentar el fotovoltaje [15]. Además, la ventaja que presentan las celdas bicapa sobre las de tipo sándwich, es que se reduce en cierta medida la probabilidad de recombinación de cargas separadas ya que los caminos de los portadores son opuestos (los electrones se transportan a través del material aceptor y los huecos a través del donador).

Celdas de heterounión en bulto (BHJ) o de mezcla o de materiales compuestos

El arreglo básico es: Contacto transparente/aceptor: donador/metal. Se tiene un arreglo donde la capa activa es una mezcla de dominios de un polímero conjugado “soluble” y otro polímero, un compuesto molecular más pequeño o un compuesto inorgánico. La mezcla es codepositada en solución. Con este arreglo se logra maximizar el área interfacial entre el material donador y el aceptor, lo que aumenta la separación efectiva de cargas fotogeneradas. En este tipo de arreglo es muy importante que las propiedades de los electrodos sean suficientemente diferentes, ya que de ello depende en qué dirección fluye la corriente (Como se trata de una mezcla aleatoria no hay una dirección preferencial de transporte de carga).

Los métodos de fabricación de estos dispositivos son variados, como depósito por centrifugación (*spin coating*), goteo (*drop casting*), impresión flexográfica (*doctor blading*) e inmersión (*dip coating*). Todos ellos tienen la desventaja de que existe poco control en el tamaño, forma y distribución de los dominios en la capa activa. Por otra parte, se ha observado que las propiedades de la mezcla no son las mismas que la suma de las propiedades de las partes, por lo que la proporción de los componentes también es un parámetro a optimizar [16].

Los retos que presentan este tipo de celdas son los siguientes: Puede haber contacto de los materiales orgánicos con los dos electrodos, lo que produce una transferencia en retroceso o fuga. Si existe segregación de fases, la eficiencia disminuye por formación de trampas por aislamiento en dominios. Si el grosor de la película es variable se producen pérdidas de corriente por las partes delgadas. Todos los problemas descritos anteriormente se pueden evitar con el control de la morfología y las propiedades de los materiales de la capa activa, por ejemplo, controlando la rapidez de evaporación y el tipo de solvente empleado al depositar el bulto [17].

Celdas solares híbridas

Tipo de celdas con unión donador-aceptor donde el donador es un semiconductor orgánico y el aceptor es un semiconductor inorgánico, como calcogenuros de las familias II-VI, I-III-VI y óxidos metálicos. Las ventajas de introducir un componente inorgánico son que éstos tienen

una alta movilidad y afinidad electrónica, mayor estabilidad química y física, además pueden ser procesados en solución para controlar la morfología al mezclarlos con los polímeros.

Entre los compuestos inorgánicos más desarrollados se encuentra el óxido de titanio TiO_2 , ya que posee una eficiente transferencia electrónica, es barato, no tóxico, manejable y hay mucha investigación sobre este sistema en el campo de celdas sensibilizadas con tinte [18]. Otro más es el óxido de zinc ZnO , que posee una alta movilidad electrónica y afinidad electrónica: La celda de $\text{PPV}:\text{ZnO}$ reportó 1.5% y una eficiencia cuántica del 40%. Otros trabajos incluyen al sulfuro de plomo PbS como el material aceptor de electrones, como reporta el grupo de Günes con un arreglo $\text{ITO}/\text{PbS}/\text{P3HT}/\text{Au}$ que reporta una eficiencia de 0.4% [19]. En 2002 el grupo de Alivisatos [20] empleó el arreglo $\text{CdSe}:\text{P3HT}$ como celda solar híbrida, abriendo una línea de investigación en los diez años que siguieron basados en perfeccionar la eficiencia de este sistema, ellos reportan celdas con parámetros de salida de J_{sc} $0.019\text{mA}/\text{cm}^2$, V_{oc} 0.45V, FF 0.4 y 0.04% de eficiencia.

1.3 Planteamiento del problema

Algunos Problemas a vencer en las celdas solares híbridas o en bulto

El problema que se observa en la preparación de nanopartículas de CdSe (u otros calcogenuros metálicos) es el uso de ligantes para evitar la conglomeración de dichas partículas. Los ligantes son normalmente moléculas orgánicas eléctricamente aislantes que se anclan en la superficie de cada nanopartícula. Las fuerzas repulsivas entre cada ligante evitan que se junten las nanopartículas. Sin embargo, cuando estas partículas con ligantes se usan en las capas activas dentro de las celdas, éstos obstruyen la conducción eléctrica, causando una mayor resistencia en serie y por lo tanto una menor fotocorriente y una menor eficiencia de la conversión luz-electricidad. Es por ello que se han reportado en la literatura procesos para purificación y remoción de los ligantes después de la síntesis de las nanopartículas de interés [20]. Utilizando un método de síntesis con esta directiva, el grupo de Sun y colaboradores elaboraron un arreglo $\text{PPV}:\text{CdSe}$ con 2.1% de eficiencia [21].

En cuanto a la capa activa, como no está dopada, su conductividad es limitada y sus niveles de Fermi son altamente sensibles a las variaciones en densidad de carga y defectos. Otra complicación es que el material conductor de electrones y el de huecos están en contacto con los dos electrodos y como los electrodos no son selectivos, ocurre recombinación en la interface o pérdida de la resistencia *shunt* lo que reduce el voltaje de circuito abierto y el factor de forma. Por lo tanto, lo ideal sería que la función trabajo de los electrodos W , estuviera alineada en energía a los niveles de transporte de electrón y hueco, que el electrodo que colecta electrones debería bloquear los huecos, y el electrodo que colecta los huecos debería bloquear los electrones. En la práctica, el rango de funciones trabajo de electrodos está limitado y las interfaces metal-capa activa presentan alta resistividad.

Las estrategias que están siendo desarrolladas para resolver los problemas antes mencionados incluye el uso de capas de transporte de alta brecha de energía para llevar las cargas a los electrodos desde las capas activas de menor brecha de energía sin riesgo de recombinación en los electrodos, las cuales pueden ser dopadas para minimizar la resistencia en serie y mejorar la calidad de la interface. Otra alternativa es el uso de diseño óptico para optimizar la posición de capas activas dentro de la estructura multicapa. Otra estrategia es la modificación del diseño óptico de los dispositivos de tal forma que se reduzcan las pérdidas por transmitancia y reflectancia y el uso de espaciadores ópticos o bien optimizar el espesor de las capas de transporte para desplazar el máximo de absorción hacia la capa activa.

Por último, uno de los factores principales que limitan la comercialización de las CSO es su baja durabilidad, ya que los excitones generan productos que reaccionan con el material molecular y lo degradan. Para solucionar eso, se puede encapsular las celdas, usando vidrio o multicapas impermeables orgánicas-inorgánicas para reducir la degradación de los componentes y aumentar la resistencia mecánica. Otro problema de inestabilidad proviene de las mezclas; algunas de ellas son mecánicamente inestables y tienden a segregarse con el tiempo. La interface de la capa activa con el electrodo puede degradarse con el tiempo, perdiendo la conductividad y aumentando la resistencia en serie. Se requieren más estudios para solucionar este problema.

1.4 Síntesis de CdSe y CdS

La síntesis de los compuestos de CdSe y CdS es tradicionalmente a partir de una reacción que ocurre principalmente en medio acuoso, lo que se conoce como síntesis química o síntesis en solución. También se reportan síntesis en fase gaseosa, como vaporización inducida por láser o condensación controlada, los cuales son métodos físicos, donde el tamaño de partícula y morfología de la partícula son más difíciles de controlar.

Síntesis en solución

En general, la síntesis en solución se refiere a la reacción de las fuentes de cadmio y selenio o azufre en un disolvente adecuado. Las fuentes de azufre más comunes son la tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), que funciona en pH alcalino, la tioacetamida ($\text{H}_3\text{CC}(\text{S})\text{NH}_2$), que funciona tanto en medios alcalinos como ácidos y el tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), que funciona también en pH ácido y alcalino. Entre las fuentes de selenio más comunes está el selenosulfato de sodio Na_2SeSO_3 , que a $\text{pH} < 7$ se descompone, precipitando selenio elemental. Es la fuente preferida, ya que es estable y fácil de preparar. Otras fuentes de selenio son la selenourea ($\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$) y la dimetilselenourea ($\text{SeN}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)$), análogas a la tiourea, pero son más inestables [22].

Ya sea que se forme CdSe o CdS, el proceso ocurre por la descomposición lenta del precursor del calcogenuro que libera lentamente los aniones S^{2-} y Se^{2-} o la descomposición lenta del complejo de cadmio. La fuente de cadmio más común es el cloruro de cadmio $CdCl_2$, también se emplea nitrato de cadmio $Cd(NO_3)_2$, sulfato de cadmio $CdSO_4$, acetato de cadmio $Cd(CH_3COO)_2$ y óxido de cadmio CdO .

El método en solución permite tener un mayor control en el tamaño de las partículas y es posible modificar la estructura de las mismas para adaptarlas a la aplicación deseada. Dentro de la síntesis en solución, hay una diversidad de variantes, entre las más importantes, se encuentran los métodos con estabilizantes o ligantes (capping agents), método de miscelas invertidas, sol-gel y con ultrasonido.

1.4.1 Método con estabilizantes o ligantes

Para hacer que los materiales tengan un tamaño de partícula controlado y añadir funciones dependiendo de la aplicación, se utilizan agentes que tienen dos grupos funcionales [23]: Un grupo afín a CdSe y CdS (tioles, carbonilos, aminas) y un grupo polar que sea compatible con el medio reactivo. A continuación se mencionan algunos ejemplos.

Tioles o mercaptanos (R-SH). Son los grupos más afines a los calcogenuros, entre ellos el más representativo es el ácido mercaptoacético $HSCH_2COOH$ y el ácido mercaptoundecanóico $HS(CH_2)_{10}COOH$ [23].

Tioácidos, tioaminas y tioalcoholes. El grupo de Rogach en 1999 [24], reporta la síntesis de CdSe usando el ácido tioglicólico (TGA), la ruta se esquematiza en la figura 1-9.

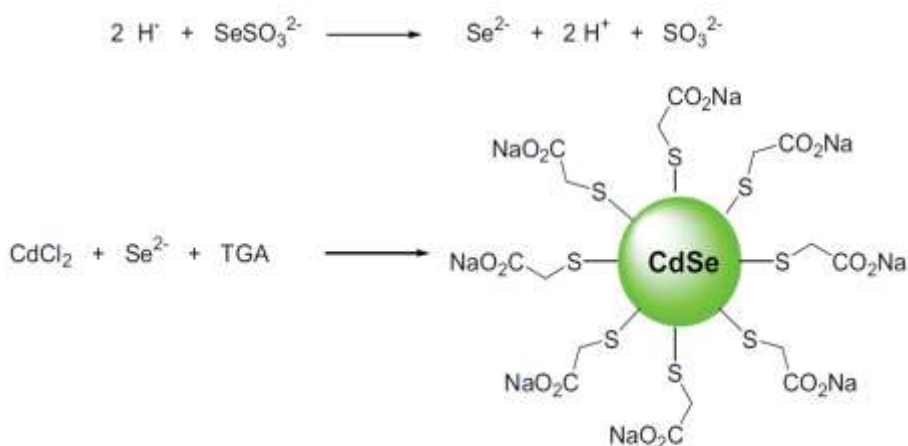


Figura 1-9. Síntesis de CdSe[22].

Aminas, (R-NH₂). Trietanolamina N(C₂H₄OH)₃ (TEA) [25], Adenina C₅H₅N₅ y la cisteína HS-CH₂-CHNH₂-COOH[26], ambos aminoácidos, para aplicaciones biológicas. También se ha empleado sus derivados, como se muestra en la figura 1-10. El grupo de Park [27] ha reportado la síntesis de CdSe con las proporciones Cd/Se/Cys 4/1/8.8 a pH 12 y a temperatura ambiente.

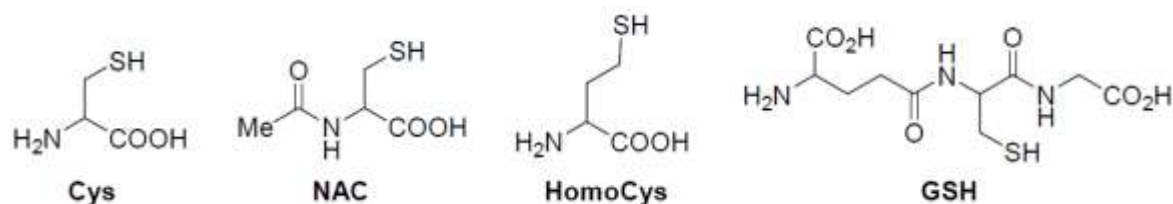


Figura 1-10. Aminoácidos empleados como estabilizantes.

Citrato [C₃H₅O(COO)₃]³⁻. Es un ligante usado en una gran cantidad de trabajos, por lo que se menciona con detalle en otras secciones (Figura 1-11).

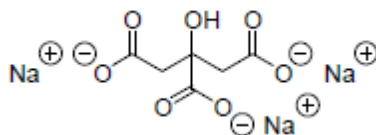


Figura 1-11. Citrato de sodio.

Fosfinas TOP/TOPO. Es uno de los caminos de síntesis más populares ya que se obtienen partículas prácticamente monodispersas y de unos cuantos nanómetros de diámetro, aunque es de los procesos que requiere condiciones experimentales estrictas. Se emplea una mezcla de trioctil fosfina y óxido de trioctil fosfina OP(C₈H₁₇)₃ (TOP/TOPO) o bien tributilfosfina TBP como medio reactivo, las fuentes de cadmio y azufre/selenio se preparan por separado en dicho medio y la reacción ocurre al mezclar las fuentes a temperaturas entre 240-300°C en atmósfera de argón. Posteriormente se puede reducir aún más la dispersión de tamaños con precipitación selectiva, la cual consiste en hacer lavados del producto con disolventes de polaridad cercana e ir separando las fracciones correspondientes. Los primeros trabajos corresponden a dos grupos, el de Murray y colaboradores [28] y el grupo de Alivisatos [29]. Con este método se reportan cristales de CdSe y CdS de 3nm y diferentes geometrías, como barras, esferas, tetrápodos y cubos.

1.4.2 Método hidrotérmico

Una variante más de la síntesis en solución consiste en usar una autoclave para inducir altas presiones y temperatura en la mezcla reactiva, por ejemplo, el grupo de Peng [30]. Reporta que es posible sintetizar CdSe a partir de cadmio y selenio elemental durante 24h a 180°C. El Cd(0) reacciona con agua y forma $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y H_2 . El Se(0) se reduce con H_2 a Se^{2-} y reacciona con $\text{Cd}(\text{OH})_2$ para formar CdSe, con partículas entre 70 y 100nm. Otros autores reportan variaciones de este método con estabilizantes para reducir el tamaño de partícula, como etilendiamina [31], trietanolamina [32], hidrazina (N_2H_4) y ácido etilendiaminotetraacético EDTA [33], a partir de tensoactivos como el bromuro de cetiltrimetilamonio ($(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) CTAB [34] dodecilbencensulfato de sodio $\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (SDBS) [35].

1.4.3 Método de miscelas invertidas

En esta técnica, la síntesis ocurre en sistema coloidal, es decir un medio constituido por dos fases, en este caso, un solvente orgánico y uno inorgánico. El que está en mayor proporción o medio reactivo es el solvente orgánico, y se utiliza un tensoactivo o surfactante para estabilizar pequeñas cantidades de un solvente polar (generalmente agua). Las partes hidrofóbicas de los tensoactivos están interactuando con el disolvente, mientras la parte hidrofílica rodea las moléculas polares donde se lleva a cabo la reacción de formación de partículas de CdSe y CdS, lo que se conoce como miscelas invertidas. El radio de las miscelas es proporcional al cociente de la concentración de agua/tensoactivo, con lo que es posible controlar el tamaño de las partículas y posteriormente se agrega un material hidrofóbico para estabilizar las partículas (Figura 1-12).

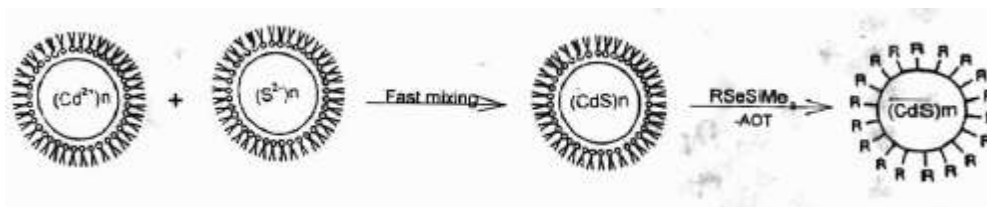


Figura 1-12. Formación de CdS con el método de miscelas invertidas.

1.4.4 Síntesis en medios estructurados: sol-gel

Es un método que permite obtener partículas muy pequeñas de CdSe y CdS, el grupo de Seal y colaboradores reportan la síntesis de CdS a partir de un precursor metálico disuelto en un gel de sílica/celulosa el cual se hace reaccionar con gas de sulfuro de hidrógeno H_2S ,

posteriormente las partículas son sometidas a un tratamiento térmico en un horno al vacío [36-37]. En este caso el medio reactivo es una solución coloidal y el control en el crecimiento de las partículas se logra al introducir un material nanoestructurado, una red orgánica de sílica/celulosa, donde crecerán las partículas del producto, por lo se le conoce como sol—gel . Este método ha reportado en la síntesis de estructuras núcleo-coraza de $\text{TiO}_2/\text{Cd}_3\text{P}_2$, HgS/CdS , PbS/CdS , CdS/HgS , ZnS/CdSe ZnSe/CdSe y CdSe/ZnS por sustitución de iones al añadir soluciones de los precursores, pero las partículas presentan defectos estructurales en los casos en que los planos de cristalización son muy diferentes [38].

Considerando el mismo principio de control de tamaño usando una matriz que actúe como nanocámara donde ocurre la síntesis, se puede incluir el uso de zeolitas[39], polímeros[40] y vidrio[41], donde las propiedades superficiales del material nanoestructurado determina las propiedades del producto.

1.4.5 Síntesis asistida por ultrasonido

El método de síntesis en solución asistida por ultrasonido consiste en propiciar una reacción química en un medio acuoso al formar burbujas y su posterior colapso. La energía cinética del proceso permite la formación de radicales libres ($\text{HO}\cdot$ y $\text{H}\cdot$) a partir de los cuales se forman los productos. Se han obtenido partículas de CdS al sonicar partículas metálicas con una fuente de azufre en un disolvente orgánico en hidrógeno para prevenir la formación del radical hidroxilo $\text{HO}\cdot$ u otros radicales formados por el proceso de sonicación que pueden oxidar las partículas del producto. El grupo de Xu y colaboradores reporta una variante en la que no emplean ningún agente estabilizante y un proceso de lavado simple [42].

El grupo de Zhu y colaboradores reportó la síntesis de estructuras esféricas huecas de CdSe con ultrasonido [43]. En este caso, se forma primero $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a partir de la reacción de CdCl_2 y amoníaco o trietanolamina, y posteriormente, el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ cumple la función de ser el sitio de formación de CdSe al incorporar la fuente de Se (selenosulfato de sodio). En la superficie de las partículas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se rompen enlaces por efecto del ultrasonido y finalmente todo es reemplazado por CdSe , lo que funciona como un molde de esferas de CdSe huecas que no necesita ser removido. Reportan estructuras de 120nm.

1.4.6 Síntesis asistida por microondas

El método consiste en crear fricción y colisiones entre las moléculas en el medio reactivo a altas temperaturas mediante radiación de microondas. Este método es rápido y más simple que los métodos con ligantes. El grupo de Rogach propone la síntesis de CdSe con citrato de sodio a

900W durante 50s, con los que obtuvieron cristales de 4nm [44] Es posible controlar el tamaño y la morfología de las partículas modificando la temperatura y la proporción en la concentración de los precursores $[Cd]/[Se]=4,8$ [45].

1.5 Síntesis de CdSe/CdS

Hay varios métodos en la literatura para la preparación de estructuras núcleo/coraza, en general, se tiene una dispersión con el material coraza que puede formarse *in situ* o ser el producto de un paso previo y posteriormente se inyectan los precursores del material que formará la coraza a una temperatura ligeramente menor para promover la formación de la coraza y evitar la nucleación aislada. Uno de los primeros métodos reportados para sintetizar estructuras núcleo/coraza de CdSe/CdS es el propuesto por el grupo de Alivisatos en 1997 [46].

El grupo de Pan y colabores [47] propone la síntesis de CdSe/CdS usando el método hidrotérmico en un sistema heterogéneo de dos fases líquidas, una acuosa y una orgánica, en este caso ácido oleico/tolueno. El proceso consiste en dos pasos, el primero, la formación del núcleo de CdSe a partir de selenourea $SeC(NH_2)_2$ y tetradecanoato de cadmio $Cd(CH_3(CH_2)_{12}COO)_2$ (Cd-MA) en ácido oleico $C_{18}H_{34}O_2$, a $180^\circ C$ 20min en una autoclave. Los núcleos son redispersados en tolueno/ácido oleico/Cd-MA y tiourea y luego la mezcla coloidal se lleva a la autoclave a $140^\circ C$ durante 4h, con lo que obtienen partículas 1.5nm. El grupo de Liu reporta la síntesis de CdSe/CdS con dendrones como estabilizantes que hacen solubles las partículas en agua [48].

El grupo de Qian y colaboradores emplearon el método de radiación de microondas para sintetizar CdSe con coraza de CdSeS y CdS[49]. El núcleo de CdSe se formó haciendo reaccionar NaHSe y $CdCl_2$ a pH 9.5 con una proporción de Cd:Se 8:1 a $140^\circ C$ durante 1h. La coraza se forma al agregar ácido mercaptopropiónico como fuente de azufre. El tamaño de partícula se puede controlar a partir de la concentración de las fuentes y es un método de un solo paso, aunque aún falta determinar cuál es el mecanismo que rige la formación de las partículas, los autores pudieron identificar la formación de las estructuras núcleo/coraza por sus propiedades luminiscentes y morfología.

El grupo de Rong preparó estructuras de CdSe/CdS a partir de una síntesis heterogénea, donde las fuentes de azufre y selenio son gases que se inyectan a la mezcla reactiva [50]. Este método presenta la ventaja de que se puede sintetizar el producto a gran escala. En pasos previos, se forman las fuentes de azufre y selenio, la de azufre H_2S ; a partir de $NaBH_4$ y Na_2S . La fuente de selenio es H_2Se , que se forma a partir de H_2SO_4 y H_2SeO_3 . En un matraz sellado se calienta a $70^\circ C$ una mezcla de $CdCl_2$ y citrato de sodio a pH 9 y se burbujea la fuente de selenio, posteriormente se forman las corazas al burbujear la fuente de azufre en el matraz a $35^\circ C$, este método les permitió formar estructuras de 3.5nm identificadas por su luminiscencia y TEM (ver figura 1-13).

El grupo de Deng [51] propone un método muy similar, solo que logran bajar la temperatura de reacción hasta 20°C y un tiempo de reacción de 20 min, además de que emplean citrato de sodio y las reacciones se llevan a cabo en atmósfera de N₂.

Otro método en solución es el método de depósito sucesivo de adsorción de iones (Ion Layer Adsorption and Reaction SILAR). El método consiste en formar los núcleos de CdSe por síntesis en solución y posteriormente inyectar cantidades estequiométricas de las fuentes de cadmio y azufre de forma alternada para depositar una monocapa de CdS cada vez a 220-240°C. El punto importante es que al alternar la introducción de la fuente de Cd²⁺ y Se²⁻, se evita la formación de núcleos aislados de CdS. El método se basa en el concepto de depósito por epitaxia de capa atómica (Atomic Layer Epitaxy ALE). El grupo de Peng reporta que un depósito de cinco capas produce partículas de CdSe/CdS con diámetro de 25nm [52]. El método es en dos pasos, primero sintetizaron CdSe con óxido de trioctilfosfina y tributilfosfina TOPO/TBP y lo estabilizaron con octadecilamina/octadeceno ODA/ODE, y posteriormente se inyectó alternadamente CdO y azufre elemental en atmósfera de argón a 240°C. Las partículas son prácticamente monodispersas,

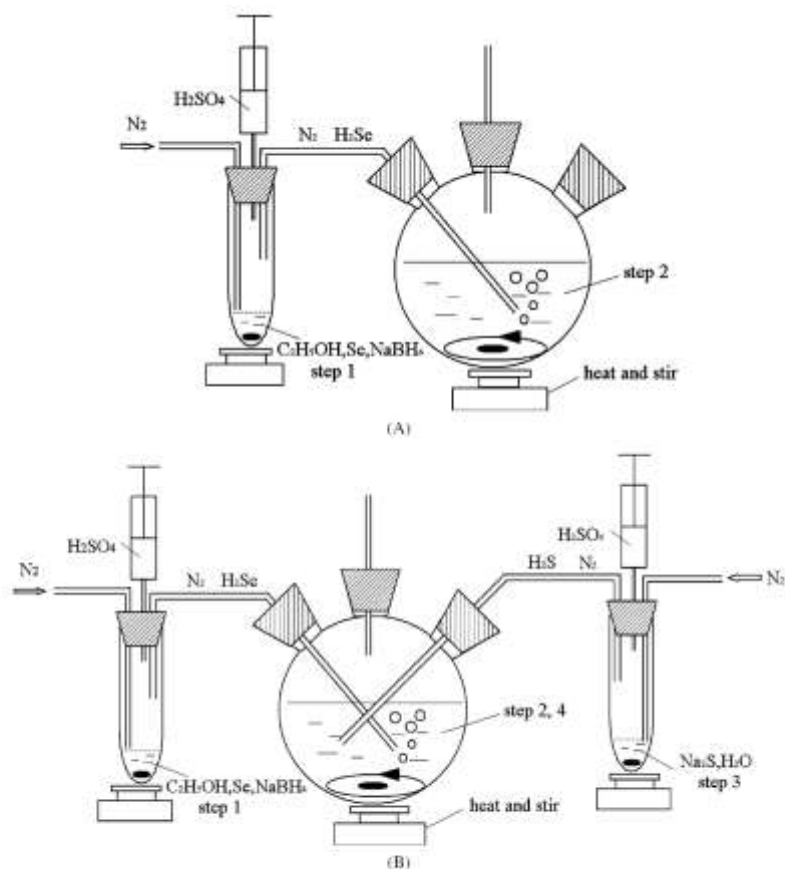


Figura 1-13. Esquema de síntesis de CdSe/CdS síntesis heterogénea [51].

El grupo de Palaniappan [53] propuso la síntesis de CdSe/CdS en medio acuoso usando ciclodextrinas. La monotiol β ciclodextrina (mSH-β-CD) es un estabilizante que hace solubles las partículas en agua y por su grupo tiol, tiene una mayor afinidad al Cd en CdSe y CdS, lo que le da una gran estabilidad a las partículas, aunque es un método en solución, destaca el uso de dicho

estabilizante y las condiciones experimentales suaves, de 75°C en atmósfera de N₂ durante 6-24h. La reacción se lleva a cabo en un paso, se forma el CdSe a partir de CdCl₂ y H₂Se y posteriormente se introduce la fuente de azufre H₂S para formar la coraza (ver figura 1-14).

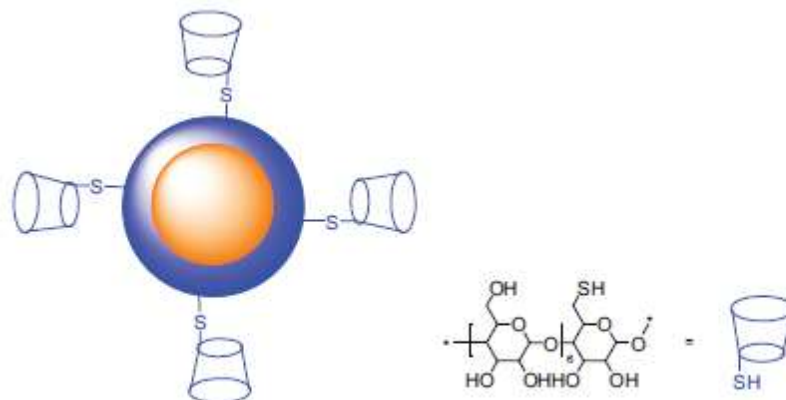


Figura 1-14. CdSe/CdS estabilizados con ciclodextrinas.

El grupo de Chang y colaboradores [54] propone la síntesis de CdSe/CdS en solución con un tensoactivo gemelo, es decir una molécula que tiene dos grupos hidrofílicos y dos grupos hidrofóbicos idénticos unidos por un grupo espaciador con enlaces covalentes. La estructura de estas macromoléculas produce concentraciones de carga y restricciones en el empaquetamiento en bulto, lo que les confiere una menor concentración miscelar crítica y mayor eficiencia en la reducción en la tensión superficial de las interfaces hidrofóbica/hidrofílica que los tensoactivos similares de un solo grupo hidrofílico e hidrofóbico [55.] El método propuesto consiste en usar una mezcla de TGA y el tensoactivo Py-16-10-16 que se muestra en la figura 1-15 a pH 9 para formar CdSe con atmósfera de N₂ con las fuentes de Cd y Se en proporción 4:3 y añadir la fuente de azufre Na₂S gota a gota a 80°C 1h. El método produce partículas núcleo/coraza que se usaron en la determinación de la concentración de albúmina.

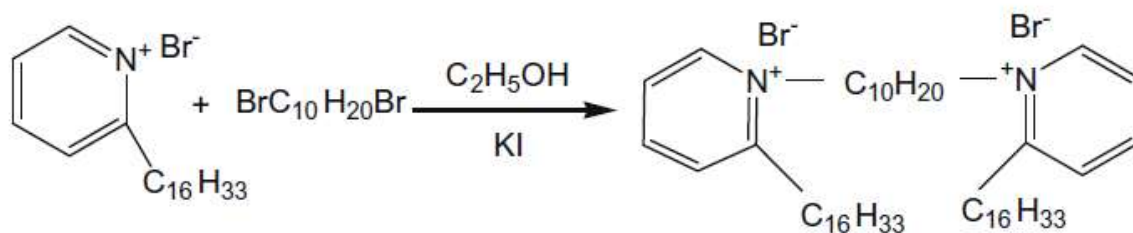


Figura 1-15. Síntesis del surfactante gemelo [55].

1.6 Justificación del proyecto de investigación

Se puede preparar celdas solares de bajo costo utilizando materiales semiconductores orgánicos e inorgánicos en las celdas orgánicas híbridas con CdSe y CdS. En la literatura y en el laboratorio de celdas solares orgánicas del IER-UNAM se ha encontrado que las celdas de CdS/P3OT genera un Voc de aproximadamente 800mV [8]. Por otro lado, las celdas de CdSe/P3HT tienen un valor superior de Jsc por el alto coeficiente de absorción y menor brecha de energía que el CdS. El P3HT es un polímero conductor soluble en disolventes no-polares y puede ser aceptor de electrones en una celda solar [56]; muestra una movilidad de huecos relativamente alta, siempre y cuando el polímero sea tratado térmicamente arriba de su temperatura de transición vítrea, lo que incrementa su cristalinidad y mejora la conducción. Por estos motivos se planea combinar estos dos compuestos de cadmio con la idea de mejorar los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares híbridas con polímeros conductores.

Se pretende formar estructuras núcleo-coraza ya que se puede aprovechar el alto Voc de CdSe y el valor superior de Jsc de CdS, además la coraza servirá como barrera de la recombinación y no de la transferencia de portadores de carga en la interface CdS/P3HT (efecto de tunelaje). Hay pocos trabajos sobre la síntesis de núcleo-coraza por el método de solución en un solo paso, se comparará la síntesis con y sin acomplejante. Además se estudiará el efecto del pH y fuente de iones hidróxido para formar la inversa CdS/CdSe, la cual es poco estudiada y difícil de formar por la desfavorecida cinética de reacción. Ambas serán probadas en celdas solares para comparar con las celdas de CdS y CdSe por separado.

1.7 Hipótesis

Las celdas solares de CdSe,CdS/P3HT presentan problemas de baja fotocorriente y bajo factor de forma debido a factores intrínsecos (baja movilidad de portadores de cargas) y extrínsecos, tales como pérdidas de corriente debidas a la presencia de compuestos aislantes introducidos en el proceso de síntesis, el desorden microscópico de los materiales orgánicos causado durante los procesos de preparación de las celdas, entre otros. Para controlar estos factores se implementarán varias estrategias en la síntesis de los materiales inorgánicos como reducir las impurezas evitando reacciones secundarias o evaluando los acomplejantes y principalmente, se buscará el mejorar las propiedades superficiales y el contacto con el P3HT al recubrir el CdSe con una coraza de CdS. Se comprobará el efecto en la eficiencia al caracterizar los materiales por sus propiedades ópticas y medir la fotocorriente y el factor de forma de las celdas solares híbridas de P3HT con CdS y CdSe.

1.8 Objetivos y Metas del Proyecto

a) Objetivo

Implementar estrategias en el método de preparación de estructuras núcleo/coraza del tipo CdSe/CdS y la invertida, CdS/CdSe para su aplicación en celdas híbridas con P3HT, caracterizar las propiedades ópticas y morfológicas de los materiales y preparar celdas del tipo ITO/(núcleo/coraza):P3HT/Au para comprobar el efecto en los parámetros de salida.

b) Metas

- Preparar partículas de CdSe y CdS por separado mediante síntesis en solución.
- Preparar estructuras del tipo núcleo/coraza de CdSe/CdS y CdS/CdSe.
- Optimizar los parámetros de síntesis: temperatura, tiempo de reacción, concentración, tipo de acomplejante, tipo de precursores, pH, fuente de iones hidróxido, método de lavado.
- Caracterizar las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de CdSe, CdS y estructuras núcleo/coraza de ambos materiales.
- Preparar celdas solares híbridas CdSe,CdS:P3HT, (CdSe/CdS):P3HT y (CdS/CdSe):P3HT y medir sus parámetros de salida.

1.9 Referencias

1. Benson-Smith J. J. y Nelson J. (2008). "Organic donor-acceptor heterojunction solar cells" en: *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*, Ed. Archer M.D. y Nozik A. J., Imperial College Press, London 453-501.
2. Pochettino A. (1906). "Sul comportamento foto-elettrico dell antracene", *Lincei Rendiconti* 15, 355-363.
3. Merrit V. Y. (1982). "Photovoltaic phenomena in organic solids" en *Electrical properties of polymers*, ed. Seanor D., Academic Press, New York, 127-213.
4. Fedorov M.I. y Benderskii V.A. (1971). "Al/Mg phthalocyanine/Ag Schottky - barrier cells", *Sovietic Physics-Semiconductors* 4, 1720-1722.
5. Tang C.W. y Albrecht A.C. (1975). "Transient photovoltaic effects in metal-chlorophyll - a-metal sandwich cells" *Journal of Chemical Physics* 63, 953-959.
6. Tang C. W. (1986). "Two-layer organic photovoltaic cell", *Applied Physics Letters*. 48, 183-10.

7. Lyons M. (1994). *Electroactive polymer electrochemistry*, Plenum Press, New York, 47-55.
8. Salinas O.H., Lopez-Mata C., Hu H., Nicho M.E. (2006). "Analysis of electrical parameters in heterojunctions based on poly 3-octylthiophene and cadmium sulfide thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 2421-2428.
9. Nolasco J. C., Cabré R., Ferré-Borrull J., Marsal L. F., Estrada M. y Pallarès J. (2010). "Extraction of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) properties from dark current voltage characteristics in a P3HT/n-crystalline-silicon solar cell", *Journal of Applied Physics* 107, 044505-044509.
10. Livingstone R., Zhou X., Tamargo M. C. y Lombardi J. R. (2010). "Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Pyridine on CdSe/ZnBeSe Quantum Dots Grown by Molecular Beam Epitaxy", *Journal of Physical Chemistry C* 114, 17460–17464.
11. Ginger D. y Greenham N. (1999). "Charge separation in conjugated polymers/nanocrystal blends", *Synthetic Metals* 101, 425-428.
12. Gu Q., Schiff E. A., Grebner S., Wang F., Schwarz R. (1996). "Non-Gaussian Transport Measurements and the Einstein Relation in Amorphous Silicon", *Physical Review Letters* 76, 3196-3199.
13. Uchida S., Xue J., Rand B. P., Forrest S. R. (2004). "Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C[_{sub} 60] active layer ", *Applied Physics Letters* 84, 4218-4220.
14. Gregg B. A. (2003) "Excitonic solar cells", *Journal of Physical Chemistry B* 107, 4688-4698.
15. Nelson J., Kirkpatrick J., Ravirajan P. (2004). "Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices", *Physical Review B* 69, 035337-035348.
16. Koster L. J. A., Mihailetschi V. D., Ramaker R. y Blom P. W. M. (2005). "Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells", *Applied Physics Letters* 86, 123509-123513.
17. Martens T., D'Haenb J., Muntersa T., Beelena Z., Gorisb L., Mancab J., D'Olieslaegerb M., Vanderzandea D., De SchepperaL., Andriessen R. (2003). "Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV:PCBM bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of SPM and TEM", *Synthetic Metals* 138, 243-247.
18. Kroeze, J. E. y Savenije, T. J. (2004). "The application of a low-bandgap conjugated oligomer for the sensitization of SnO₂ and TiO₂", *Thin Solid Films* 451, 54-59.
19. Günes S., Fritz K., Neugebauer H., Sariciftci N., Kumar S., Scholes G. (2007). "Hybrid solar cells using PbS nanoparticles", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 420–423.

20. Huynh W. U., Dittmer J. J. y Alivisatos A. P. (2002). "Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells", *Science* 295, 2425-2427.
21. Sun B., Snaith H. J., Dhoot A. S., Westenhoff S., Greenham N. C. (2005). "Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency", *Journal of Applied Physics* 97, 014914-014918.
22. Al-Ahmadi A. (2012). *State-of-the-Art of Quantum Dot System Fabrications* Pub. InTech 44-54.
23. Galian R. E. y Guardia M. D. L. (2009). "The use of quantum dots in organic chemistry", *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 279-291.
24. Rogach A. L., Kornowski A., Gao M., Eychmüller A. y Weller H. (1999). "Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 3065-3069.
25. Dhanam M., Rajeev R. P. y Manoj P. K. (2008). "Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films", *Materials Chemistry and Physics* 107, 289-296.
26. Chatterjee A., Priyam A., Bhattacharya S. C., y Saha A. (2007). "pH dependent interaction of biofunctionalized CdS nanoparticles with nucleobases and nucleotides: A fluorimetric study", *Journal of Luminescence* 126, 764-770.
27. Park Y.S., Dmytruk A., Dmitruk I., Kasuya A., Takeda M., Ohuchi N., Okamoto Y., Kaji N., Tokeshi M. y Baba Y. (2009). "Size-selective growth and stabilization of small CdSe nanoparticles in aqueous solution", *American Chemical Society nano* 4, 121-128.
28. Murray C., Norris D. J. y Bawendi M. G. (1993). "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites", *Journal of the American Chemical Society* 115, 8706-8715.
29. Katari J. B., Colvin V. L. y Alivisatos A. P. (1994). "X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface", *The Journal of Physical Chemistry* 98, 4109-4117.
30. Peng Q., Dong Y., Deng Z., Sun X. y Li Y. (2001). "Low-temperature elemental-direct-reaction route to II-VI semiconductor nanocrystalline ZnSe and CdSe", *Inorganic chemistry* 40, 3840-3841.
31. Huang D., Liu H., Zhang B., Jiao K. y Fu X. (2009). "Highly sensitive electrochemical detection of sequence-specific DNA of 35S promoter of cauliflower mosaic virus gene using CdSe quantum dots and gold nanoparticles", *Microchimica Acta* 165, 243-248.
32. Dlamini N. N., Rajasekhar Pullabhotla V. S. R., y Revaprasadu N. (2011). "Synthesis of triethanolamine (TEA) capped CdSe nanoparticles", *Materials Letters* 65, 1283-1286.

33. Peng Q., Dong Y., Deng Z., y Li Y. (2002). "Selective synthesis and characterization of CdSe nanorods and fractal nanocrystals", *Inorganic chemistry* 41, 5249-5254.
34. Chen M., y Gao L. (2005). "Synthesis and Characterization of Cadmium Selenide Nanorods Via Surfactant-Assisted Hydrothermal Method", *Journal of the American Ceramic Society* 88, 1643-1646.
35. Li J., Ni Y., Liu J. y Hong J. (2009). "Preparation, conversion, and comparison of the photocatalytic property of Cd(OH)₂, CdO, CdS and CdSe", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70, 1285-1289.
36. Seal S., Bracho L., Shukla S. y Morgiel J. (1999). "Processing and characterization of nanometer sized copper sulfide particles", *Journal of Vacuum Science & Technology A* 17, 2950-2956.
37. Parvathy N. N., Pajonk G. M., y Venkateswara A. R. (1997). "Synthesis of various size CdS nanocrystals in porous silica matrix and their spectral and physical properties", *Nanostructured materials* 8, 929-943.
38. Trindade T., O'Brien P. y Pickett. N. L. (2001). "Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives", *Chemistry of Materials* 13, 3843-3858.
39. Wang Y. y Herron N. (1987). "Optical properties of cadmium sulfide and lead (II) sulfide clusters encapsulated in zeolites", *Journal of Physical Chemistry* 91, 257-260.
40. Wang Y., Suna A., Mahler W. y Kasowski R. (1987). "PbS in polymers. From molecules to bulk solids", *The Journal of chemical physics* 87, 7315-7322.
41. Shinojima H., Yumoto J., Uesugi N., Omi S. y Asahara Y. (1989). "Microcrystallite size dependence of absorption and photoluminescence spectra in CdS_xSe_{1-x} doped glass", *Applied physics letters* 55, 1519-1521.
42. Jianfeng X. y Ji W. (1999). "Characterization of ZnS nanoparticles prepared by new route", *Journal of Materials Science Letters* 18, 115-117.
43. Zhu J. J., Xu S., Wang H., Zhu J. M. y Chen H. Y. (2003). "Sonochemical Synthesis of CdSe Hollow Spherical Assemblies Via an In-Situ Template Route", *Advanced Materials* 15, 156-159.
44. Rogach A. L., Nagesha D., Ostrander J. W., Giersig M. y Kotov N. A. (2000). "'Raisin bun'-type composite spheres of silica and semiconductor nanocrystals", *Chemistry of materials* 12, 2676-2685.
45. Han H., Di Francesco G. y Maye M. M. (2010). "Size control and photophysical properties of quantum dots prepared via a novel tunable hydrothermal route", *The Journal of Physical Chemistry C* 114, 19270-19277.

46. Peng X., Schlamp M. C., Kadavanich A. V. y Alivisatos A. P. (1997). "Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility", *Journal of the American Chemical Society* 119, 7019-7029.
47. Pan D., Wang Q., Jiang S., Ji X. y An L. (2005). "Synthesis of Extremely Small CdSe and Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via a Novel Two-Phase Thermal Approach", *Advanced Materials* 17, 176-179.
48. Liu Y., Kim M., Wang Y., Wang Y. A. y Peng X. (2006). "Highly luminescent, stable, and water-soluble CdSe/CdS core-shell dendron nanocrystals with carboxylate anchoring groups", *Langmuir* 22, 6341-6345.
49. Qian H., Li L. y Ren J. (2005). "One-step and rapid synthesis of high quality alloyed quantum dots (CdSe-CdS) in aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature", *Materials Research Bulletin* 40, 1726-1736.
50. Rong X., L., Zhao Q. y Tao G. H. (2012). "Aqueous synthesis of CdSe and CdSe/CdS quantum dots with controllable introduction of Se and S sources", *Chinese Chemical Letters* 23, 961-964.
51. Deng D. W., Yu J. S. y Pan Y. (2006). "Water-soluble CdSe and CdSe/CdS nanocrystals: a greener synthetic route", *Journal of colloid and interface science* 299, 225-232.
52. Li J. J., Wang Y. A., Guo W., Keay J. C., Mishima T. D., Johnson M. B. y Peng X. (2003). "Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction", *Journal of the American Chemical Society* 125, 12567-12575.
53. Palaniappan K., Xue C., Arumugam G., Hackney S. A. y Liu J. (2006). "Water-soluble, cyclodextrin-modified CdSe-CdS core-shell structured quantum dots", *Chemistry of Materials* 18, 1275-1280.
54. Chang W., Shen Y., Xie A., Zhang H., Wang J. y Lu W. (2009). "Controlled synthesis of CdSe and CdSe/CdS core/shell nanoparticles using Gemini surfactant Py-16-10-16 and their bioconjugates with BSA", *Journal of Colloid and Interface Science* 335, 257-263.
55. Camesano T. A. y Nagarajan R. (2000). "Micelle formation and CMC of gemini surfactants: a thermodynamic model", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 167, 165-177.
56. Beek W. J., Wienk, M. M. y Janssen, R. A. (2006). "Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles", *Advanced Functional Materials* 16, 1112-1116.

Capítulo 2: Métodos experimentales

2.1 Síntesis de CdSe

En la figura 2-1 se resume las condiciones experimentales de la síntesis de CdSe. Se utilizó el método de síntesis a reflujo, con el arreglo experimental de la figura 2-2, el cual consiste en un matraz de tres bocas conectado a un refrigerante de reflujo, conectado a un recirculador con etilenglicol como refrigerante. Para el calentamiento y la agitación se utilizó una mantilla eléctrica. En todos los casos, se utilizaron reactivos de grado analítico de la marca Fermont y JT Baker. Se utilizó agua destilada como medio reactivo. El pH se ajustó con un pHímetro digital *Thermo Scientific Orion Star A211 benchtop* con un rango de $-2.00 < \text{pH} < 20.00$. Para la calibración se usaron disoluciones amortiguadoras de pH 4.01, 7.00 y 10.01. En la tabla 2-1 se muestran los reactivos empleados en la síntesis de CdSe.

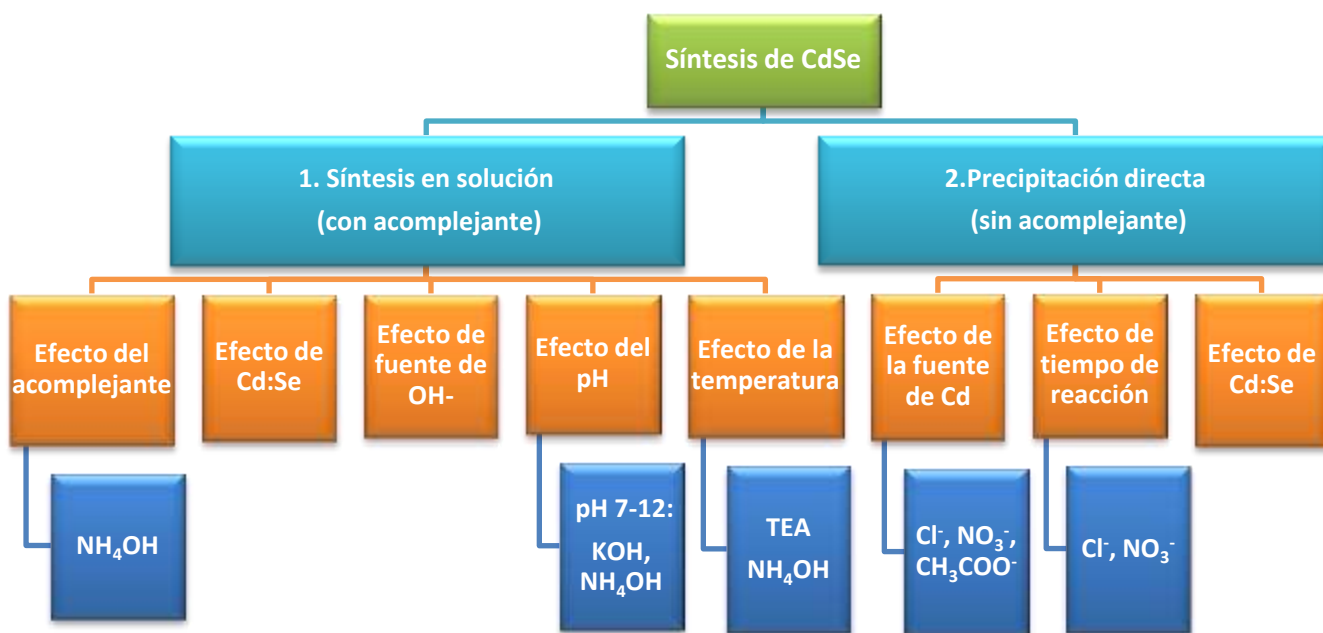


Figura 2-1. Resumen de síntesis de CdSe.



Figura 2-2. Arreglo experimental para la síntesis de CdSe.

Tabla 2-1. Preparación de CdSe por síntesis en solución.

Reactivos	Función	Concentración [M]	Volumen (mL)
Cloruro de cadmio CdCl_2 Nitrato de cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ Acetato de cadmio $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Fuente de Cadmio	0.1	30
Citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ Trietanolamina $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	Agente acomplejante	1 60% (v/v)	19 15
Hidróxido de amonio NH_4OH Hidróxido de potasio KOH	Fuente de iones hidróxido	12 2	1 (pH=10)
Selenosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{Se SO}_3$ Agua destilada H_2O	Fuente de Selenio Disolvente	0.1	30 20

La síntesis de CdSe fue estudiado analizando los efectos de la fuente de cadmio y acomplejante, tiempo de reacción, la proporción entre Cd y Se, el pH, etc.

Fuente de Selenio

Un paso previo en la síntesis de CdSe es la preparación de la solución de selenosulfato de sodio Na_2SeSO_3 , la fuente de selenio usada en todas las síntesis. Se disolvieron 12.5 g de sulfito de sodio Na_2SO_3 y 1.5 g de selenio elemental en 200mL de agua destilada y se calentaron a 80°C durante 2h a reflujo en un matraz de tres bocas con agitación vigorosa. Posteriormente la solución fue filtrada y mantenida en refrigeración.

2.1.1 Grupo 1: Fuente de cadmio

La síntesis de CdSe se llevó a cabo en un matraz de tres bocas a reflujo en el equipo que se muestra en la figura 2-2. Se prepararon soluciones acuosas 1M de cloruro de cadmio CdCl_2 , nitrato de cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y acetato de cadmio $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como fuentes de iones cadmio (II) Cd^{2+} . Se agregaron 30mL de la fuente de cadmio, 30mL de la fuente de selenio y 40mL de agua en un matraz con agitación a temperatura ambiente (27°C) durante 16h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y se pusieron a secar 24h a 80°C.

2.1.2 Grupo 2: Efecto del acomplejante

En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 30mL de la fuente de cadmio (cloruro o nitrato de cadmio 1M) y se agregó el acomplejante, (18mL de citrato de sodio 1M o 5 mL de trietanolamina 60% v/v). Posteriormente se agregaron 2mL de amoniaco para ajustar el pH a 11, 30mL de la fuente de Se, y 20mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 50°C durante 16h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

2.1.3 Grupo 3: Tiempo de reacción

En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 30mL de la fuente de cadmio (cloruro o nitrato de cadmio 1M) y se agregó 30mL de la fuente de Se, y 40mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 50°C con 1, 2, 4, 8 y 16h de tiempo de reacción. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

2.1.4 Grupo 4: Efecto de la proporción Cd:Se

CdSe con acomplejante: En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 30mL de la fuente de cadmio (33 mL o 36 mL para Cd:Se 1.1:1 y 1.2:1) de cloruro de cadmio 1M. Se agregó el acomplejante, (18mL de citrato de sodio 1M). Posteriormente se agregaron 2mL de amoniaco para ajustar el pH a 11, 30mL de la fuente de Se, y 20mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 80°C durante 4 y 8h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

CdSe sin acomplejante: En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 30mL de la fuente de cadmio (33 mL o 36 mL para Cd:Se 1.1:1 y 1.2:1) de cloruro de cadmio 1M. Se agregó 30mL de la fuente de Se, y 40mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 60°C durante 4 y 8h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

2.1.5 Grupo 5: Efecto del pH

CdSe pH 5-12: En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 7.5 mL de cloruro de cadmio 1M. Se agregó el acomplejante, (4.5 mL de citrato de sodio 1M). Posteriormente se ajustó el pH con KOH o amoniaco ($8 < \text{pH} < 12$) o HCl 2M ($5 < \text{pH} < 6$). Posteriormente se agregaron 7.5 mL de la fuente de Se y 30mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 80°C durante 1h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

CdSe pH 10: En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 30 mL de cloruro de cadmio 1M. Se agregó el acomplejante, (18 mL de citrato de sodio 1M). Posteriormente se ajustó el pH con KOH o amoniaco. Posteriormente se agregaron 30 mL de la fuente de Se y 120mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 80°C durante 4h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

2.1.6 Grupo 6: Efecto del método de lavado

Finalmente, para eliminar las impurezas de los productos obtenidos de CdSe (y de CdS y las núcleo-corazas), se propuso un proceso de lavado riguroso con agua y metanol, comparando el número de lavados con agua. Entre cada lavado las muestras fueron redispersadas mediante ultrasonido durante 15 min y posteriormente fueron centrifugadas y decantadas.

2.2 Síntesis de CdS

El proceso de la síntesis de CdS es similar que el de CdSe y las condiciones de síntesis se resumen en la figura 2-2.

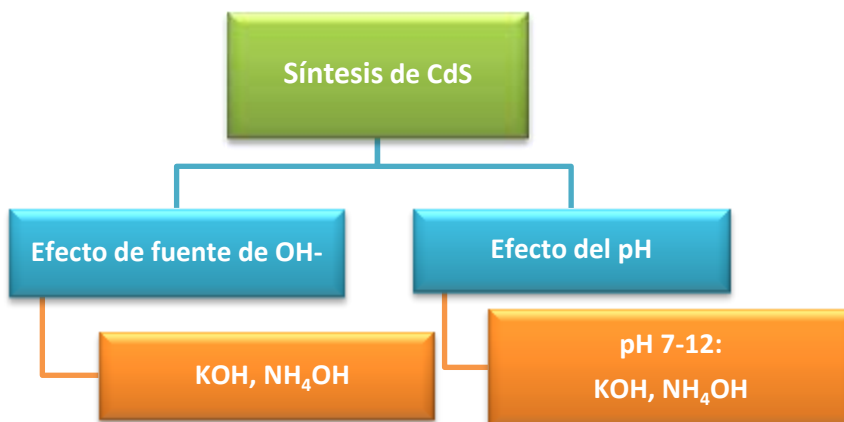


Figura 2-2. Resumen de síntesis de CdS.

Se sintetizó CdS por separado usando el mismo método que para CdSe, con tiourea $SC(NH_2)_2$ como fuente de azufre como se resume en la tabla 2-2. En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 30mL de la fuente de cloruro de cadmio 1M. Se agregó el acomplejante, (18mL de citrato de sodio 1M). Posteriormente se agregaron 2mL de amoníaco para ajustar el pH a 11, 30mL de tiourea 1M, y 20mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 60°C durante 2h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

Tabla 2-2. Preparación de CdS síntesis en solución con amoníaco y KOH.

Reactivos	Función	Concentración [M]	Volumen (mL)
Cloruro de cadmio $CdCl_2$	Fuente de Cadmio	0.1	30
Citrato de sodio $Na_3C_6H_5O_7$	Agente acomplejante	1	19
Hidróxido de amonio NH_4OH	Fuente de iones	12	1 (pH=10)
Hidróxido de potasio KOH	hidróxido	2	1 (pH=10)
Tiourea $SC(NH_2)_2$	Fuente de Azufre	1	30
Agua destilada H_2O	Disolvente		20

2.2.1 Efecto del pH

CdS pH 7-12: En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 7.5 mL de cloruro de cadmio 1M. Se agregó el acomplejante, (4.5 mL de citrato de sodio 1M). Posteriormente se ajustó el pH con KOH o amoniaco ($8 < \text{pH} < 12$) o HCl 2M ($5 < \text{pH} < 6$). Posteriormente se agregaron 7.5 mL de tiourea y 30mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 60°C durante 1h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

CdSe pH 10: En un matraz de tres bocas con agitación se mezclaron 30mL de cloruro de cadmio 1M. Se agregó el acomplejante, (18mL de citrato de sodio 1M). Posteriormente se ajustó el pH con KOH o amoniaco. Posteriormente se agregaron 30mL de tiourea y 120mL de agua destilada. Se calentó la mezcla a 60°C durante 2h. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua y secadas.

2.3 Síntesis de núcleo/coraza

En la figura 2-3 se resumen las condiciones experimentales de la síntesis de CdSe/CdS y CdS/CdSe a reflujo en un solo paso con el arreglo experimental mostrado en la figura 2-4. En todos los casos se usó citrato de sodio como agente acomplejante.

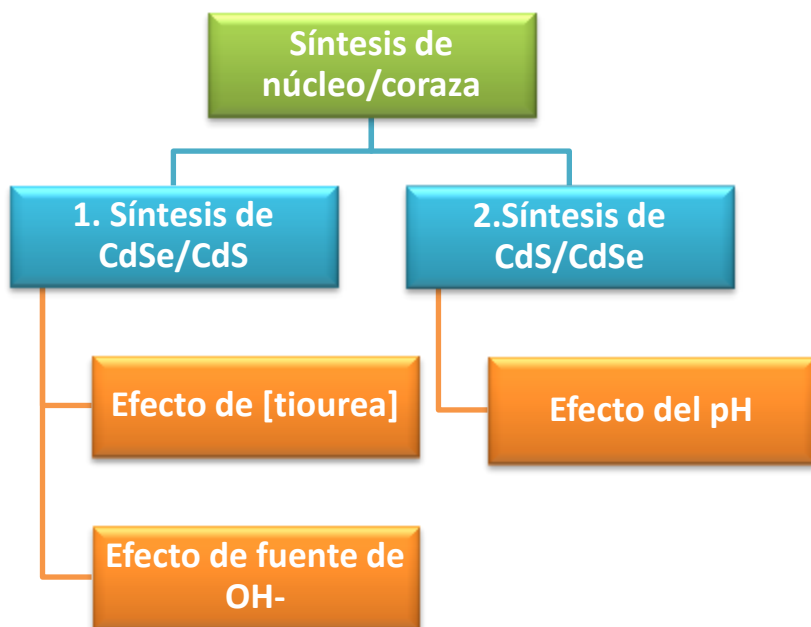


Figura 2-3. Esquema de síntesis de CdSe/CdS y CdS/CdSe.

pH nuevamente a 9.5 con KOH y se enfrió la mezcla a 60°C y finalmente se agregó la tiourea (2mL de 1M) durante 1h. El producto fue lavado y se puso a secar a 80°C durante 24h.

El procedimiento de síntesis con amoníaco consistió en mezclar en un matraz de tres bocas a reflujo 30mL de CdCl_2 0.1M, 19 mL de citrato de sodio y 120mL de agua destilada. Se ajustó el pH de la mezcla a 10.5 con amoníaco. Posteriormente la mezcla se puso en agitación y se inició el calentamiento a 80°C. Se agregaron 30mL de Na_2SeSO_3 durante 2 y 4h. Al término, se ajustó el pH nuevamente a 10.5 con amoníaco y se enfrió la mezcla a 60°C. Finalmente se agregó la tiourea (2mL de 1M) durante 1h. El producto fue lavado y se puso a secar a 80°C durante 24h.

2.3.2 Síntesis de CdS/CdSe

2.3.2.1 Efecto del pH

Se sintetizaron partículas con estructura núcleo/coraza CdS/CdSe (también referidas como de coraza invertida) siguiendo el siguiente procedimiento con KOH: En un matraz de tres bocas a reflujo se mezclaron 30mL de CdCl_2 0.1M, 19 mL de citrato de sodio y 120mL de agua destilada. Se ajustó el pH de la mezcla a 9.5 con KOH. Posteriormente la mezcla se puso en agitación y se inició el calentamiento a 60°C. Se agregaron 30mL de tiourea durante 2h. Al término, se ajustó el pH a 8.5 y 9 con KOH y se calentó la mezcla a 80°C; finalmente se agregó 10mL de la fuente de selenio en agitación durante 1h. El producto fue lavado y se puso a secar a 80°C durante 24h.

Procedimiento con amoníaco: En un matraz de tres bocas a reflujo se mezclaron 30mL de CdCl_2 0.1M, 19 mL de citrato de sodio y 120mL de agua destilada. Se ajustó el pH de la mezcla a 10.5 con KOH. Posteriormente la mezcla se puso en agitación y se inició el calentamiento a 60°C. Se agregaron 30mL de tiourea durante 2h. Al término, se ajustó el pH a 8.5 y 9.5 con amoníaco y se calentó la mezcla a 80°C; finalmente se agregó 10mL de la fuente de selenio en agitación durante 1h. El producto fue lavado con agua y se puso a secar a 80°C durante 24h.

2.4 Caracterización de nanopartículas de CdSe, CdS y CdSe/CdS

2.4.1 Tamaño de partícula y estructura cristalina

Para determinar la estructura cristalina y el tamaño promedio de los cristales se puede realizar el análisis de la difracción de Rayos X (XRD, difractómetro Rigaku DMAX 2200, con la radiación de Cu-K α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). La estructura cristalina se determina por comparación del difractograma de la muestra, con la base de datos disponible, por ejemplo, CdSe Hexagonal (Cadmoselite) PDF#08-0459, Cúbica (Black) PDF#19-0191 y para CdS Hexagonal (Greenokite) PDF#41-1049 y Cúbica (Hawleyite) PDF#10-0454. El tamaño promedio de los cristales se puede determinar por la ecuación de Scherrer (Ecuación 2-1).

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (2-1)$$

Donde:

D : Tamaño promedio del cristal

λ : Longitud de onda.

k : Factor de forma del pico de difracción

θ : Ángulo correspondiente al pico de difracción.

$$B = \left(FWHM_{medido}^2 - FWHM_{instrumental}^2 \right)^{1/2}$$

$FWHM = \theta_2 - \theta_1$ (en radianes): Valor del ancho a la altura media de los picos de difracción.

También se puede determinar los tamaños de partículas a partir de las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) y la estructura cristalina de las mismas de sus imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM).

2.4.2 Coeficiente de absorción (α) y la brecha de energía (E_g)

El coeficiente de absorción (α con unidad de cm^{-1}) y la brecha de energía (E_g) de materiales semiconductores se puede obtener experimentalmente a partir de sus espectros de reflectancia (R), transmitancia (T) o absorbancia (A) en función de la longitud de onda (entre 250 a 2500 nm en un espectrofotómetro *Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR*). La suma de las tres fracciones es igual a la intensidad del haz original incidido: $1 = T + R + A$. De acuerdo con la forma de las muestras, se utilizan diferentes fórmulas para estimar el valor de coeficiente de absorción y la brecha de energía. En el caso de películas delgadas con un espesor d , α es el coeficiente de absorción en cm^{-1} (Ecuación 2-2).

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

Donde al tener el coeficiente de absorción de las películas delgadas se puede estimar su brecha de energía (E_g) mediante la siguiente relación (Ecuación 2-3):

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g). \quad (2-3)$$

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

En el caso de muestras opacas, que pueden ser polvos, la transmitancia es nula. Se tiene que usar una esfera de integración para medir la reflectancia total de las muestras opacas. Las muestras de polvos se pueden compactar y soportadas en un sustrato rígido. A partir de la reflectancia total (o difusa) R , se estima la brecha de energía de estas muestras con la ecuación de Kubelka- Munk [28] la cual correlaciona el cociente del coeficiente de extinción (K) entre el coeficiente de dispersión (S) con la reflectancia total del material (R) (Ecuación 2-4):

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}. \quad (2-4)$$

Se grafican las curvas de Tauc $(\alpha h\nu)^2$ con respecto a $h\nu$ (energía de la fotón), obtenidas a partir de la medición de reflectancia difusa (R) de los productos, donde el coeficiente de absorción (α) en la expresión de Tauc está sustituido por la relación de Kubelka-Munk, $F(R) = (1 - R)^2/(2R)$. Se grafica la parte derecha de la ecuación anterior contra energía de fotones incidentes, y la intersección de la curva con el eje X es el E_g correspondiente del material.

2.4.3 Determinación de compuestos orgánicos en los semiconductores inorgánicos

Por otro lado, se puede observar, mediante Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) en modo de ATR (reflectancia total atenuada), los enlaces de átomos ligeros en la superficie de los polvos de CdSe y CdSe/CdS. De esta forma se estima la presencia de las impurezas orgánicas y su relación con los parámetros de salida en las celdas solares.

2.4.4 Determinación de las propiedades ópticas de CdSe, CdS y CdSe/CdS

Se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia de las muestras usando un Espectrofluorímetro Perkin-Elmer modelo LS 55, con lámpara de Xenón, con un monocromador de excitación de 200-800nm y un monocromador de emisión de 200-900nm. El equipo cuenta con los filtros opcionales de 290, 350, 390, 430 y 515 nm, así como un atenuador de transmitancia a 1%. La función del filtro es atenuar (reducir la amplitud) de las señales con longitud de onda λ menor al valor nominal del filtro y dejar pasar las señales por encima de dicho valor. También es posible seleccionar el ancho de rejilla 2.5-20nm con incrementos de 0.1nm. El valor del ancho de rejilla se refiere a la proporción de mezcla de la longitud de onda seleccionada, por ejemplo, si excitamos la muestra con una longitud de onda de 370nm, una rejilla de 2.5nm indica que la luz que pasa por la rejilla tendrá una dispersión de ± 2.5 nm a la anchura de la altura media FWHM.

Las mediciones de las muestras en pastilla solo requieren comprimir los polvos secos y utilizar el arreglo óptico mostrado en la figura 2-5.



Figura 2-5. Arreglo óptico para la medición de fotoluminiscencia de muestras sólidas.

Para las mediciones de las muestras líquidas se utilizó el aditamento mostrado en la figura 2-6. En este caso se sigue el siguiente procedimiento: después de realizar los lavados correspondientes con agua destilada, se redispersa la muestra en agua destilada y se mantiene en agitación ultrasónica hasta el momento de realizar la medición en el equipo de fotoluminiscencia para garantizar la estabilidad de la muestra. La medición se realiza en cubetas de plástico óptico de 1 cm^2 .



Figura 2-6. Accesorio del equipo de fotoluminiscencia para la medición de muestras líquidas.

2.5 Preparación de celdas solares híbridas con materiales compuestos de CdSe, CdS, CdSe/CdS y P3HT [1-2]

En la figura 2-7 se muestran los pasos que se siguieron en la elaboración de las celdas solares con los materiales sintetizados como fase activa con el arreglo ITO/CdS-0 (1,5h 60°C)/X:P3HT/carbón/Au. Donde X es CdSe, CdS, núcleo-coraza CdSe/CdS o CdS/CdSe. Se prepararon dos tipos de celdas, celdas en bulto y en bicapa. Las celdas en bulto son aquellas en las que el P3HT y el material inorgánico se encuentran mezclados, para lo que son dispersados en un disolvente y se aplican por goteo, mientras que en el arreglo de bicapa se aplica primero el material inorgánico mediante spin-coating y posteriormente se aplica la capa de P3HT por goteo. Cada etapa se detalla a continuación.



Figura 2-7. Proceso de la preparación de celdas solares híbridas.

Para los bultos se realizó una mezcla de CdSe y CdSe/CdS en P3HT con el solvente con una relación peso de 1:6 y se depositaron por goteo. Se dejaron en agitación magnética por 24 h y se dejaron secar a temperatura ambiente 15 minutos y 1.5h a 60°C. Para bicapa rugosa se dispersó CdSe, CdS o CdSe/CdS en tolueno y se depositó por spin-coating. Se sometieron a tratamientos térmicos a 140°C 30 min (bulto) y 170°C, 10 min (bicapa). Posteriormente se depositó una capa de pintura de carbón por spray y finalmente se depositó el contacto de oro por evaporación (Figura 2-8).

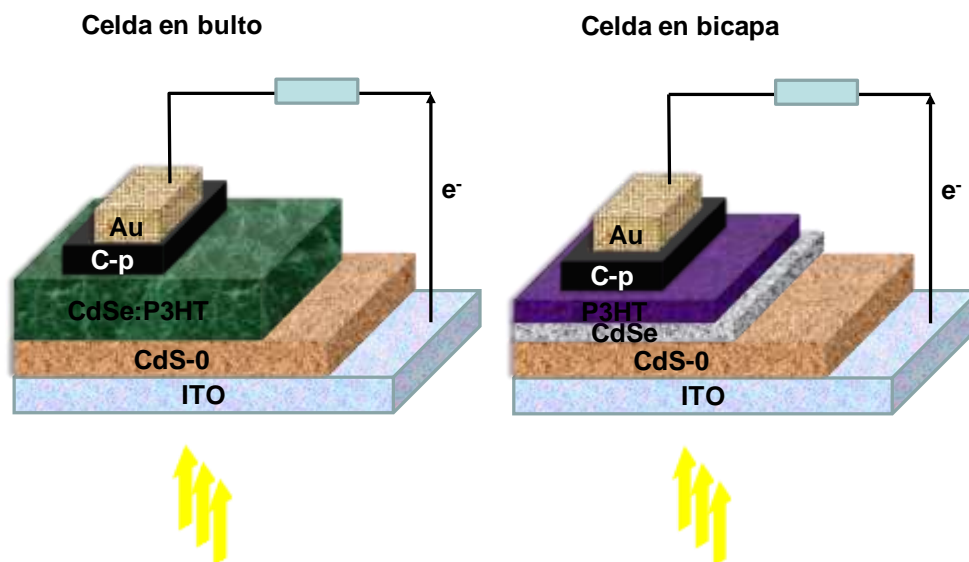


Figura 2-8. Representación de los constituyentes de las celdas solares híbridas de CdSe:P3HT, CdS:P3HT y CdSe/CdS:P3HT en bulto y bicapa rugosa.

Capa selladora de CdS-0.

La función principal de esta película es evitar el corto-circuito en la celda después de la colocación del contacto metálico (Au) por difusión del mismo hasta el sustrato (vidrio recubierto con una capa conductora de 90% In_2O_3 y 10% de SnO_2 conocido como sustrato ITO). Para aplicar esta película, se realiza la limpieza del ITO con jabón para material de vidrio y enjuagues con agua destilada y secado con aire caliente, posteriormente se realiza el depósito de CdS-0 por depósito de baño químico (Chemical Bath Deposition, CBD) a 60°C durante 1.5 h. Los reactivos empleados en el depósito se enlistan en la tabla 2-3. Posteriormente los sustratos son lavados con agua y agitación ultrasónica para eliminar residuos.

Tabla 2-3. Composición del baño químico para CdS.

Reactivos	Función	Concentración [M]	Volumen (mL)
Nitrato de cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	Fuente de Cadmio	0.1	12.5
Citrato de sodio $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7$	Agente acomplejante	1	7.5
Hidróxido de amonio NH_4OH	Buffer	30%	1
Tiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	Fuente de Azufre	1	2.5
Agua destilada H_2O	Disolvente		26.5

2.6 Caracterización de celdas solares híbridas de CdS, CdSe y CdSe/CdS con P3HT [3]

2.6.1 Morfología de la capa activa

Para observar el grado de homogeneidad de las películas y la posible presencia de defectos macroscópicos (grietas u otros), se empleó un microscopio óptico *OLYMPUS BX51* con una cámara digital acoplada *INFINITY 1* con aumentos de 20x y 40x en los modos de reflexión y de transmisión de la luz.

La morfología de las celdas también será estudiada mediante un Microscopía electrónica de barrido (SEM). El manejo del equipo consiste en la aplicación de un voltaje entre una muestra conductiva y un filamento, obteniendo emisión de electrones del filamento a la muestra. Cierta energía es transferida del haz de electrones a los electrones de la banda de conducción, suministrando energía suficiente para su escape de la superficie de la muestra como electrones secundarios. La imagen de SEM es el resultado de la intensidad de la emisión de los electrones secundarios de la muestra en cada punto x , y durante el arrastre del haz de electrones a través de la superficie. Se tomaron imágenes a partir de muestras sólidas y muestras dispersadas en etanol (previo secado) sobre una cinta de carbón con aumentos de 100, 200, 300 y 500nm con 10kV. Se determinó la composición y porcentaje de elementos mediante Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) con 15kV.

2.6.2 Efecto del dispersante

Para estudiar el efecto del dispersante en la morfología de la capa activa, se hizo un estudio de miscibilidad de CdSe, CdSe/CdS y P3HT con los dispersantes descritos en la tabla 2-4. En la sección de resultados se muestran las imágenes de microscopía óptica de las dispersiones y de las mezclas de dispersantes. Se hizo un análisis de las mezclas de dispersantes teniendo en cuenta que por la naturaleza de los compuestos, una mezcla de los dispersantes puede proporcionar una mezcla más homogénea o bien, se puede aprovechar las diferencias en volatilidades para controlar el tiempo de secado, lo que también influye en el tamaño de los dominios de los componentes de la capa activa.

En el caso de las mezclas, como el 1,2 orto-diclorobenceno DCB, probó ser el mejor disolvente para el polímero, se preparó en todos los casos una relación diclorobenceno/dispersante B 70/30 en volumen (0.7mL/0.3mL). Primero se mezcló el P3HT con 0.7 mL de DCB y las nanopartículas se dispersaron en 0.3 mL de dispersante B y luego se mezclaron para formar un bulto.

Los dispersantes presentes en la tabla son aquellos reportados en la literatura como afines a los compuestos involucrados, descartando los dispersantes próticos (contienen grupos OH) producen que la conductividad del P3HT disminuya, por ejemplo agua, metanol y diclorometano.

Tabla 2-4 Dispersantes y sus propiedades químicas.

Solvente	Fórmula	Peb (°C)	Cte. Dieléctrica	Densidad (g/mL)	Momento dipolar (D)	Polaridad
Benceno (B)	C ₆ H ₆	80	2.3	0.879	0	No polar
Tolueno (T)	C ₆ H ₅ CH ₃	111	2.38	0.867	0.36	No polar
Cloroformo (CF)	CHCl ₃	61	4.81	1.498	1.04	No polar
Tetrahidrofurano (THF)	/-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -/	66	7.5	0.886	1.75	Polar aprótico
Dimetilformamida (DMF)	HC(=O)N(CH ₃) ₂	153	38	0.944	3.82	Polar aprótico
Dimetilsulfóxido (DMS)	CH ₃ -S(=O)-CH ₃	189	46.7	1.092	3.96	Polar aprótico
Clorobenceno (CB)	C ₆ H ₆ Cl	131	5.62	1.11	5.94	Polar aprótico
Diclorobenceno (DCB)	C ₆ H ₆ Cl ₂	181	(orto) 9.93 (meta) 5.0 (para) 2.86	1.25	2.5 (orto) 1.7 (meta) 0 (para)	Orto y meta: Polar aprótico Para: no polar

2.6.3 Parámetros de salida de una celda solar

Voc: Voltaje de circuito abierto: voltaje desarrollado con las terminales aisladas (circuito abierto), como si hubiera una carga de resistencia infinita.

Isc: Corriente de corto circuito: valor de la corriente correspondiente al voltaje desarrollado cuando las terminales del circuito están conectadas.

Jsc: Densidad de corriente de corto circuito. Es la cantidad de corriente que fluye por el circuito por unidad de área iluminada.

Factor de forma (FF): cociente entre el rectángulo de máxima potencia y el rectángulo inscrito entre el voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito. Esta medida nos da una idea de la calidad de la celda (Ecuación 2- 5).

$$FF = \frac{P_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}}. \quad (2-5)$$

Eficiencia cuántica EQ: Es la proporción de fotones que crean pares electrón-hueco en la región de agotamiento. La EQ es un parámetro adimensional, dado por el número n de electrones, los cuales vienen del dispositivo por incidencia de fotones, para cada longitud de onda λ (Ecuación 2-6).

$$EQ = \frac{n_{\text{fotonesabsorbidos}}}{n_{\text{fotonesincidentes}}}. \quad (2-6)$$

La **eficiencia cuántica externa** se define como la probabilidad de que un fotón incidente de energía $E > E_g$, genere un par electrón-hueco. Su medición permite determinar las pérdidas responsables, que hacen que se reduzca la J_{sc} , de la máxima corriente fotogenerada (Ecuación 2-7).

$$EQE = \frac{J_{sc} hc}{I_{(\lambda)} q \lambda}. \quad (2-7)$$

Donde J_{sc} es la densidad de corriente fotogenerada (mA/cm^2), h es la constante de Planck $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, c es la velocidad de la luz en el vacío $c \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ y q es la carga del electrón $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

La **eficiencia cuántica interna** se obtiene a partir de la razón de la EQE y la fracción de fotones absorbidos por el dispositivo fotovoltaico (Ecuación 2-8):

$$IQE = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda)}. \quad (2-8)$$

Donde $R(\lambda)$ es la fracción de luz reflejada que incide sobre la superficie de la celda.

Eficiencia de conversión de energía η : Relación entre la potencia eléctrica generada por unidad de área y la potencia de irradiación solar incidente (P_{in} en W/m^2) (Ecuación 2-9):

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}. \quad (2-9)$$

La medición de J_{sc} , V_{oc} , FF , n y la eficiencia cuántica externa se realizan en un simulador solar de marca Oriel de 50W, con potencia de entrada $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

2.7 Referencias

1. Cortina-Marrero H. J., Nair P. K. y Hu H. (2013). "Conductive carbon paint as an anode buffer layer in inverted CdS/Poly(3-hexylthiophene) solar cells", *Solar Energy* 98, 196-202.
2. Martínez-Alonso C., Cortina-Marrero H. J., Coria-Monroy C. S., Arenas M. C., Nicho M.E., Hu H., (2014). "Solution synthesized CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, DOI 10.1007/s10854-014-2072-2.
3. Benson-Smith J. J. y Nelson J. (2008). "Organic donor-acceptor heterojunction solar cells" en: *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*, ed. Archer M. D. y Nozik A. J., Imperial College Press, London, 453-501.

Capítulo 3: Síntesis de CdS

Las reacciones en solución pueden clasificarse en reacciones reversibles e irreversibles. Las reversibles son los procesos donde los reactivos están formando productos y también los productos pueden descomponerse en reactivos, cuando ambas direcciones tienen la misma velocidad de reacción, las concentraciones de reactivos y productos se mantienen constantes es decir, se alcanza el punto de equilibrio. El punto de equilibrio se puede caracterizar con la constante de equilibrio K_c y el producto iónico Q_c (producto de las concentraciones iniciales de los iones):

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}, \quad Q_c = \frac{[A]^a_0[B]^b_0}{[C]^c_0[D]^d_0}$$

Si $Q_c > K_c$, el equilibrio se desplaza a formar reactivos, y si $Q_c < K_c$ el equilibrio se desplaza a formar productos. En el caso de que $Q_c = K_c$, la reacción está en equilibrio. El punto de equilibrio se puede desplazar aumentando la concentración de reactivos o de productos, o cambiando la temperatura, ya que K_c es función de la temperatura.

Dentro de las reacciones reversibles se consideran los equilibrios de solubilidad de iones, la formación de complejos, el equilibrio entre un compuesto y sus especies iónicas, y equilibrios ácido-base de iones y sus iones conjugados como NH_3/NH_4^+ (el conjugado resulta de la pérdida o ganancia de un protón H^+). En cambio, las reacciones irreversibles son las de precipitación, donde se forma un sólido insoluble. La solubilidad es la capacidad de una sustancia (solute) de descomponerse en sus especies iónicas en una cantidad determinada de agua (disolvente) en gramos o moles de soluto por litro de solución. En este caso, la constante de equilibrio se denomina constante de del producto de solubilidad K_{ps} . Un precipitado se forma cuando el producto iónico es mayor que el producto de solubilidad de un compuesto ($Q_c > K_{ps}$). En este caso, la reacción puede ser irreversible.

Los factores que afectan las reacciones de precipitación son la temperatura, las concentraciones de los iones y el pH. Un aumento en la temperatura representa un aumento en la solubilidad de los compuestos formados. Aumentar las concentraciones de los iones incrementa la formación de precipitado y el pH influye de dos maneras, primero en la solubilidad de los iones que se hidrolizan y además influye en los equilibrios ácido-base de las especies y sus iones conjugados.

Revisaremos los mecanismos de formación de CdS en solución.

3.1 Mecanismos de Síntesis de CdS

Dependiendo del régimen de pH y la temperatura de la solución el paso que según el análisis de los mecanismos en la literatura, rige la formación de CdS es la hidrólisis de la tiourea. Rieke y Bentjen [1] reportan que la hidrólisis de la tiourea para liberar HS^- es casi nulo en un rango de pH de 7 a 9.5,

buena entre 9.5-10.5 y muy rápida a un pH=11. En el trabajo de 1993 de Ortega-Borges y Lincot [2] también proponen que la descomposición de tiourea es el paso clave en la formación de CdS (lo cual sólo ocurre en pH básicos). Se hizo un seguimiento de la reacción de formación de CdS en relación al pH con KOH y amoniacó, a 60°C y con tiempo de reacción de 1h.

El pH de la solución produce una serie de efectos que no es trivial predecir, por lo que es necesario determinarlo experimentalmente [3]. En este trabajo se realizaron los experimentos de rendimiento de los precipitados de CdS utilizando KOH o amoniacó como fuente de iones hidróxidos. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3-1 y la tabla 3-1 enlista las condiciones experimentales de los experimentos realizados. De la figura 3-1 se puede observar que los resultados obtenidos confirman el hecho de que la hidrólisis de tiourea es muy lenta con un pH < 10 en ambos casos. Con KOH como fuente de iones hidroxilos, el máximo rendimiento se observa con un pH de 12, mientras con el amoniacó, la formación de CdS llega al máximo con un pH de 11.

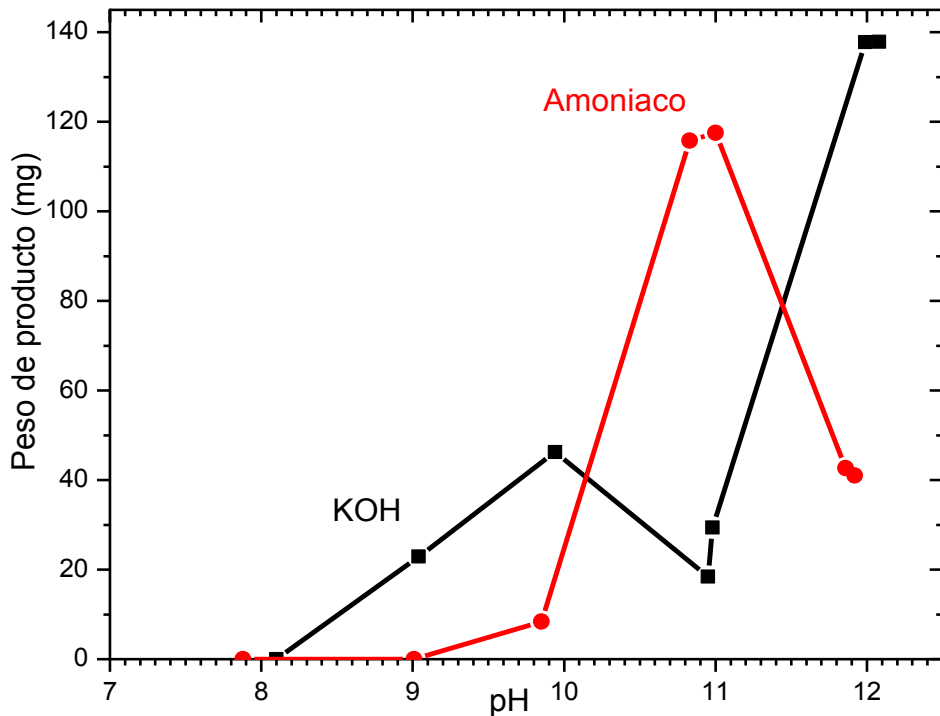


Figura 3-1. Rendimiento de CdS a 60°C 1h a distintos valores de pH con KOH o amoniacó.

Tabla 3-1. Preparación de CdS síntesis en solución a reflujo en un matraz de 3 bocas con agitación vigorosa a 60°C 1h con KOH y amoniaco.

Reactivos	Función	Conc. [M]	Volumen (mL)
Cloruro de cadmio CdCl ₂	Fuente de Cadmio	0.1	30
Citrato de sodio Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Agente acomplejante	1	19
Hidróxido de amonio NH ₄ OH	Fuente de iones hidróxido	5	1(pH 10)
Hidróxido de potasio KOH		2	1(pH 10)
Tiourea (NH ₂) ₂ CS	Fuente de Azufre	1	30
Agua destilada H ₂ O	Disolvente		20

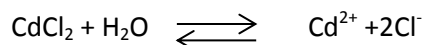
Los mecanismos de formación de CdS en medio básico con tiourea como fuente de azufre se han discutido desde hace más de 20 años en diferentes artículos de investigación. A continuación se hace un resumen de aquellos para tratar de entender un poco mejor la formación de CdS de la precipitación química.

3.1.1 Mecanismo de formación de CdS con citrato de sodio en medio básico

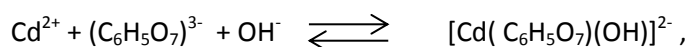
La formación de CdS, igual que de otros compuestos, se puede dividir en (a) incubación y (b) nucleación. Dentro de cada etapa, ocurren diferentes procesos de reacción, dependiendo de las especies que contiene la solución. En el caso de una solución formada por CdCl₂, citrato de sodio, fuente de OH⁻ y tiourea, puede ocurrir lo siguiente:

a) Incubación:

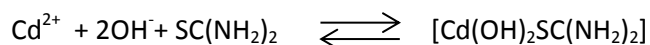
1. Disolución de CdCl₂ en agua para formar iones Cd²⁺:



2. Formación de complejos de cadmio con citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇):



o bien con tiourea:

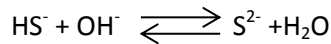


b) Nucleación:

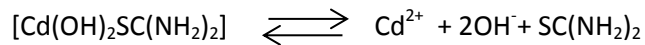
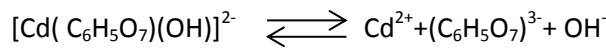
3. Formación de Cd(OH)₂ como sitios de nucleación:



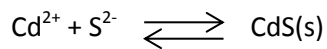
4. Hidrólisis de tiourea y formación de S²⁻:



5. Hidrólisis del complejo de cadmio para liberar iones Cd²⁺:



6. Formación de CdS:

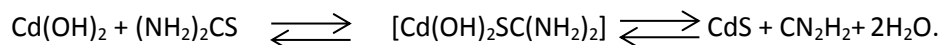


7. Crecimiento de partículas de CdS.

Durante la formación de CdS en la solución básica, la fuente de iones hidróxido también juega un papel importante en el rendimiento o velocidad de reacción, como hemos visto en la figura 3-1. A continuación se discutirá con un poco más detalle la diferencia del mecanismo de formación de CdS con amoníaco o con KOH como fuente de OH⁻ durante la formación del precipitado CdS.

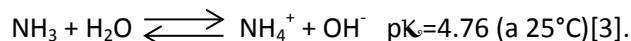
3.1.1.2 Formación de CdS con amoníaco

En el trabajo de Kaur y colaboradores [4] analizaron la formación de CdS a partir de acetato de cadmio, tiourea y amoníaco y encontraron que las especies importantes son Cd(OH)₂, Cd(NH₃)₄²⁺ y el equilibrio ácido-base NH₃/NH₄⁺. Varios autores sugieren que la especie determinante en la velocidad de la reacción de formación de CdS con amoníaco como fuente de iones hidróxido es el Cd(OH)₂. Según Rieke y Bentjen [1] se formaron buenas películas de CdS cuando el pH=9.55, valor en el que Cd(OH)₂ sólo se forma en el sustrato y no en la solución. Se propusieron también que el Cd(OH)₂ formara un complejo con la tiourea y que la descomposición de dicho complejo es lo que forma CdS:



En el mismo análisis de Rieke y Bentjen[1] sobre la existencia de Cd(OH)₂ señalaron que en el rango 7-9.8 de pH la concentración de Cd(OH)₂ está por debajo de la saturación, en el rango 9.8-11.3 la saturación aumenta rápidamente con el incremento del pH. El pH=11.3 es el punto en el que empieza a precipitar (Cd(OH)₂), por lo que la formación de CdS se puede explicar por la existencia en solución de

dicha especie. En el caso del amoníaco, su efecto parece que solo es apreciable en la contribución al pH de la solución, ya que tiene un efecto que se traslapa con el del $\text{Cd}(\text{OH})_2$. En el mismo trabajo de Rieke y Bentjen [1] mencionaron que en el rango de pH de 7-11.3 el NH_3 se encuentra formando el complejo $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y por encima de dicho valor no se detecta el mismo, aunque como el paso primordial en la velocidad de la reacción es la liberación de S^{2-} , este paso no es determinante. Los autores también propusieron una expresión para el cálculo del pH en función de los siguientes equilibrios:



$$K_a = [\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] \quad (1)$$

$$\text{Sacando logaritmos, } pK_a=4.76 = p[\text{NH}_3] - p[\text{NH}_4^+] - p[\text{OH}^-] \quad (2)$$

$$\text{Recordando que } p\text{OH} + \text{pH} = 14 \quad (3)$$

$$28 - 2\text{pH} = 4.76 + p[\text{NH}_3] \quad (4)$$

$$\text{pH} = 11.62 - 0.5p[\text{NH}_3] \quad (5)$$

3.1.1.2 Formación de CdS con KOH

El mecanismo de reacción sigue los pasos mencionados arriba, el KOH favorece la precipitación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y la formación de complejos con el citrato y la tiourea. En la región de pH 8-10 en la figura 3-1 se confirma que el paso lento es la formación del anión sulfuro, ya que el rendimiento aumenta en las regiones de pH donde la hidrólisis de la tiourea es más rápida, por lo que la reacción ocurre a partir del pH 8. Alrededor del pH=10, la mezcla de reacción empieza a saturarse de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y el pH también favorece la formación de S^{2-} , pero en esta región el paso lento es la liberación de iones Cd^{2+} . A pH elevado, el complejo con citrato es más estable, por lo que se observa un decaimiento en la velocidad de reacción en la región de pH10-11. En la región de pH>11, se observa un comportamiento similar a la región de pH8-10, esto debe ser porque también aumenta la descomposición de los complejos de cadmio con tiourea, por la disminución en la concentración de tiourea al hidrolizarse, lo que aumenta la concentración de iones Cd^{2+} libres y por ende, aumenta la velocidad de formación de CdS.

Comparando las reacciones con KOH y amoníaco, debido a que el amoníaco es muy volátil, se tiene una pérdida gradual en una reacción donde el recipiente no está completamente sellado, lo que produce una variación en el pH. Esto puede evitarse si se usa otra fuente de iones hidróxido, por ejemplo el KOH. El KOH favorece la precipitación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y la formación de complejos con el citrato y la tiourea, pero en este caso, en el paso lento que es la formación de S^{2-} , no se tiene el efecto catalítico del $\text{Cd}(\text{OH})_2$, sólo a altos valores de pH, por lo que la reacción es más lenta que con amoníaco.

3.2 Efecto de pH y fuentes de OH⁻ en la formación de CdS

Uno de los parámetros más importantes en la síntesis de CdS es el pH de la reacción, ya que tiene influencia en la cinética de la reacción, la solubilidad de los reactivos y productos, la concentración de las especies en solución, el mecanismo de reacción y por consecuencia, las propiedades ópticas y morfológicas de los productos. En esta sección se analizará el efecto del pH y la fuente de iones hidróxido en la síntesis de CdS. Se comparará el efecto de KOH y amoníaco para pH 7-12.

En la figura 3-2 se presenta una selección de las transiciones de color para la síntesis de CdS. La reacción no comienza de inmediato, y a pH 11 se logra una tonalidad más oscura con amoníaco que con KOH, lo que es congruente con los rendimientos observados en la figura 3-1. A un pH más elevado, la solución de reacción se torna de color naranja, lo que indica que las partículas de CdS son de mayor tamaño.

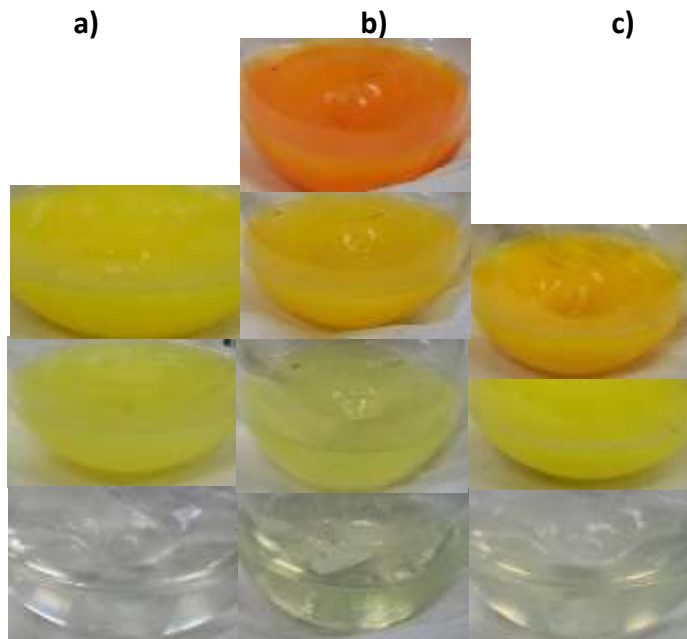


Figura 3-2. Transiciones de color en la síntesis de CdS con KOH de (a) pH 11, (b) pH 12 y (c) con amoníaco de pH 11.

En la figura 3-3 se muestran las fotos de los polvos de CdS sintetizados a distintos valores de pH y con diferentes fuentes de iones hidroxilo. Al incrementar el pH el producto cambia de amarillo a naranja y el rendimiento aumenta.

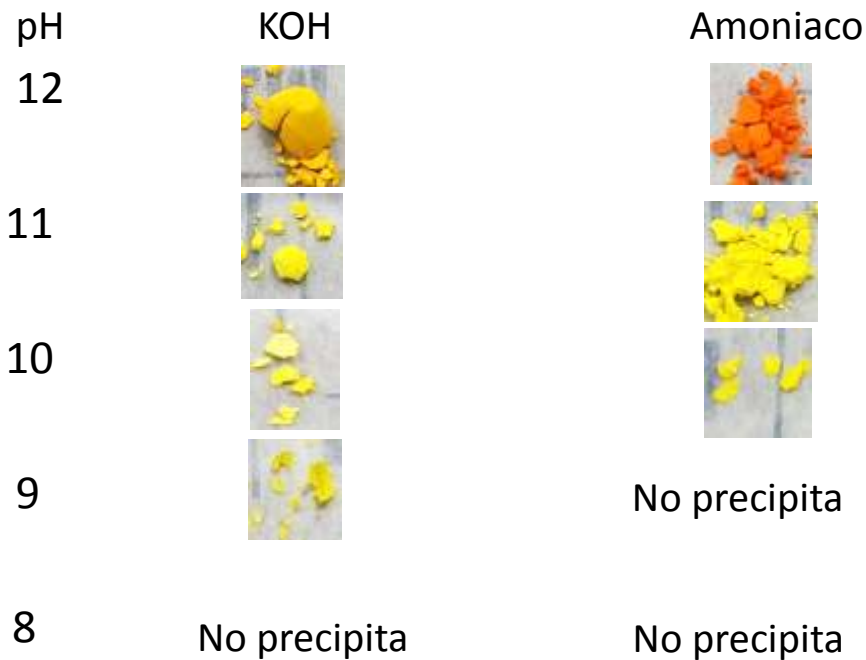


Figura 3-3. Productos de CdS 60°C 1h con CdCl₂, citrato de sodio y tiourea a distintos valores de pH.

En la figura 3-4a se muestran los tiempos de las transiciones de color en la síntesis de CdS a 60°C por 1h. En la figura 3-4b se muestran los tiempos de aparición del color verde para CdS, con lo que es más evidente la tendencia de que a mayor pH, la velocidad de formación de CdS aumenta.

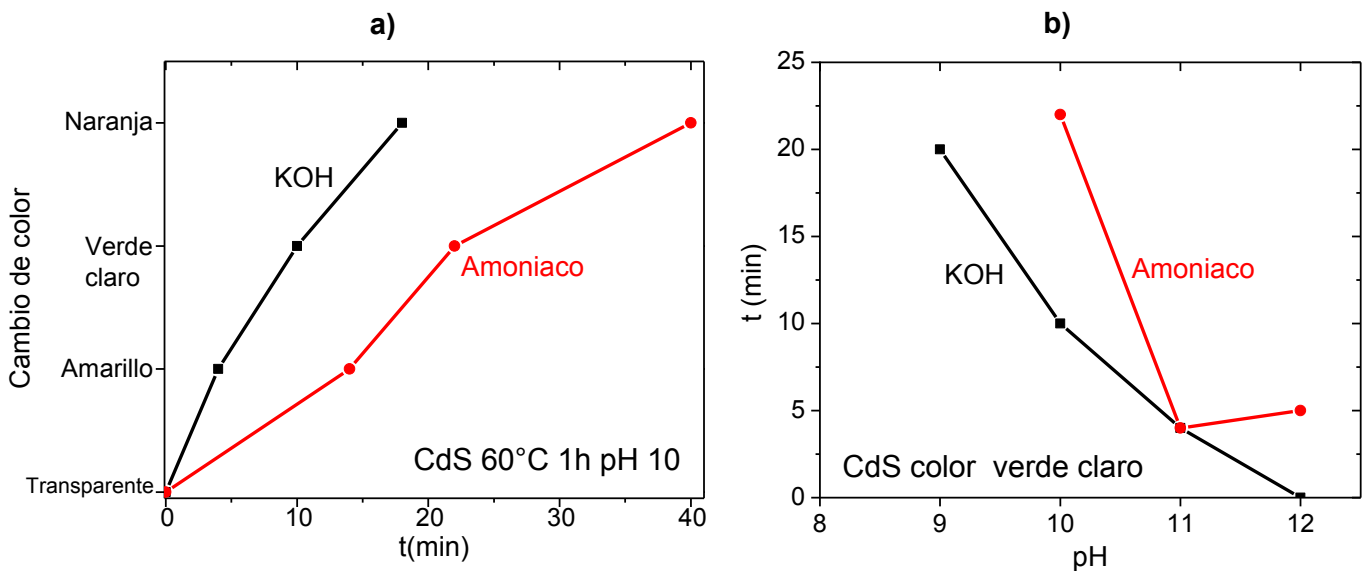


Figura 3-4. CdS sintetizado con amoniaco y KOH pH 10, a 60°C 1h. (a) Transiciones de color y (b) Tiempo de aparición del color verde a distintos valores de pH.

3.2.1 Fases cristalinas de CdS

En la figura 3-5 se observa los patrones de difracción de Rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) de CdS, sintetizados con amoníaco y con KOH a pH 10. Se observan que los patrones son muy parecidos; ambas fuentes de iones hidróxido generan CdS de un arreglo hexagonal PDF#41-1049 Greenockite (ver tabla A-1 del apéndice A), aunque con pequeñas diferencias en el tamaño de cristal.

Se observa que el tamaño de cristal de CdS preparado con amoníaco fue de 12.5 nm, mientras que con KOH fue de 13.7 nm. Para una observación más precisa sobre la diferencia entre los dos patrones, se hicieron deconvoluciones de la zona de ángulos de difracción entre $24 < 2\theta < 30$ grados, mostradas en la figura 3-6. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla A-2 del apéndice A. Se observa que la proporción de los planos (002) y (101) es similar, pero con amoníaco se intensifica el plano en 26.5° , que corresponde tanto al plano (002) hexagonal como al plano (111) cúbico. Los planos de CdS hexagonal se representan en la figura 3-5 con *e* y los planos de CdS cúbico con *u*. Cabe destacar que está reportado que en la síntesis de CdSe y CdS si se usa citrato de sodio como agente acomplejante se obtiene un producto con arreglo hexagonal [5-9].

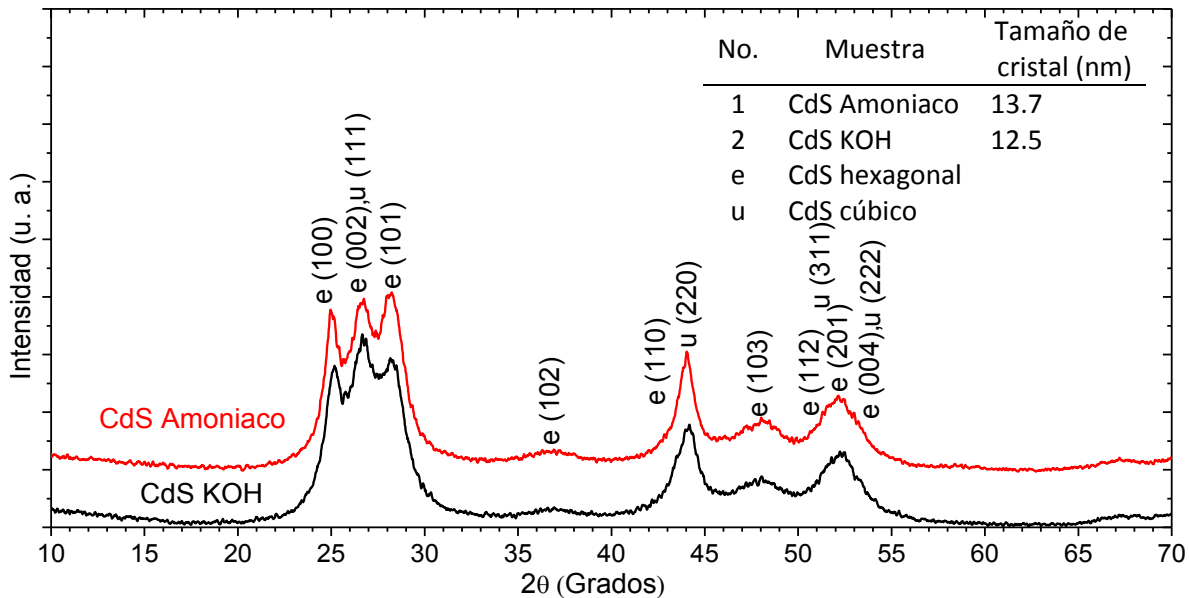


Figura 3-5. Patrones de difracción de Rayos-X de los productos de CdS 60°C 2h, sintetizados con diferentes fuentes de OH^- : KOH vs. Amoníaco. Los planos de CdS hexagonal se representan con *e* y los planos de CdS cúbico con *u*.

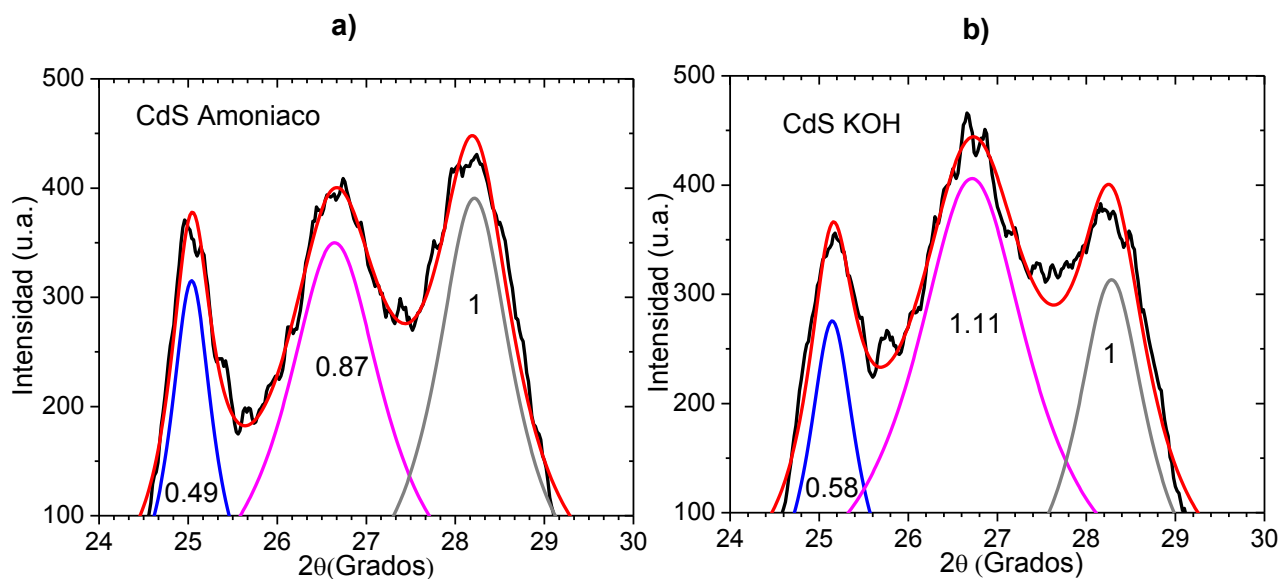


Figure 3-6. Deconvolución de patrones de difracción de Rayos-X de los productos de CdS sintetizados con diferentes fuentes de OH^- : (a) amoniaco y (b) KOH. Los números en las curvas son las intensidades relativas de las áreas en el ajuste. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla A-2 del apéndice A.

3.2.2 Fotoluminiscencia de CdS con amoniaco y KOH

En la figura 3-7 se muestran los espectros de fotoluminiscencia (PL) de los polvos de CdS dispersos en agua, sintetizados con amoniaco y en KOH. En la figura 3-8 se muestran las deconvoluciones de los espectros PL de la figura 3-7. Los detalles de la deconvolución se muestran en la tabla B-1 del apéndice B. En estas últimas, a diferentes concentraciones de polvos de CdS en soluciones acuosas se observa la tendencia de que al aumentar esta concentración, las señales se desplazan a mayores longitudes de onda y las primeras señales que corresponden a la interacción con el disolvente van desapareciendo a medida que se va saturando la dispersión. Comparando CdS sintetizado con amoniaco y con KOH, vemos que ambas son muy similares, al aumentar la concentración de CdS, las señales se desplazan a mayores longitudes de onda y comienzan a desaparecer las señales que corresponden a las interacciones con el disolvente (430-450nm).

En ambos casos, la señal a 520nm es la que aumenta en intensidad uniformemente con la concentración. Podemos concluir que no hay diferencias significativas en la fotoluminiscencia por la fuente de iones hidróxido, ya que la concentración de la muestra tiene una mayor influencia en la fotoluminiscencia. En el apéndice B muestran las intensidades relativas de las deconvoluciones mostradas en la figura 3-8.

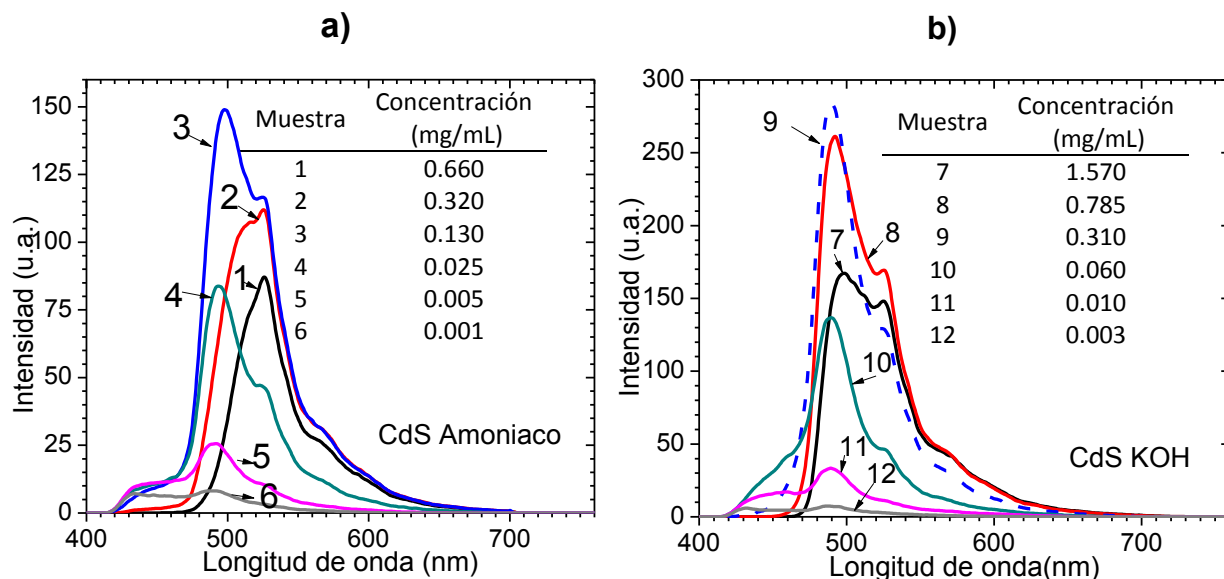


Figura 3-7. Espectros de emisión de productos de CdS, sintetizados a 60 °C por 2h dispersados en agua con diferentes concentraciones con (a) amoniaco y (b) KOH.

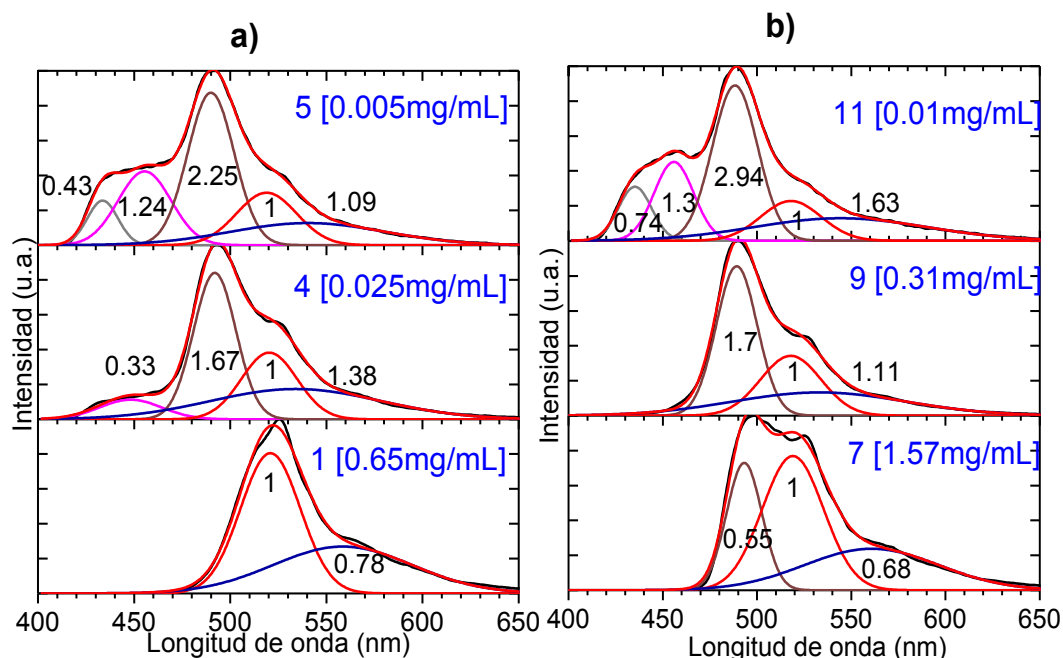


Figura 3-8. Deconvoluciones de algunos espectros de PL de CdS mostrados en la figura 3-7 sintetizados con (a) amoniaco y (b) KOH. Los números en negro son las intensidades relativas de las bandas con respecto a la de 521 nm. En azul se muestra el número de muestra y la concentración. Los detalles de la deconvolución se muestran en la tabla B-1 del apéndice B.

En general para CdS observamos las interacciones con el disolvente a bajas concentraciones en el rango de 430-450nm. En 490, 520 y 534-560nm se tienen las emisiones principales, que se intensifican al aumentar la concentración. Al aumentar la concentración de CdS en agua, se intensifican las señales de 490 y 520nm, lo que indica la saturación de la solución. Diversos autores reportan señales en fotoluminiscencia para CdS en 450nm (estado trampa), 490 nm (brecha de energía de nanopartículas de CdS en solución) y 520-555 nm (Eg de CdS en bulto), las cuales corresponden a las señales encontradas en las muestras con KOH y amoníaco [10-11].

3.3 Referencias

1. Rieke P. C. y Bentjen S. B. (1993). "Deposition of cadmium sulfide films by decomposition of thiourea in basic solutions", *Chemistry of materials* 5, 43-53.
2. Ortega-Borges R. y Lincot D. (1993). "Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System In Situ Kinetic Study and Modelization", *Journal of the Electrochemical Society* 140, 3464-3473.
3. Hodes G. *Chemical solution deposition of semiconductor films*, CRC press, 2002.
4. Kaur I., Pandya D. K. y Chopra K. L. (1980). "Growth Kinetics and Polymorphism of Chemically Deposited CdS Films", *Journal of the Electrochemical Society* 127, 943-948.
5. Han D., Song C., Guo G. y Li X. (2010). "Synthesis and fluorescence properties of CdSe/CdS nanoparticles in aqueous media". *Science China Chemistry* 53, 1055-1059.
6. Chu V. H., Nghiem T. H. L., Le T. H., Vu D. L., Tran H. N. y Vu T. K. L. (2012). "Synthesis and optical properties of water soluble CdSe/CdS quantum dots for biological applications" *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 3, 025017-025025.
7. Esparza-Ponce H. E., Hernández-Borja J., Reyes-Rojas A., Cervantes-Sánchez M., Vorobiev Y. V., Ramírez-Bon R., Pérez-Robles J.F. y González-Hernández J. (2009). "Growth technology, X-ray and optical properties of CdSe thin films", *Materials Chemistry and Physics* 113, 824-828.
8. Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A. y Alivisatos A. P. (2000). "Shape control of CdSe nanocrystals", *Nature* 404, 59-61.
9. Ochoa-Landín R., Sandoval-Paz M. G., Ortuño-López M. B., Sotelo-Lerma M. y Ramírez-Bon R. (2009). "Observations on the influence of pH control on the properties of chemically deposited CdS films in an ammonia-free system", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70, 1034-1041.
10. Dhagea S. R., Colorado H. A., Hahna H. T. (2013). "Photoluminescence Properties of Thermally Stable Highly Crystalline CdS", *Nanoparticles Materials Research* 16, 504-507.

11. Kurian P. A., Vijayan C., Sathiyamoorthy K., Suchand Sandeep C. S. y Philip R. (2007). "Excitonic Transitions and Off-resonant Optical Limiting in CdS Quantum Dots Stabilized in a Synthetic Glue Matrix", *Nanoscale Research Letters* 2, 561–568.

Capítulo 4: Síntesis de CdSe

4.1 Efecto del valor de pH y las fuentes de iones hidróxido

Uno de los parámetros más importantes en la síntesis de CdSe es el pH de la reacción, ya que tiene influencia en la cinética de la reacción, la solubilidad de los reactivos y productos, la concentración de las especies en solución, el mecanismo de reacción y por consecuencia, las propiedades ópticas y morfológicas de los productos. En esta sección se analizará el efecto del pH y la fuente de iones hidróxido en la síntesis de CdSe. Se comparará el efecto de KOH y amoníaco para pH 7-12 y 5-6 para HCl para la síntesis de CdSe con citrato de sodio a 80°C 1h.

En la figura 4-1 se presenta una selección de colores observados durante la síntesis de CdSe utilizando KOH y amoníaco como fuentes de iones hidróxido a un pH de 9 en ambos casos. Se puede ver que en el caso de usar amoníaco como la fuente de iones hidróxido, un color rojo-anaranjado se observa antes de la aparición del color del producto final de CdSe, el café oscuro. El amoníaco cumple una doble función, como fuente de iones hidróxido y como agente acomplejante de los iones cadmio, por lo que el mecanismo de síntesis es diferente a un mismo valor de pH comparado con KOH.



Figura 4-1. Transiciones de color en la síntesis de CdSe con KOH o con amoníaco.

El pH de la solución influye tanto en el color como el rendimiento de los productos finales de CdSe, igual que el caso de CdS. En la figura 4-2 se muestran las fotos de los polvos de CdSe sintetizados a distintos valores de pH con las dos fuentes de iones hidróxido y en medio ácido (HCl). Se observa que el producto de CdSe cambia de café a negro al aumentar el pH de la solución de síntesis. La misma tendencia se observa en pH menor que 7.













pH	KOH	Amoniaco	HCl
12	No precipita		
11			
10			
9			
8			
7			
6			
5			

Figura 4-2. Productos de CdSe 80°C 1h con citrato de sodio a distintos valores de pH.

En la figura 4-3a se muestran los tiempos de las transiciones de color en la síntesis de CdSe a 80 °C en 1h y en 4-3b los tiempos de aparición del color rojo de CdSe, con lo que es más evidente la tendencia de que a mayor pH, la velocidad de formación de CdSe disminuye. Aunque las tendencias son casi lineales, hay una inversión de la tendencia en $9 < \text{pH} < 10$ para amoniacó en CdSe.

En la figura 4-4 se muestran los rendimientos de las síntesis de CdSe con KOH y amoniacó a distintos valores de pH, así como con el HCl como ajustador de pH en medio ácido.

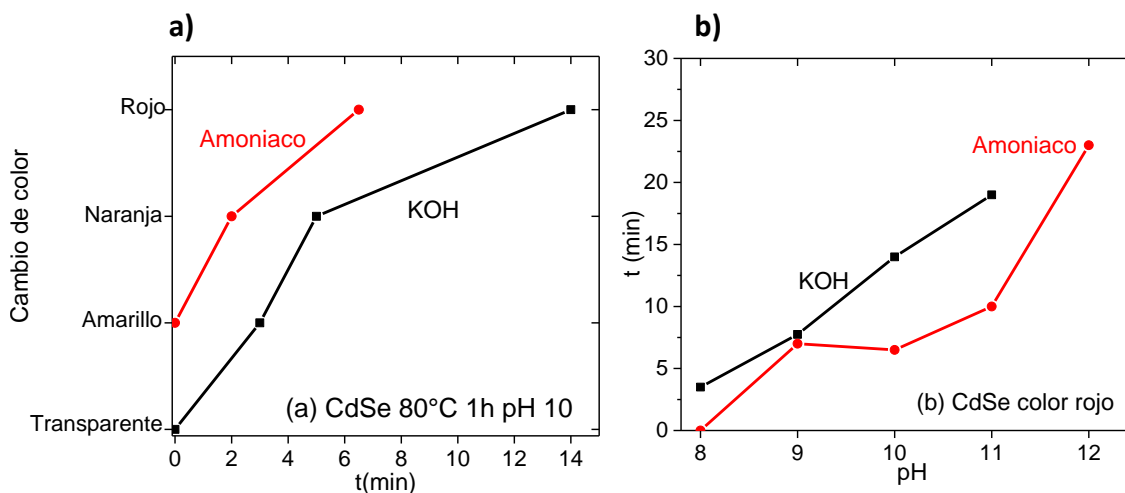


Figura 4-3. (a) Transiciones de color y (b) tiempo de aparición de color rojo en CdSe.

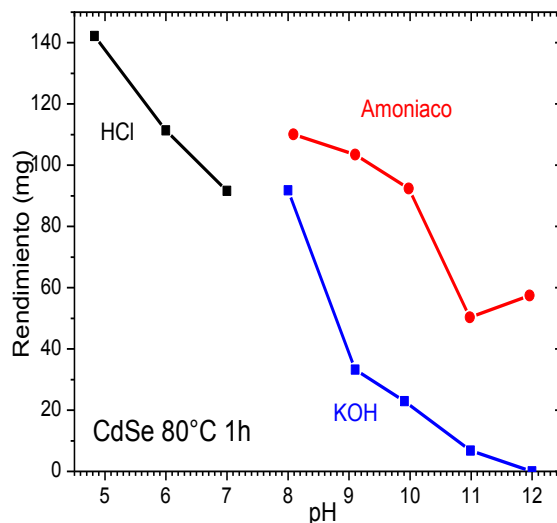


Figura 4-4. Rendimientos de CdSe a 80°C 1h a distintos valores de pH con HCl, KOH y amoniacó.

La tabla 4-1 muestra las condiciones de síntesis correspondientes a los resultados de la figura 4-4. Es posible comparar cualitativamente la cinética de la reacción y el rendimiento entre CdS y CdSe. En el caso del CdS (capítulo 3), la reacción se acelera y el rendimiento incrementa al aumentar el pH. En el caso de CdSe la reacción se retarda al aumentar el pH, y el rendimiento disminuye. La misma tendencia se observa en $\text{pH} < 7$.

Tabla 4-1. Preparación de CdSe por síntesis en solución a reflujo en un matraz de 3 bocas con agitación vigorosa a 80°C 1h con KOH y Amoniacó.

Reactivos	Función	Conc. [M]	Volumen (mL)
Cloruro de cadmio CdCl_2	Fuente de Cadmio	0.1	30
Citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Agente acomplejante	1	19
Hidróxido de amonio NH_4OH	Fuente de iones	5	1(pH 10)
Hidróxido de potasio KOH	hidróxido	2	1(pH 10)
Selenosulfato de sodio Na_2SeSO_3	Fuente de Selenio	0.1	30
Agua destilada H_2O	Disolvente		20

Fases Cristalinas de CdSe

En la figura 4-5 se muestran los difractogramas de rayos-X de los productos de CdSe sintetizados con KOH y amoniacó como fuentes de iones hidróxido con pH de 10 y para medio ácido, con HCl con un pH de 5. En los tres casos se observa un arreglo predominantemente hexagonal correspondiente a PDF #08-0459 Cadmoselite (ver tabla A-1 del apéndice A). La diferencia notable entre los tres patrones está en el plano cristalino (103) (a 44° aproximadamente) del arreglo hexagonal: con el KOH es notable el pico correspondiente, pero en el caso del amoniacó y HCl la intensidad de ese plano es casi nula.

Para observar con mayor detalle el efecto de la fuente de iones hidróxido, la figura 4-6 presenta la deconvolución de CdSe sintetizado con amoniacó y con KOH. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla A-2 del apéndice A. Se identifican los planos en la zona de $23-28^\circ$ los picos correspondientes los planos $h(100)$ (24.2°), $h, c(002)$ (25.48°) y $h(101)$ (26.88°), donde la letra h indica el arreglo hexagonal, y c el cúbico.

De los resultados de la deconvolución se obtuvo el cociente de las intensidades de cada curva y al comparar con las cartas estándares se observa para la muestra de CdSe con KOH que los cocientes son similares a los del estándar, pero en el caso del amoniacó el plano (002) a 25.48° presenta una intensidad cuatro veces mayor a la observada en el estándar hexagonal. Como

dicho plano y también se observa en las fases cúbicas de CdSe, eso sugiere que el CdSe sintetizado con amoníaco podría ser una mezcla del sistema hexagonal con el cúbico. Por último, cabe señalar que a pH ácido no se forma el complejo de cadmio con citrato, por lo que la reacción ocurre muy rápidamente [2], y el material obtenido es menos cristalino.

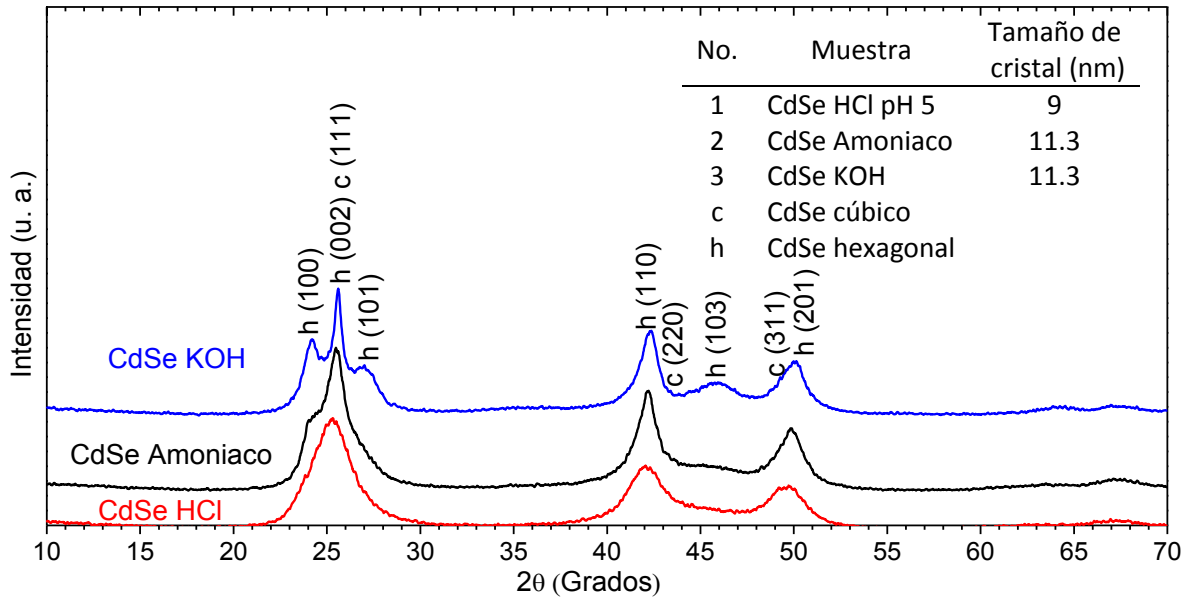


Figura 4-5. Difractogramas de Rayos-X de CdSe a con KOH (pH 10), Amoníaco (pH 10) y HCl (pH 5). Los planos de CdSe cúbico se representan por una *c* y los de CdSe hexagonal con una *h*.

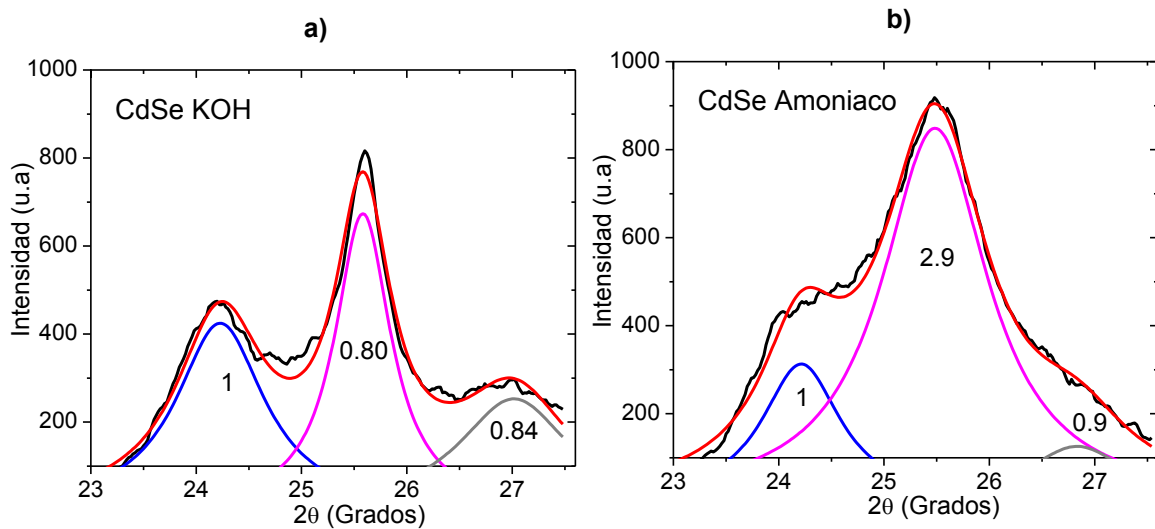


Figura 4-6. Deconvolución de los difractogramas de rayos-X de CdSe sintetizados con (a) KOH y (b) amoníaco. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla A-2 del apéndice A.

Fotoluminiscencia de CdSe con amoníaco y KOH

El proceso de la formación de CdSe a 80 °C con KOH con un pH de 12 también ha sido analizado mediante los espectros de la emisión de fotoluminiscencia (PL). Para medir la fotoluminiscencia de las transiciones de fase durante la síntesis de CdSe, al observar el cambio de color en la solución reactiva se tomó una alícuota de la mezcla, se enfrió a 10°C y se midió inmediatamente el espectro de la emisión de fotoluminiscencia. En la figura 4-7 se muestra la comparación de los espectros de emisión PL en solución de distintas etapas de reacción en la síntesis de CdSe. El espectro 2 corresponde a la mezcla de los reactivos con KOH (sin calentamiento), el espectro 3 corresponde a la primera transición, cuando la mezcla reactiva cambia de transparente a amarillo. El espectro 4 corresponde al cambio de amarillo a naranja y el espectro 5 corresponde a la transición de naranja a rojo. El espectro de emisión de agua muestra aparentemente un pico de emisión alrededor de 430 nm, que debería ser artefacto de la propia medición, ya que el filtro para eliminar los segundos y terceros armónicos de la luz incidente es precisamente de 430 nm. Por lo tanto el aumento de la intensidad de emisión de las moléculas de agua hacia la zona ultravioleta fue cortado por el filtro a partir de 430 nm.

En todos los espectros, hay una banda de emisión alrededor de 443-450 nm, cuya intensidad aumenta al principio de la reacción (de 3 a 2) y luego disminuye (de 2 a 4 y luego a 5). Se puede deducir que se trata de la emisión de las moléculas solubles de CdSe, que se observa a bajas concentraciones de CdSe en agua. Además de la banda de 450 nm, en la muestra 4 (naranja) se observan dos nuevos picos a 485 y 567 nm. La de 485 nm podría asociarse con la emisión de nanopartículas de CdSe, y la de 567 nm, de la emisión de los aglomerados de CdSe. En 5 (rojo) la concentración de CdSe es lo suficientemente alta, por lo que la señal a 513 nm pudiera ser de la emisión de partículas de CdSe y la de 606 nm, del precipitado de CdSe. En el trabajo de Yochelis y Hodes se identifican fracciones de color amarillo y naranja, en las cuales reportan que la cantidad de CdSe en la porción naranja es de 75% [3]. Cabe señalar que la misma cinética de cambio de emisión PL con el tiempo de reacción se observó con la misma solución de CdSe cuando la fuente de iones hidróxido fue el amoníaco.

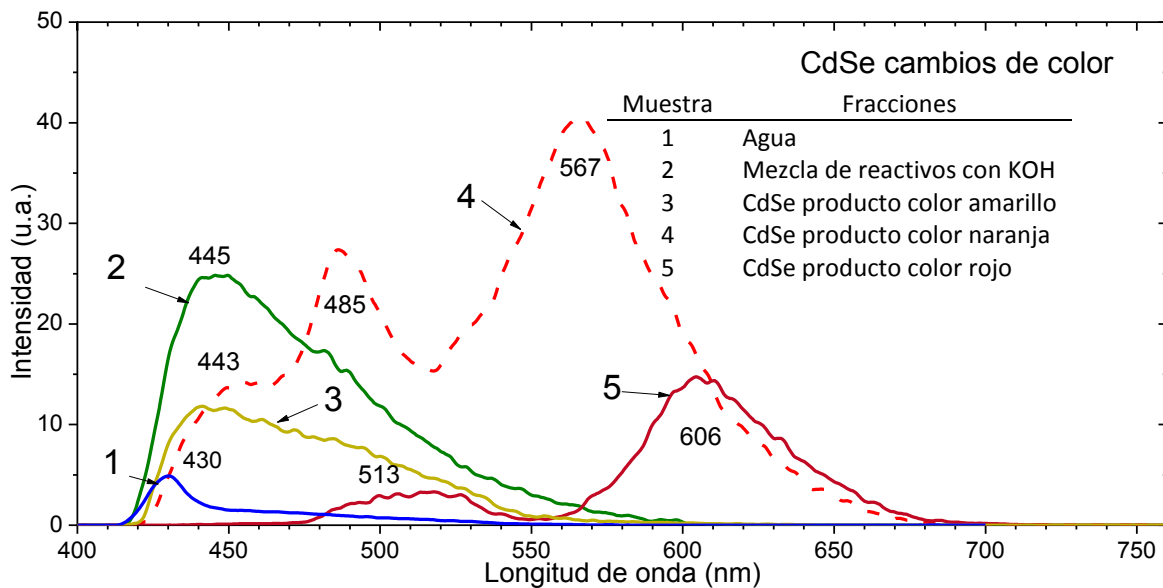


Figura 4-7. Espectros emisión de fotoluminiscencia de CdSe en las primeras etapas de reacción a 80°C con pH de 12 con KOH.

En la figura 4-8 se muestran los espectros de emisión de PL de los polvos de CdSe, sintetizados con (a) KOH y (b) amoníaco redispersados en agua. La concentración de CdSe en solución varía desde 0.02 a 1.27 mg/mL. En el caso de KOH, se observa una señal a 446-448nm en todas las muestras que corresponde a la especie soluble de CdSe. En todas las muestras se tiene un máximo de emisión en 490nm con un hombro a 520-530nm.

Comparando las señales que aparecen en las muestras en que se incrementa paulatinamente la concentración, de 0.02mg/mL hasta 1.27mg/mL en KOH, y de 0.01mg/mL hasta 1.22 mg/mL en amoníaco, las señales presentan un corrimiento a mayores longitudes de onda a medida que aumenta la concentración. La intensidad de las señales aumenta hasta que se alcanza el punto de saturación de partículas disueltas en la solución y entonces comienza disminuir la intensidad de la emisión, como también se observa en las muestras con amoníaco. Se realizó una deconvolución de los espectros de tres concentraciones representativas en ambos casos para un análisis más detallado (Figura 4-9). Los detalles de la deconvolución se muestran en la tabla B-2 del apéndice B.

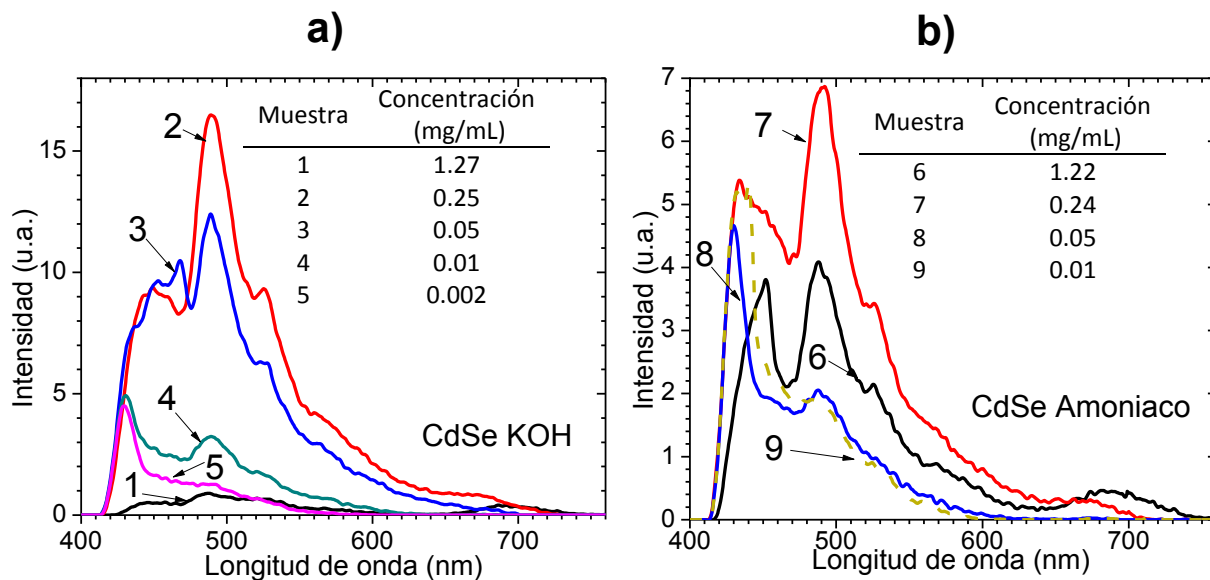


Figura 4-8. Espectro de emisión de CdSe pH con KOH y amoniaco.

En general se observan señales en los rangos 420-450, 480-490 y 500-560 nm en todas las muestras y entre 600-700 para las más concentradas (espectros 1 y 2 de KOH y 6 y 7 de amoniaco en la figura 4-8). La emisión en el rango de 500-560nm puede corresponder a la emisión de CdSe de tamaño nanométrico, como reportan Chu V. H. y colaboradores [4]. Cuando las partículas de CdSe son de tamaño nanométrico se presenta un efecto de confinamiento cuántico, lo que aumenta el tamaño de la brecha prohibida. Las señales que aparecen en el rango de 400-450, 480-490 nm, son señales secundarias de la interacción del CdSe con el disolvente y las señales en el rango de 500-560 nm son las señales principales, de las que se observa que aumenta su intensidad relativa al incrementar la concentración.

En el caso de las muestras más concentradas como en el caso de 1 (1.27mg/mL de CdSe), la cual se trata de una solución sobresaturada de CdSe, aparece una señal entre 650-750nm que corresponde a CdSe en estado sólido, y es la brecha de energía de CdSe (*bulk*). Además, el grupo de Bawendi M. G. et al [5] reporta que en el CdSe ocurren transiciones en 530, 548 y 554nm de movimientos de relajación de fonones: *Zero phonon peak*, LO (*longitudinal optical phonon transition*). A 690nm reportan que se tiene la emisión de estados trampa profundos (*deep trap emission*).

En el caso de las deconvoluciones de CdSe con amoniacio, se observa el mismo patrón que para KOH, pero a bajas concentraciones se observan las interacciones de CdSe con el disolvente con mayor intensidad que en KOH, y a medida que aumenta la concentración se observan desplazamientos más altos a mayores longitudes de onda (figura 4-9). En los espectros 6 y 7, desaparece la señal de 431nm. En la región 484-490, 519-523, y 547-563nm aparecen las señales de CdSe antes de que se sature la solución y en 662-687nm se observa la señal del CdSe precipitado.

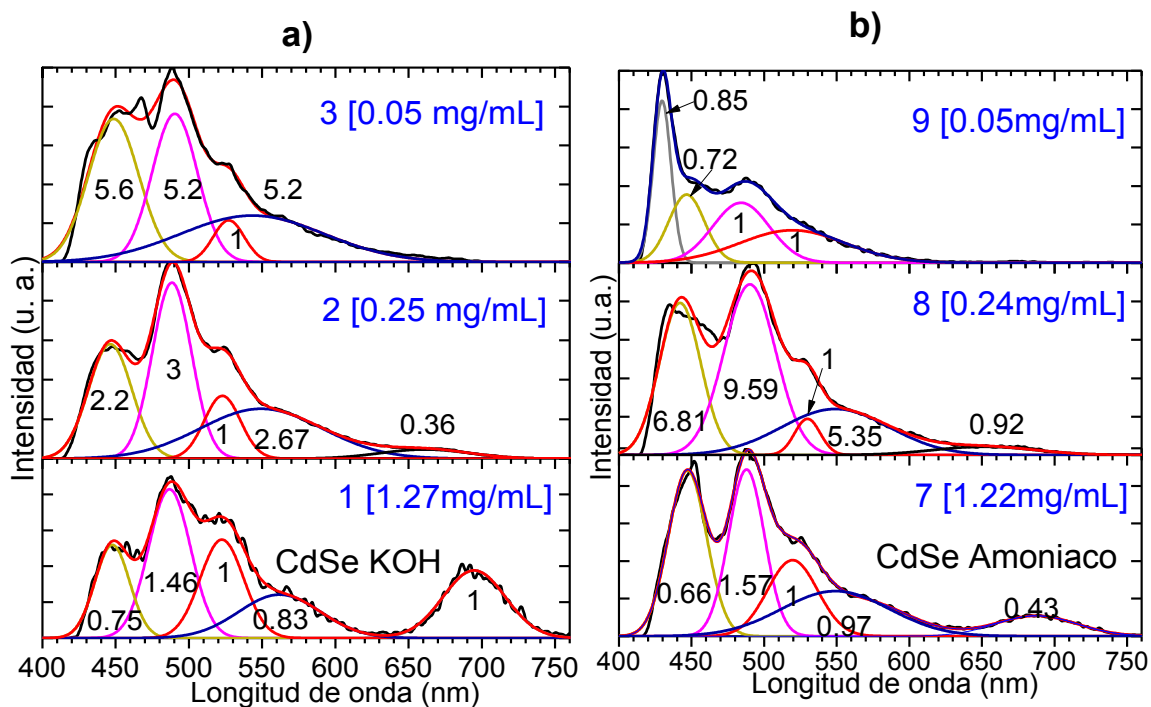


Figura 4-9. Deconvoluciones de los espectros de fotoluminiscencia de CdSe sintetizados con KOH y Amoniacio. Los números en negro son las intensidades relativas de las bandas con respecto a la de 521 nm. En azul se muestra el número de muestra y la concentración. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla B-2 del apéndice B.

4.1.1 Comparación de CdSe sintetizado con KOH, Amoniac y HCl

En la figura 4-10 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de CdSe sintetizados con KOH y Amoniac con pH de 10, así como en medio ácido con pH de 5. En la figura 4-11, se muestran las deconvoluciones de dichas muestras. Los detalles de la deconvolución se muestran en la tabla B-3 del apéndice B. Comparando las tres muestras, KOH y amoniac son más similares, se observan las 4 señales características de CdSe en solución aunque las posiciones de los máximos varían ligeramente. Con HCl sólo vemos la emisión a 687.7nm, esto es congruente con los rendimientos, que indican que la reacción es muy rápida, por lo que se alcanza el punto de saturación y no se observan las señales de CdSe en solución. Las posiciones de los máximos pueden estar relacionadas con la especie usada como fuente de iones hidróxido, por lo que se compararán estos resultados con los de los compuestos núcleo-coraza en el capítulo 5.

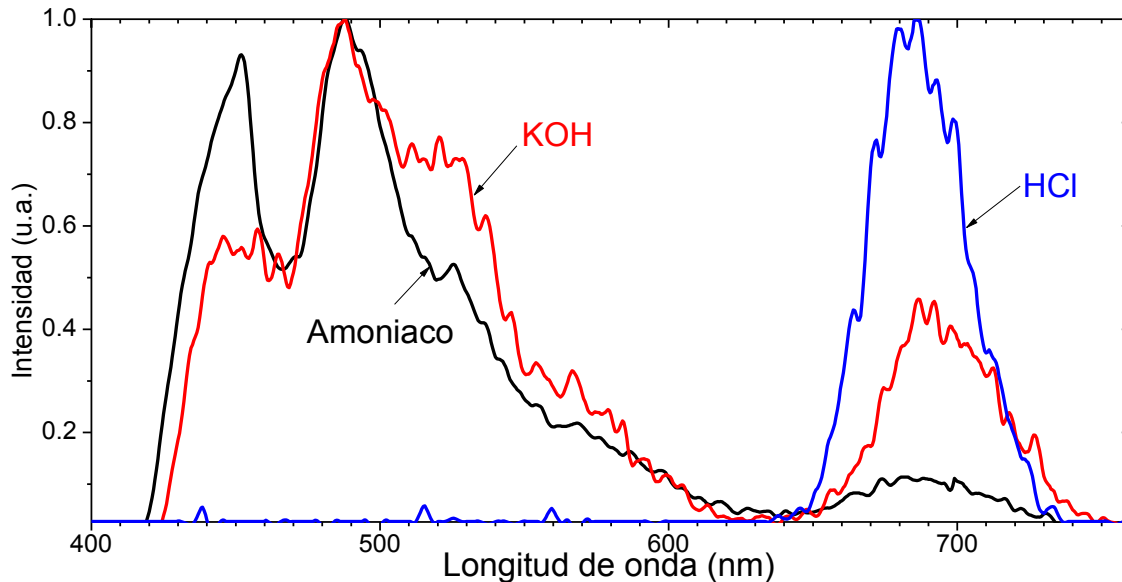


Figura 4-10. Fotoemisión de CdSe sintetizados con KOH, amoniac y HCl.

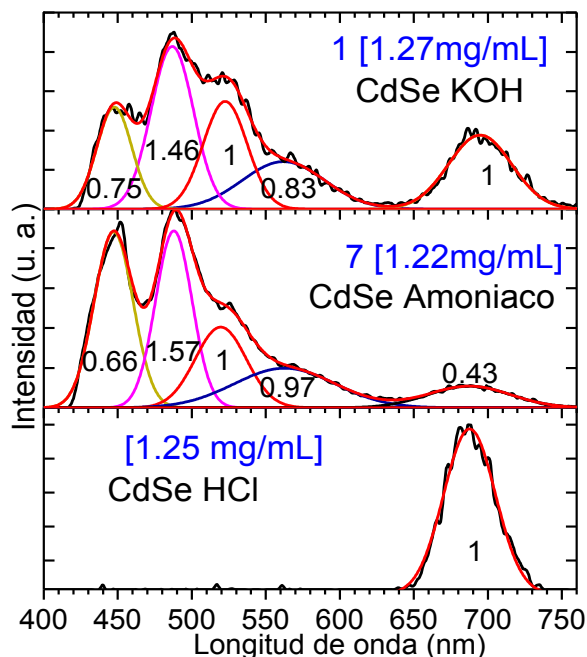


Figura 4-11. Deconvoluciones de CdSe sintetizados con KOH, amoniac y HCl. Los números en negro son las intensidades relativas de las bandas con respecto a la de 521 nm. En azul se muestra el número de muestra y la concentración. Los detalles de la deconvolución se muestran en la tabla B-3 del apéndice B.

CdS vs CdSe en los espectros de PL

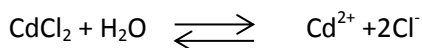
La diferencia más grande es en la intensidad de la emisión. CdS presenta intensidades del orden de 300 unidades, cuando CdSe solo alcanza 18 unidades. En el espectro de CdS la interacción con el disolvente aparece en 430-450nm, igual que CdSe. En CdS las señales principales aparecen en 490, 520 (2.53- 2.38eV, brecha de energía de CdS). La última señal en 534-560nm puede asociarse con los estados de superficie o defectos en CdS. En el caso de CdSe, se observan señales en los rangos 480-490, 500-560 pero estas disminuyen al saturarse la solución y sólo queda la señal en 660-700 nm característica de la brecha de energía de CdSe (1.77-1.87 eV).

4.2 Mecanismo de formación de CdSe

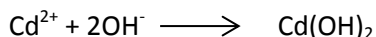
Se discutirá a continuación el mecanismo de la formación de CdSe con las dos fuentes de iones hidróxido: KOH y amoniac. Especies presentes: CdCl₂, citrato de sodio, KOH o amoniac y selenosulfato de sodio.

4.2.1 Formación de CdSe con KOH

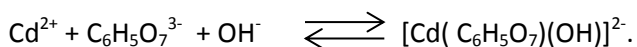
1. Disolución de CdCl₂ en agua para formar iones Cd²⁺:



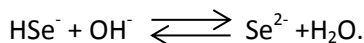
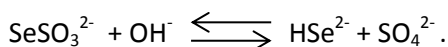
2a. Formación de Cd(OH)₂ como sitios de nucleación:



2b. Formación del complejo de cadmio con citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇):

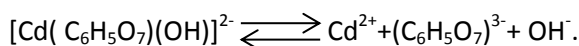


3. Hidrólisis del ión SeSO₃²⁻ y formación de Se²⁻:

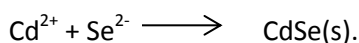


El selenosulfato de sodio es usado ampliamente como fuente de selenio (Se) porque es fácil de preparar y barato, además, se ha reportado que es más estable en comparación con otras fuentes de Se, como la selenourea [1,6]. Sin embargo, comparado con la tiourea como fuente de azufre, es menos estable (perdiendo reactividad rápidamente durante los primeros días de preparación), por lo que este paso es más rápido en comparación con la hidrólisis de tiourea.

4. Descomposición del complejo de cadmio para liberar iones Cd²⁺:



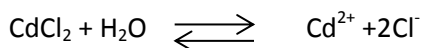
5. Formación de CdSe:



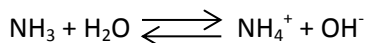
Como el selenosulfato de sodio es más inestable que la fuente de azufre (tiourea), la hidrólisis del selenosulfato de sodio no es el paso determinante en la velocidad de reacción. En este caso, el paso determinante es la descomposición del complejo de cadmio con citrato de sodio (paso 4). En el trabajo de Hodes [7], se reporta el seguimiento de la síntesis de CdSe con KOH como fuente de iones hidrógeno, pero se usa como agente acomplejante el nitriloacetato de potasio N(CH₂OOK)₃, y en este caso, la especie determinante en el mecanismo es el Cd(OH)₂. La comparación de ambos casos confirma que la descomposición del complejo de cadmio con citrato de sodio, como es el caso nuestro, es la especie que determina la velocidad de la reacción, al ser el único reactivo diferente en ambas síntesis de CdSe.

4.2.2 Formación de CdSe con Amoniac

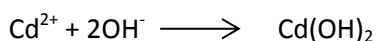
1a. Disolución de CdCl₂ en agua para formar iones Cd²⁺:



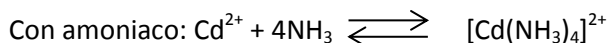
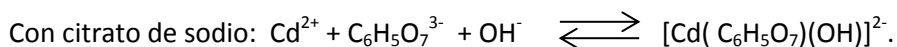
1b. El amoniac en medio básico se hidroliza:



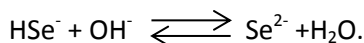
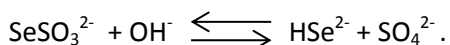
2. Formación de Cd(OH)₂ como sitios de nucleación:



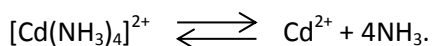
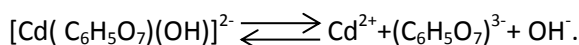
3. Formación de complejos de cadmio con amoniac y citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇):



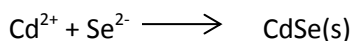
3. Hidrólisis del ión SeSO₃²⁻ y formación de Se²⁻:



4. Descomposición del complejo de cadmio para liberar iones Cd²⁺:



5. Formación de CdSe:



Como en el caso anterior, el paso determinante en la formación de CdSe es la descomposición de los complejos de cadmio con citrato de sodio y amoniac (paso 4), como se reporta en el trabajo de Kitaev y colaboradores [8] y en el trabajo de Kaintha y colaboradores [9]. La descomposición de los complejos de cadmio es función del pH y la temperatura. Al incrementar el pH hay un incremento de iones hidróxido, lo que produce un desplazamiento en el equilibrio a formar una mayor cantidad de complejos. El grupo de Kaintha mostró que en la síntesis de PbSe la velocidad de reacción disminuye con el aumento de pH, debido a la formación del complejo con citrato, resultando en una menor concentración de Pb²⁺ libres.

En el caso de CdSe, no hay trabajos con seguimiento de la cinética de la reacción o formación de CdSe en función del pH con amoniac como fuente de iones hidróxido, por lo que

aquí se propone una hipótesis del mecanismo de reacción en función del pH (ver figura 4-4). La formación del complejo con citrato se favorece a pH elevados, por lo que en el caso donde se usa KOH como fuente de iones hidróxido, se observa un decremento en el rendimiento proporcional al pH, ya que el equilibrio se desplaza hacia la formación del complejo a medida que aumenta el pH (reacción 3a). A diferencia del KOH, con amoníaco se forma un segundo complejo (reacción 3b).

Al comparar las reacciones de formación de CdS y CdSe con amoníaco, en el caso de CdS la especie determinante en la velocidad de reacción es el complejo de cadmio con tiourea $[Cd(OH)_2SC(NH_2)_2]$, mientras que en CdSe la especie determinante es el complejo con amoníaco $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. El complejo con amoníaco se descompone lentamente en el rango de 8-10, inversamente proporcional al pH, en el rango de 10-11 la velocidad de reacción disminuye rápidamente porque el complejo es estable en esta región, y a un pH mayor a 11 ya no hay complejo, lo que coincide con las regiones de estabilidad del complejo con amoníaco reportadas por P. C. Rieke y S. B. Bentjen [10]. Se confirma la inversión de la tendencia en el intervalo $11 < pH < 12$ en el trabajo de Sun Q. et al 2012 [11].

Cabe destacar que a diferencia de la síntesis de CdS con amoníaco, no hay influencia de la formación de $Cd(OH)_2$ en la velocidad de formación de CdSe. Una posible explicación es que este reacciona con amoníaco para formar el complejo $[Cd(OH)_2(NH_3)_2]$ y en la formación de dicho complejo el parámetro importante es la concentración de amoníaco exclusivamente según reportan Hodes [1] y Kale [12].

4.2.3 Formación de CdSe con HCl

En el caso de formación de CdSe en pH ácido, Hiramatsu y Osterloh [2] reportan que con valores de pH menores a 6.8 las fuerzas atractivas predominan (puentes de H y van der Waals, por lo que la velocidad de reacción aumenta y en su caso, no se forman estructuras núcleo coraza de Au/CdSe, porque las especies floculan por separado; lo que es congruente con la tendencia de pH ácido que se observa a pH 5 y 6. Es posible que la liberación de iones Se^{2-} sea tan rápida en presencia de H^+ que la formación de CdSe ocurre sin la formación de complejos de cadmio. El producto también es menos cristalino, como se observa en el difractograma de rayos-X de la muestra 1 en la figura 4-5, correspondiente a CdSe con HCl.

4.3 Efecto de la fuente de cadmio, acomplejante, temperatura y tiempo de reacción

A continuación se discutirán los efectos de la fuente de cadmio, acomplejante de cadmio, la temperatura y el tiempo de reacción en la formación de CdSe. La tabla 4-2 muestra las condiciones correspondientes de síntesis para el compuesto de CdSe con diferentes sales de cadmio y agentes acomplejantes.

Tabla 4-2. Parámetros de síntesis para el compuesto CdSe.

Reactivos	Función	Conc. [M]	Volumen (mL)
Cloruro de cadmio CdCl_2	Fuente de Cadmio	0.1	30
Nitrato de cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$			
Acetato de cadmio $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$			
Citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Agente acomplejante	1	19
Trietanolamina $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$		60% (v/v)	15
Hidróxido de amonio NH_4OH	Fuente de iones hidróxido	5	1 (pH=10)
Hidróxido de potasio KOH			
Selenosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{Se SO}_3$	Fuente de Selenio	0.1	30
Agua destilada H_2O	Disolvente		20

4.3.1 Efecto de la fuente de cadmio

El anión influye en el tamaño de partícula por afectar la velocidad de crecimiento. En cuanto a presencia de impurezas y tamaño de partícula, es mejor el cloruro de cadmio, pero las diferencias son muy pequeñas, como se observó en la comparación realizada con cloruro, nitrato y acetato de cadmio, aunque si se han reportado diferencias significativas con perclorato de cadmio, en síntesis de CdSe sin amoniaco. En la literatura están reportadas síntesis con acetato [13], cloruro[14], nitrato[15], sulfato[16] y perclorato [17] de cadmio como fuentes de iones cadmio. Dependiendo del tipo de anión en la fuente de cadmio, la solubilidad de la misma en agua será diferente, como se muestra a continuación: $\text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ siendo más soluble el anión cloruro. Por lo tanto, entre más soluble sea la sal de cadmio, será mayor la disponibilidad de iones cadmio para la síntesis del calcogenuro, lo que se analizará con tres fuentes de cadmio con y sin acomplejante en medio básico.

Grupo 1: Temperatura ambiente sin acomplejante

Los cambios de color en la síntesis de CdSe sugieren que es posible seguir la cinética de la reacción si se retarda la reacción lo suficiente, por lo que se realizó la síntesis a temperatura ambiente ($T=27^{\circ}\text{C}$) con tres fuentes de cadmio y se tomaron fotografías de los cambios de color, las cuales se muestran en la figura 4-12 en la síntesis directa de CdSe con CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ como fuentes de iones cadmio sin acomplejante.

Al inicio de la reacción se observa un color blanquecino, que corresponde a la formación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, a los 10 min de reacción las tres muestras comienzan a cambiar a un color amarillo, en el cual se ha identificado que ya se está formando CdSe, como lo reportan en el trabajo de Yochelis y colaboradores [3]. Las diferencias en el color de las muestras se hacen evidentes a partir de 1h de reacción, donde la muestra con CdCl_2 se ve de un tono más claro que las otras, este comportamiento se mantiene hasta que han transcurrido 8h de reacción, donde las tres muestras se ven del mismo color.

En la figura 4-13 se muestran los difractogramas de Rayos-X de tres muestras con las tres fuentes de cadmio sintetizadas a temperatura ambiente sin acomplejante con 16h de tiempo de reacción. Se observan picos poco definidos en las tres muestras, debido a la temperatura de reacción, pero las muestras presentan un arreglo hexagonal, con los planos cristalinos de (100), (002), (101), (110) y (103). El tamaño de cristal es muy similar, siendo el de mayor tamaño el de la muestra preparada con CdCl_2 de 8.5 nm, es en el caso que se observaba una cinética de reacción más lenta. En la tabla 4-3 muestran los rendimientos de los tres productos de CdSe.

Tabla 4-3. Rendimientos de las muestras del grupo 1, Fuente de Se: Na_2SeSO_3 0.1M, 30mL. Fuente de Cd: 0.1M, 30mL. 27°C , 16h.

No.	Fuente de cadmio	Rendimiento (mg)
1	Cloruro de cadmio	710
2	Nitrato de cadmio	587
3	Acetato de cadmio	860

Cloruro Nitrato Acetato

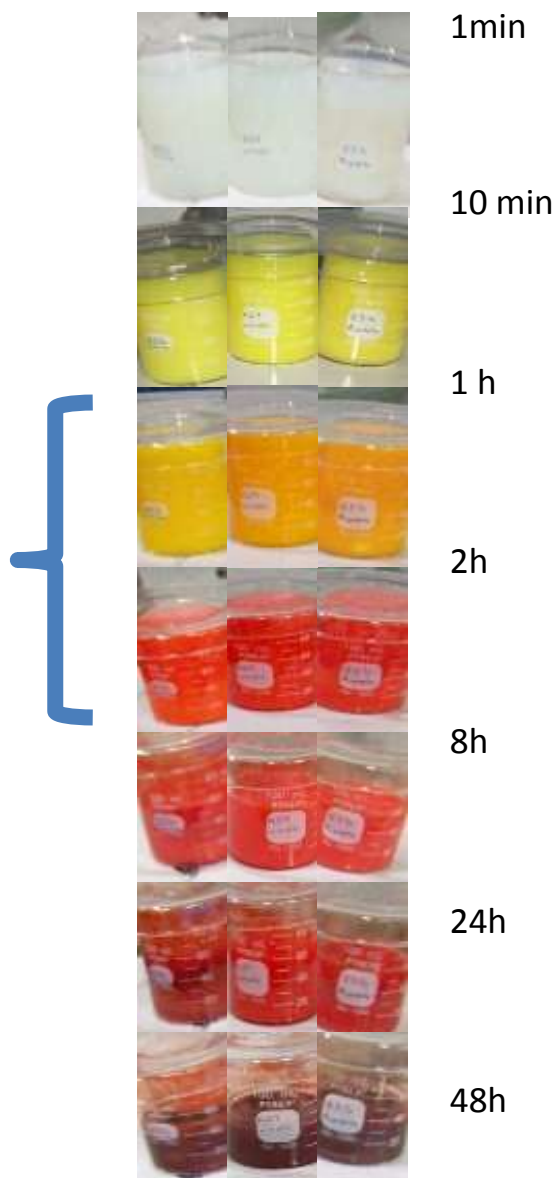


Figura 4-12. Comparación de la velocidad de reacción en la síntesis directa de CdSe con CdCl_2 y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ como fuentes de iones cadmio sin acomplejante a temperatura ambiente ($T=27^\circ\text{C}$).

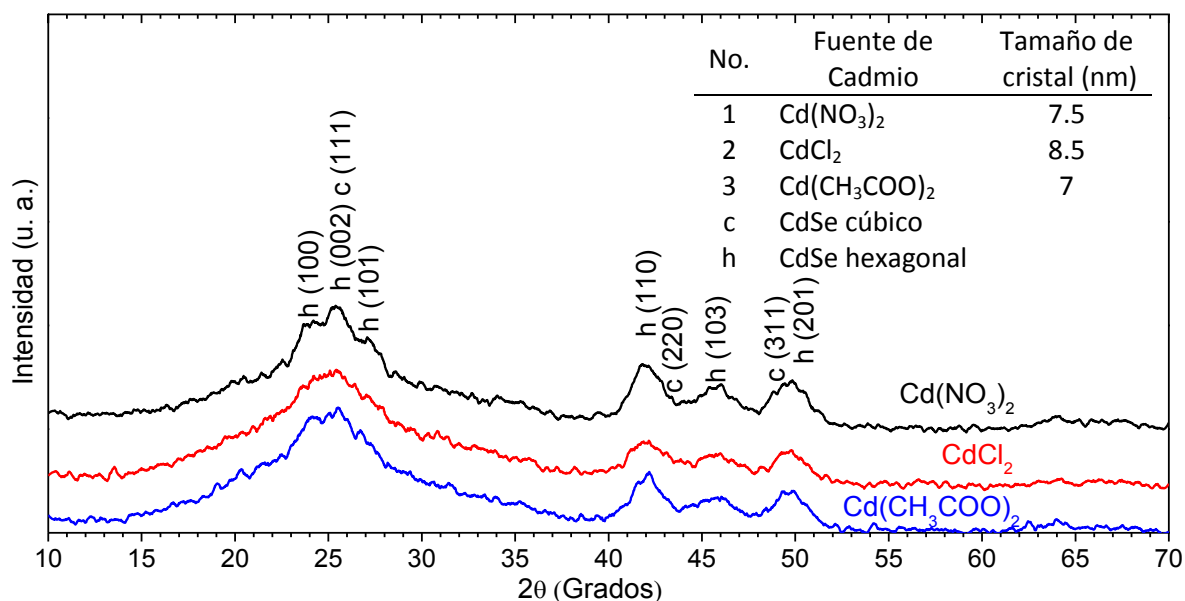


Figura 4-13. Comparación de los difractogramas de Rayos-X de los productos de CdSe sintetizados a 27°C por 16h sin acomplejante con CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ como fuentes de iones de cadmio.

4.3.2 Efecto del acomplejante

Grupo 2

El acomplejante tiene dos funciones, la primera es prevenir la precipitación de hidróxidos metálicos (en este caso, $\text{Cd}(\text{OH})_2$); y la segunda es controlar la disponibilidad de iones Cd^{2+} para formar CdSe, ya que actúa como donador de electrones para los cationes, lo que tiene el efecto de retardar la reacción [18,19]. El acomplejante influye en el tamaño de partícula y estructura cristalina al evitar la precipitación de producto en bulto. En la literatura se mencionan principalmente el citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y la trietanolamina $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ en la síntesis de CdSe (ver figura 4-14). El citrato de sodio tiene las características de aislar mejor a los iones cadmio, por lo que el tamaño de partícula obtenida será menor.



Figura 4-14. (a) Citrato de sodio y (b) trietanolamina (TEA) formando el complejo con cadmio. El cadmio se acompleja con cuatro moléculas de citrato de sodio y con dos moléculas de TEA.

Hay varios reportes en la literatura de la síntesis de CdSe con la trietanolamina (TEA) [20-23]. TEA tiene las características de que el grupo amina se une a los iones cadmio mientras que los grupos OH aumentan el carácter hidrofílico del complejo, lo que aumenta las interacciones polares con el disolvente y aumenta su solubilidad en agua. El citrato de sodio es un agente acomplejante débil, puede actuar como amortiguador de pH.

El uso de acomplejante en general produce partículas de menor tamaño, en especial el citrato de sodio fue el mejor; los productos de CdSe obtenidos fueron tan finos que no se tuvo que moler. Pero su efectividad en celdas solares se ve limitada por la presencia de aminas que obstruyen la conducción eléctrica. Es preferible un método libre de amoníaco, o un lavado más profundo. El citrato de sodio es un agente acomplejante débil en comparación con la trietanolamina y hay una mayor cantidad de trabajos reportados en comparación con la trietanolamina, pero no hay reportes en la literatura de una comparación de ambos agentes acomplejantes en la síntesis de CdSe o algún calcogenuro similar.

Kainthla y colaboradores reportan la síntesis de CdSe con citrato de sodio, NaOH, pH 9 y selenourea como fuente de selenio [9]. Lokhande y colaboradores reportan la preparación de CdSe con sulfato de cadmio sin amoníaco [24]. Sahraei y colaboradores sintetizaron CdSe con perclorato de cadmio ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sin amoníaco, obteniendo nanoagujas de CdSe wurzite [25]. Ingole y colaboradores reportan la síntesis de CdSe con acetato de cadmio en dimetilformamida/agua como medio para la reacción [26].

Comparación de la síntesis directa y la síntesis con acomplejante en medio básico

La figura 4-15 muestra difractogramas de Rayos-X de CdSe sintetizados con y sin acomplejante a 80°C con 4h de tiempo de reacción. Los picos de la síntesis sin acomplejantes son más intensos y muestran un arreglo cristalino hexagonal, con un tamaño de cristal mayor. En cambio, la síntesis con acomplejante muestra un patrón predominantemente cúbico, aunque aparece el pico del plano (100) de CdSe hexagonal ($2\theta = 24.2^\circ$). También se observa un mayor rendimiento en la síntesis sin acomplejante, como se muestra en la figura 4-16. Se confirma que la reacción es más rápida con citrato de sodio que con trietanolamina, ya que el citrato de sodio es un agente acomplejante que se une débilmente al cadmio. En la tabla 4-4 se muestran rendimientos y tamaño de cristales de CdSe obtenidos con ambos acomplejantes.

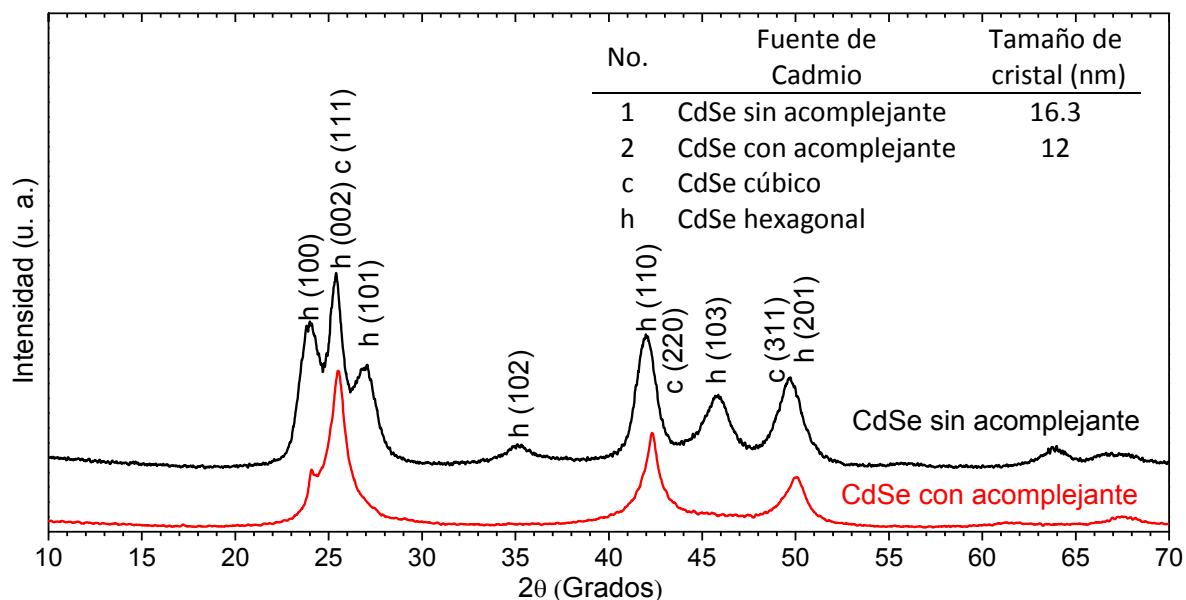


Figura 4-15. Comparación de los productos de CdSe sin acomplejante (o directa, R18) y con acomplejante (trietanolamina). Se sintetizaron con amoníaco como fuente de OH^- a 80°C, 4h.

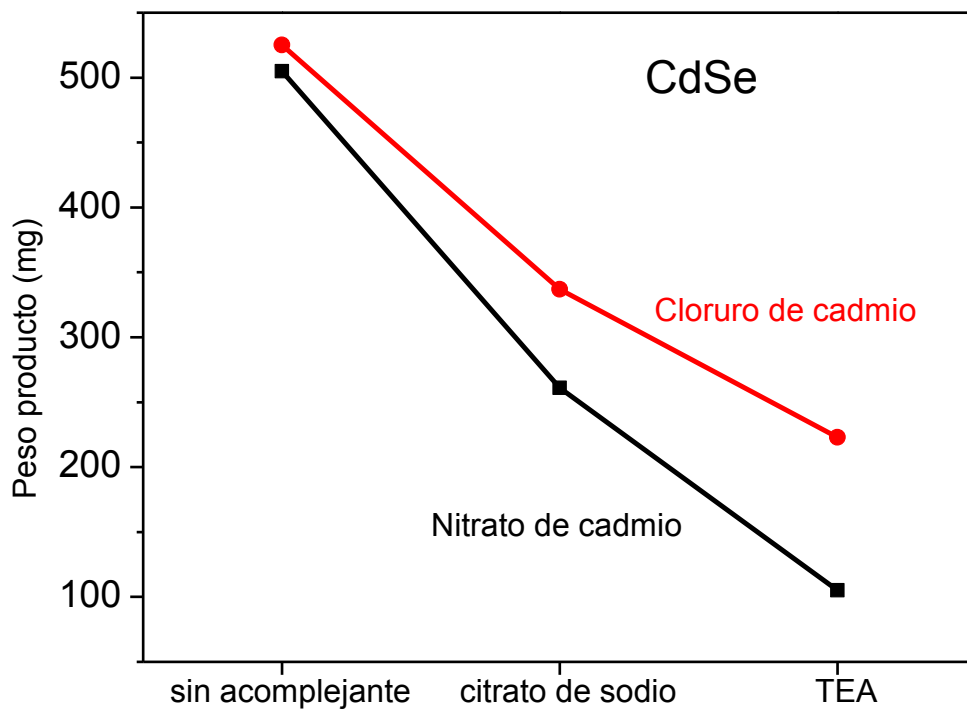


Figura 4-16. Comparación de rendimientos de CdSe sin acomplejante, con citrato de sodio y trietanolamina (TEA) a 50°C 16h con amoníaco. Se usaron dos sales de cadmio: nitrato y cloruro de cadmio.

Tabla 4-4. Efecto del acomplejante en el rendimiento y tamaño de cristal de los productos de CdSe.

Muestra	R44	R45	R49	R50
Fuente de Cd	CdCl ₂	CdCl ₂	Cd(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂
Fuente de Se	Na ₂ SeSO ₃	Na ₂ SeSO ₃	Na ₂ SeSO ₃	Na ₂ SeSO ₃
Acomplejante	Trietanolamina	Citrato de sodio	Trietanolamina	Citrato de sodio
Fuente de OH ⁻	Amoniaco	Amoniaco	Amoniaco	Amoniaco
Rendimiento	222.8 mg	337mg	105mg	261mg
Observaciones	Precipita, se ve café	Precipita, se ve café, no fue necesario moler	Se ve un precipitado blanco	Película muy gruesa en el matraz, no fue necesario moler
Tamaño de cristal (nm)	11	6.1	8	3

En la figura 4-17 se muestran los difractogramas de Rayos-X de las muestras de CdSe preparadas con dos acomplejantes y dos fuentes de cadmio a 50°C durante 16h. En las cuatro muestras se observan los planos cristalinos del arreglo cúbico (111), (220), (311), (400) y (311) correspondientes a CdSe PDF#19-0191 representados con *c*. Se observa también la aparición de

los planos cristalinos de sulfito de sodio Na_2SO_3 hexagonal (101), (002), (110), (012) y (202) (PDF#01-070-1909 representados con *s*), y los planos cristalinos de hidróxido de cadmio CdO hexagonal (100), (002), (101), (102) y (110) (PDF#01-076-8931 representados con *o*).

Se observa que las impurezas son independientes del acomplejante y que es la fuente de cadmio la que influye en la aparición de impurezas. Se ha reportado que los iones cloruro también promueven la estabilidad de los complejos de cadmio, lo que puede influir en una formación más eficiente de CdSe . Se decidió usar solo cloruro de cadmio como fuente de cadmio en los demás experimentos. Los planos de referencia de todos los compuestos se muestran en la tabla A-1 del apéndice A.

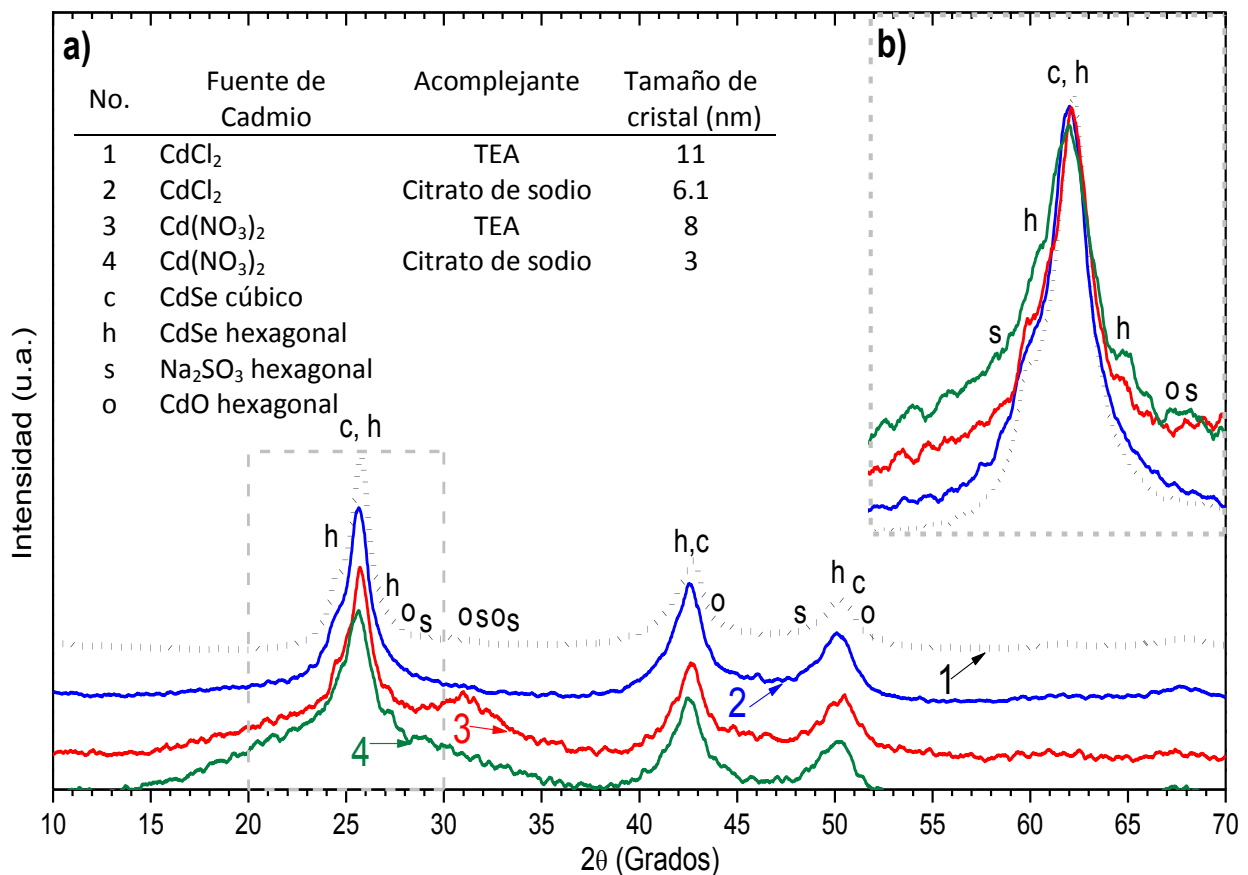


Figura 4-17. Difractogramas de Rayos-X de CdSe 50°C , 16h con CdCl_2 y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ como fuente de iones cadmio y citrato de sodio y TEA como acomplejante y amoníaco como fuente de iones hidróxido. Los planos de CdSe cúbico se representan con *c*, los de CdSe hexagonal con *h*, los de Na_2SO_3 hexagonal con *s* y los de CdO con *o*.

4.3.3 Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción

La temperatura y el tiempo son variables dependientes, una vez que se ha fijado una variable, la otra está definida para un tamaño de partícula determinado, aunque es necesario considerar que si hay reacciones secundarias que tienen otras cinéticas de reacción que se vean favorecidas por el incremento en la temperatura, se debe tomar en cuenta en el diseño experimental.

Aumentar la temperatura implica aumentar la velocidad de la reacción, el rendimiento, el tamaño de partícula y un crecimiento acelerado de cristales que puede causar una mayor densidad de defectos en los cristales crecidos. Aumentar el tiempo de reacción implica aumentar el rendimiento, el tamaño de partícula y dar tiempo a procesos de agregación (formación de aglomerados). La formación de CdSe (lenta) es una reacción que compite con la formación de Cd(OH)₂ (rápida) y si no se le da suficiente tiempo a la reacción, tendremos una mezcla con productos secundarios, además de un compuesto menos cristalino.

En CdSe se ejemplifica el efecto de la temperatura en la síntesis con acomplejante para 4h de reacción en la figura 4-18. El CdSe fue sintetizado con cloruro de cadmio CdCl₂, trietanolamina (TEA) y amoníaco. Presenta un arreglo principalmente cúbico. En la literatura se reportan síntesis de CdSe con temperaturas 60-80°C [24, 28-29]. A 60°C se observa un menor tamaño de cristal, pero el rendimiento es muy bajo (32mg). Es por ello que la temperatura de trabajo para síntesis de CdSe con acomplejante fue de 80°C.

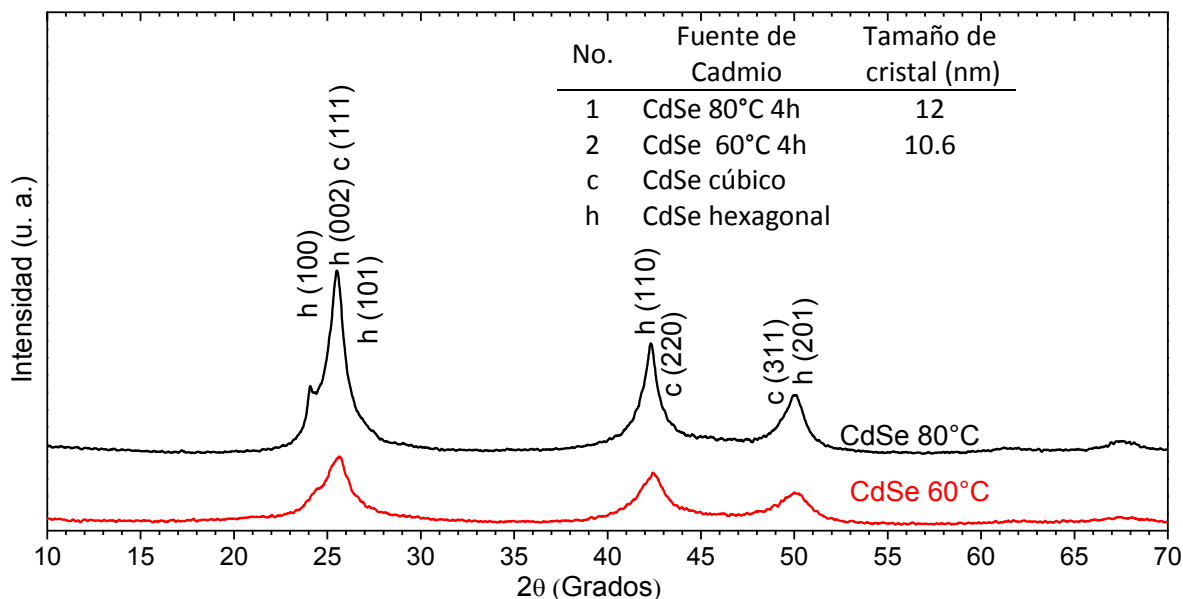


Figura 4-18. Difractogramas de CdSe 60°C y 80°C, 4h con trietanolamina (TEA) como acomplejante y amoníaco como fuente de iones hidróxido.

Grupos 3: Tiempo de reacción: Síntesis a 1, 2, 4, 8 y 16h; 50°C sin acomplejante

En la figura 4-19 se muestra la comparación de los rendimientos de CdSe sintetizado a 50°C, con 1, 2, 4, 8 y 16h de tiempo de reacción por síntesis directa con CdCl₂ y Cd(NO₃)₂ como fuentes de iones cadmio para analizar el efecto en el tiempo de reacción. Se observa un incremento en la formación de producto a medida que aumenta el tiempo de reacción y una mayor formación de producto con cloruro de cadmio, es decir la cinética de la reacción es más rápida, lo que es congruente con los difractogramas de las muestras, donde se observa la formación de productos secundarios con nitrato de cadmio.

El seguimiento en la formación de CdSe con cloruro de cadmio permite corroborar que la formación de CdSe no cambia de forma importante por arriba de las 4h de reacción. El punto que parece salir de la tendencia con Cd(NO₃)₂ a 1h puede estar relacionado con la pureza del producto; es posible que en ese lapso se ha formado una gran cantidad de Cd(OH)₂, lo que contribuye al rendimiento observado.

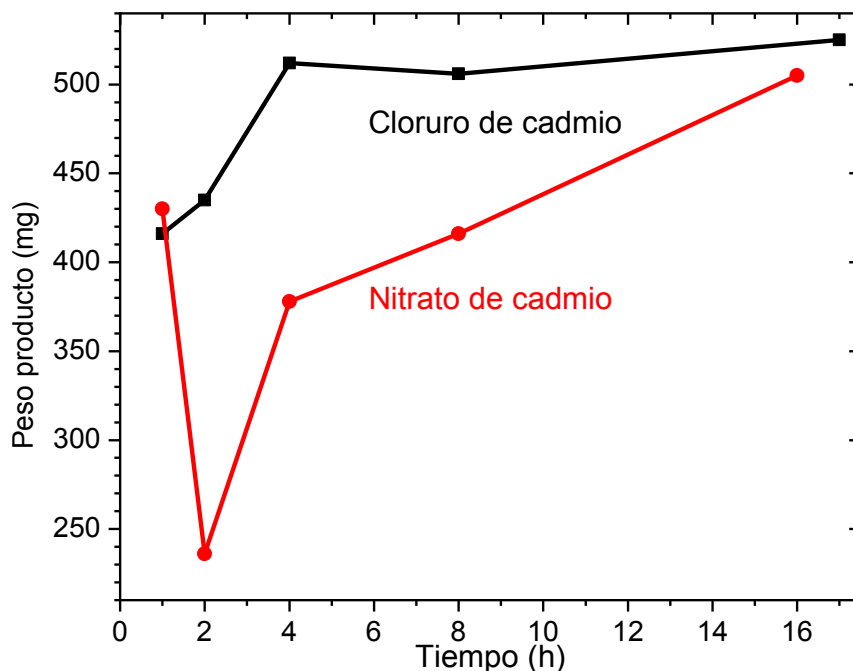


Figura 4-19. Comparación de rendimientos de CdSe a 50°C, con 1, 2, 4, 8 y 16h de tiempo de reacción por síntesis directa con CdCl₂ y Cd(NO₃)₂ como fuentes de iones cadmio.

En la figura 4-20 se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras de CdSe sintetizadas a 50 °C por 1h y 16h con cloruro y nitrato de cadmio. En ambos casos se observa un incremento en el tamaño de cristal por el aumento del tiempo de reacción: de 10.7 a 14.4nm para $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y de 10.2 a 13.8nm para CdCl_2 cuando el tiempo de reacción aumenta de 1 a 16 h. En las muestras de 1h se observa que las muestras no presentan planos definidos, esto se debe a la presencia de impurezas y a que las partículas aún están formándose, por lo que los cálculos dan un tamaño de cristal aún menor. Se observan los planos cristalinos principales del arreglo hexagonal de CdSe: (100), (002), (101), (102), (110) y (103).

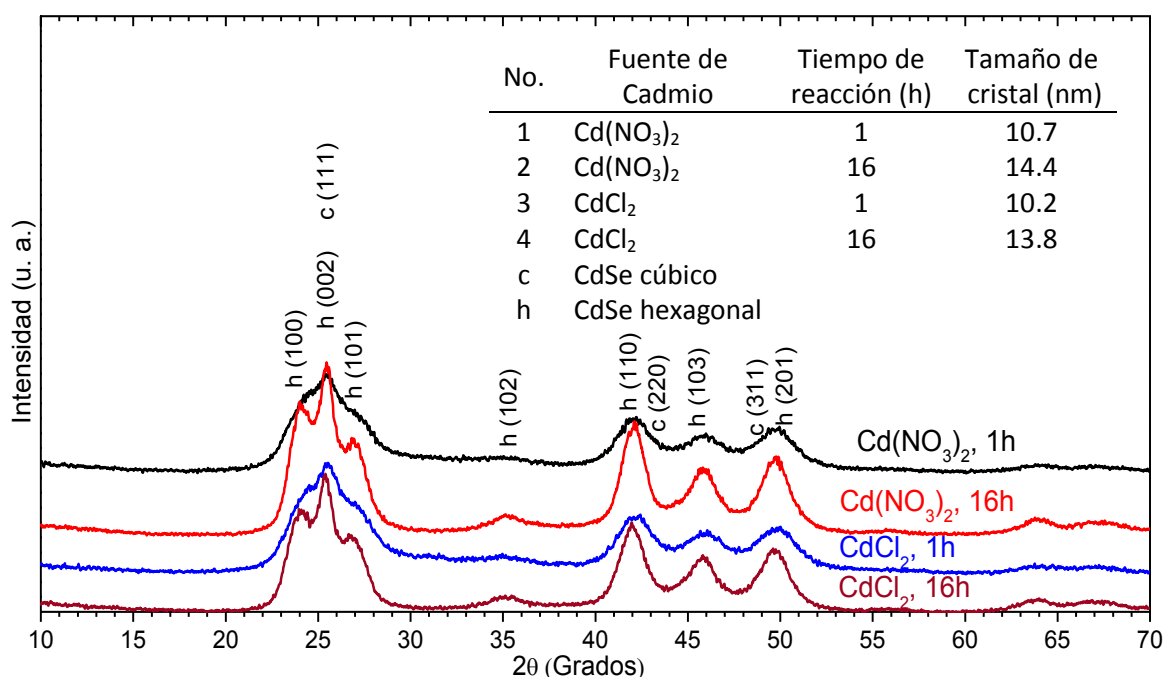


Figura 4-20. Comparación de CdSe sintetizado con CdCl_2 y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ como fuentes de iones cadmio sin acomplejante a 50°C por 1 y 16h de reacción.

En la figura 4-21 se muestra una comparación de CdSe de 80°C con 4 y 8h de reacción en la síntesis de CdSe con cloruro de cadmio (CdCl_2), citrato de sodio y amoníaco. Se observa que en las condiciones de 80°C con citrato de sodio, no hay una diferencia significativa en las propiedades de los productos de 4h y 8h, es decir, que la reacción ha concluido prácticamente al tiempo de 4h, en la muestra de 8h el aumento en el rendimiento es de solo el 8%.

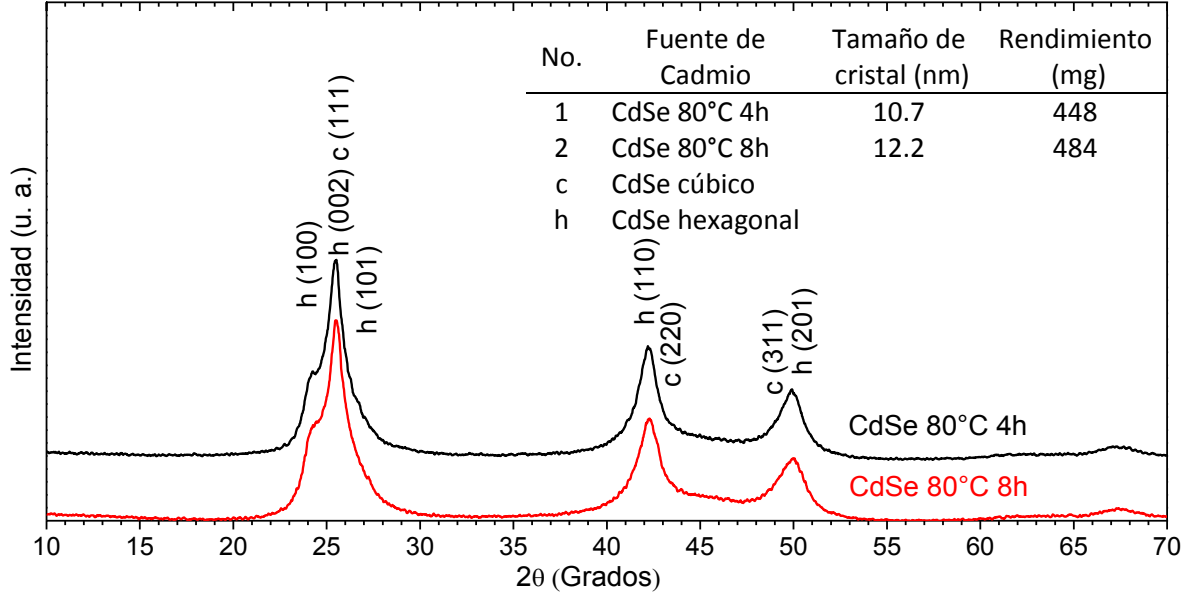


Figura 4-21. Comparación del tiempo de la síntesis de CdSe a 80°C: 4h vs. 8h. Solución de reacción: CdCl₂, citrato de sodio, selenosulfato de sodio y amoniaco.

4.3.4 Efecto de la proporción Cd:Se

Con el objetivo de controlar el tamaño de partícula se propuso variar la concentración relativa catión/anión. Ya que la fuente de selenio se descompone con gran facilidad, la síntesis de CdSe se reporta con una proporción de cadmio superior a la de selenio en varios trabajos (ver capítulo 1). Por otro lado, un exceso de cadmio implica la generación de más desechos tóxicos, por lo que se consideraron pequeñas variaciones en las proporciones Cd:Se = 1:1, 1.1:1 y 1.2:1 (en volumen de las soluciones de los precursores). En la tabla 4-5 se muestran los rendimientos de los productos de CdSe con diferentes proporciones de Cd:Se. Se observa que el ligero exceso del catión prácticamente no influye en el rendimiento del producto de CdSe.

Grupo 4: Proporción Cd:Se para CdSe 80°C con citrato de sodio y 60°C sin acomplejante

Tabla 4-5. Efecto de la proporción Cd:Se en el rendimiento del producto CdSe con tiempo de reacción de 4h y 8h.

Cd:Se	1:1 (30mL CdCl ₂ 30mL Na ₂ SeSO ₃)	1.1:1 (33mL CdCl ₂ 30mL Na ₂ SeSO ₃)	1.2:1 (36mL CdCl ₂ 30mL Na ₂ SeSO ₃)
t(h)	Rendimientos CdSe 80°C con citrato de sodio (mg)		
4	402	399	405
8	487		433
t(h)	Rendimientos CdSe 60°C sin acomplejante (mg)		
4	429		571
8	547		558

En la figura 4-22 se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras sintetizadas con citrato de sodio para ver el efecto de la proporción Cd:Se. En todos los casos se observa un arreglo predominantemente cúbico, aunque aparece el plano (100) del arreglo hexagonal. Las tres muestras tienen semejantes difractogramas, pero sí se observa un pequeño incremento en el tamaño de cristal de las muestras de 10.7 nm a 11.1 nm en la muestra de Cd:Se = 1.2:1.

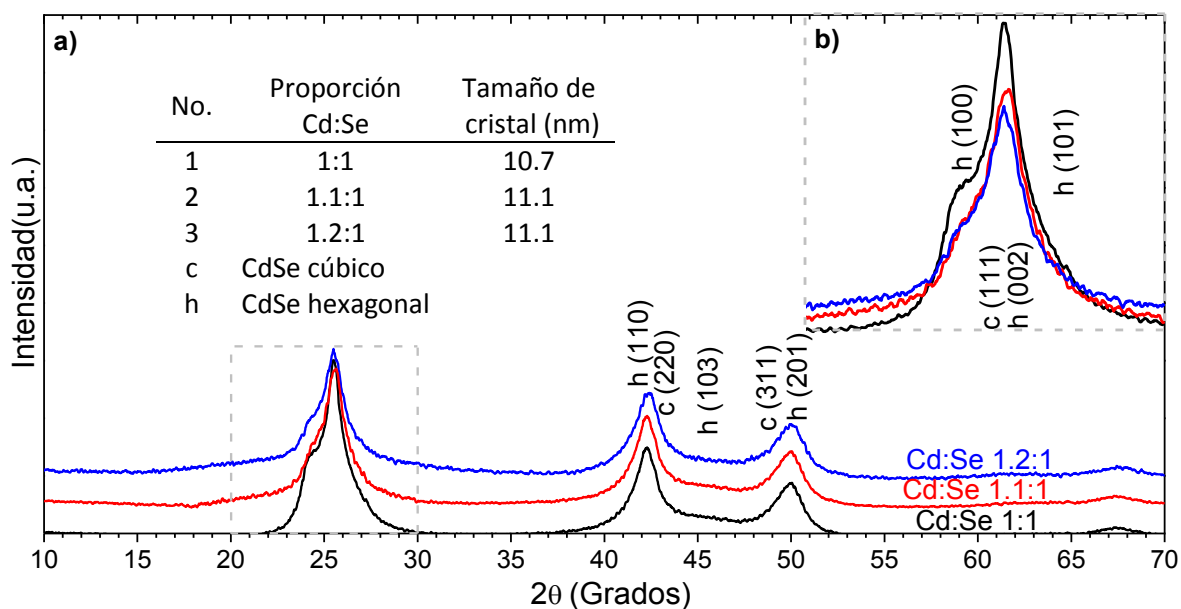


Figura 4-22. a) Efecto de la relación Cd:Se en la síntesis de CdSe 80°C 4h con CdCl₂, citrato de sodio y amoníaco (curvas desplazadas). b) Sobreposición de curvas en el intervalo 20° < 2θ < 30°.

En la figura 4-23 se muestran espectros de fotoluminiscencia del grupo de muestras de Cd:Se. Se observan dos picos en 447 y 528nm, que se intensifican con el aumento en la proporción de cadmio en las muestras, lo que indica que el incremento de iones cadmio en la superficie disminuye los defectos superficiales, aumentando la emisión de CdSe.

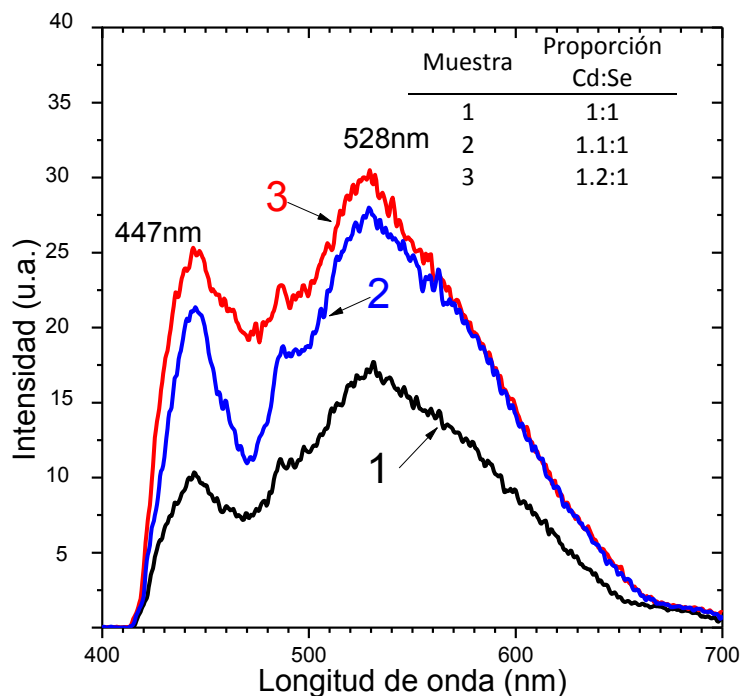


Figura 4-23. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de la relación Cd:Se en la síntesis de CdSe 80°C 4h con CdCl₂, citrato de sodio y amoníaco.

4.3.5 Efecto del método de lavado

Observando la presencia de impurezas en los productos de CdSe, se propuso eliminarlas por un riguroso proceso de lavado. Se hizo una comparación de 10 lavados con agua y metanol, también se comparó el número de lavados. Entre cada lavado las muestras fueron re-dispersadas mediante ultrasonido durante 15 min y posteriormente fueron centrifugadas y decantadas.

En la figura 4-24 se muestran los difractogramas de rayos-X de las muestras lavadas solamente con metanol para tres muestras de CdSe con diferentes fuentes de cadmio. Se observa que los lavados con metanol permiten que las impurezas de sulfato de sodio y óxido de cadmio cristalicen; se identifican los planos cristalinos de Na₂SO₃ hexagonal (101), (002), (110), (012) y (202) PDF#01-070-1909 (ver tabla A-1 del apéndice A), y los planos cristalinos de hidróxido de cadmio CdO hexagonal (100), (002), (101), (102) y (110) PDF#01-076-8931(ver tabla A-1 del

apéndice A). Se observa que las impurezas son independientes del precursor de cadmio y que el lavado con metanol no retira las impurezas, por lo que se descartó el método de lavado con metanol, y los productos fueron finalmente lavados con agua para poder eliminar las impurezas.

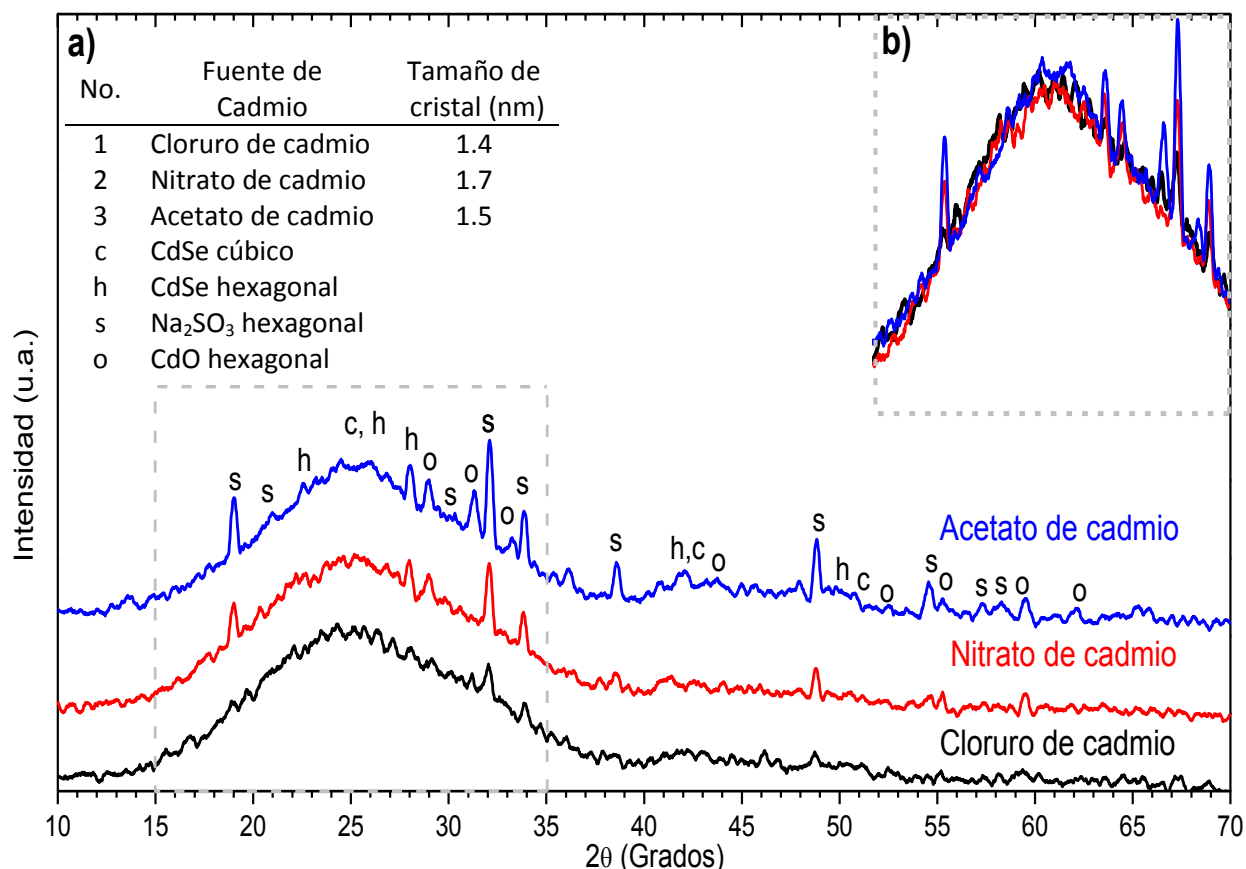


Figura 4-24. Lavados con sólo metanol de CdSe sintetizado a 50°C 4h con tres fuentes de cadmio: cloruro, nitrato y acetato de cadmio. a) Curvas desplazadas, b) Sobreposición de difractogramas en la zona de 15<2θ<35°.

Tabla 4-6. Efecto de los lavados en los rendimientos de CdSe.

CdSe 50°C 4h (sin acomplejante) y CdSe 80°C 4h (con citrato de sodio)	Producto recuperado (mg)
50°C solo fuentes sin lavar	108.5
50°C solo fuentes Agua	147.8
50°C solo fuentes Metanol	186.8
50°C solo fuentes Agua y metanol	97.7
80°C con citrato de sodio sin lavar	118.5
80°C con citrato de sodio Agua	90.6
80°C con citrato de sodio Metanol	118.3
80°C con citrato de sodio Agua y metanol	114.6

Una de las técnicas sencillas de observar las impurezas, sobre todo, las orgánicas, en los productos de síntesis es el FT-IR. A continuación se presentan los espectros de FT-IR de los productos de CdSe después de diferentes procesos de lavado.

Lavados con solo agua y alternados agua metanol

En la figura 4-25 se muestra el espectro de infrarrojo de las muestras de CdSe sintetizadas a 80° C. Se comparan las muestras sin lavar, lavadas con agua y metanol. Todas las muestras presentan tres bandas que son características del citrato de sodio [26, 30-31]: El estiramiento del enlace O-H a 3000 cm⁻¹ y el estiramiento asimétrico del enlace COO en 1550 y 1386 cm⁻¹. Adicionalmente se observa una banda a 3430 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento del enlace O-H del agua [32-33]. En las cuatro muestras se observa una banda a 850 cm⁻¹ que se atribuye a la interacción Cd-Se. [34]. La intensidad de las bandas disminuye de forma importante en las muestras con 8 y 10 lavados con agua, lo cual sugiere que el lavado con agua sí es una forma efectiva de eliminar las impurezas de citrato de sodio.

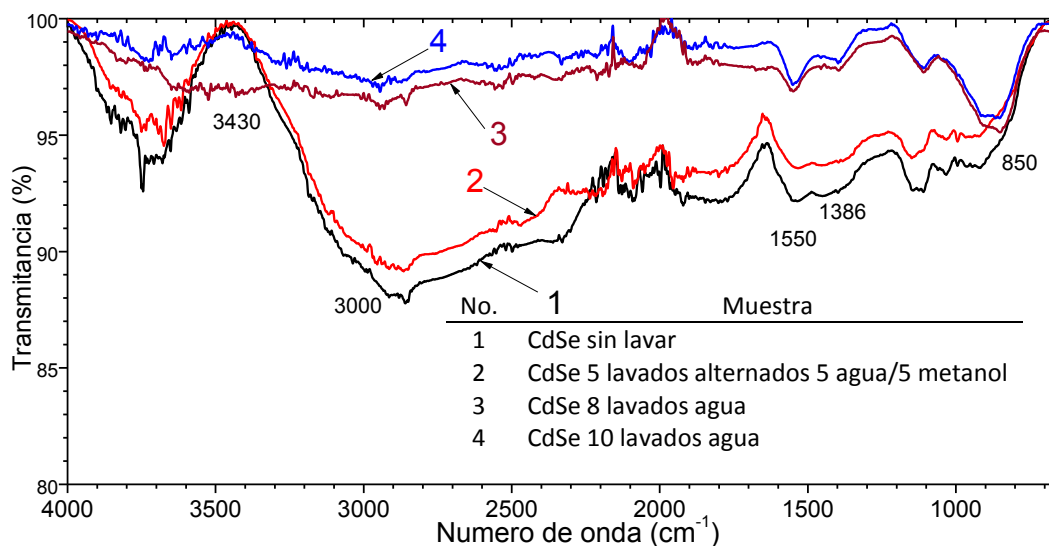


Figura 4-25. Espectro de FTIR de los lavados de CdSe 80°C, 4h con CdCl₂, citrato de sodio y amoniaco.

CdSe 10 lavados solo fuentes

En la figura 4-26 se tiene otro grupo de muestras lavadas con agua donde se puede observar que las intensidades de las bandas son consistentes con las muestras sintetizadas con citrato de sodio. Se observan las dos bandas correspondientes al enlace O-H del agua en 3425 y 1635 cm^{-1} y se observa un ensanchamiento en la banda a 905 cm^{-1} correspondiente al enlace Cd-Se.

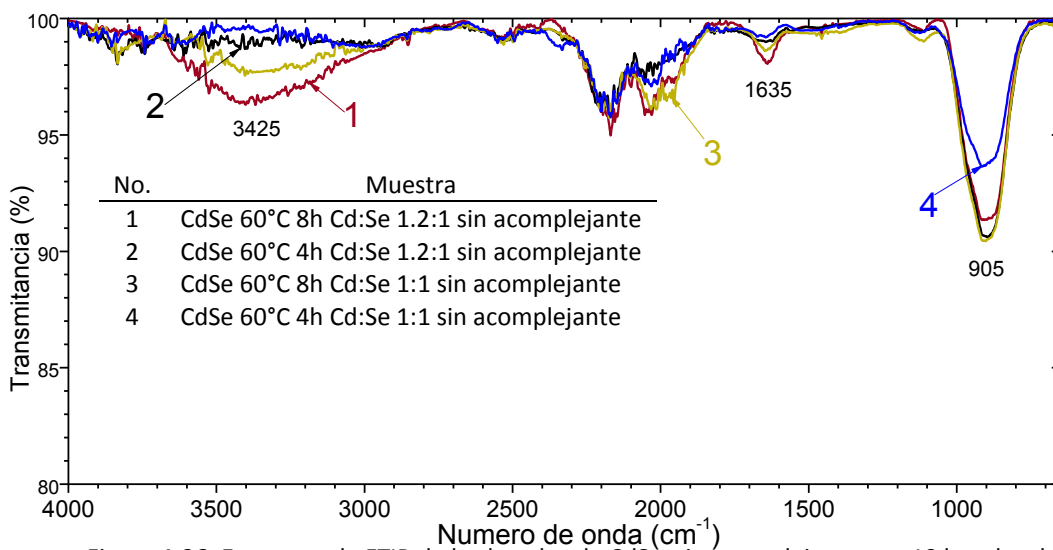


Figura 4-26. Espectros de FTIR de los lavados de CdSe sin acomplexante con 10 lavados de agua.

CdSe 10 lavados con citrato de sodio

En la figura 4-27 se comparan tres muestras de CdSe sintetizadas en 4 y 8 h, así como con una muestra de CdSe sintetizada con un exceso de Cd en proporción de Cd:Se de 1.2:1. Se observan las mismas bandas en todas las muestras lo que demuestra las variaciones experimentales en las síntesis no forman otros compuestos. Se observan las bandas a 3000, 1550 y 1386 cm^{-1} correspondientes al citrato de sodio, la banda a 3430 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H del agua y la banda a 850 cm^{-1} correspondiente a Cd-Se.

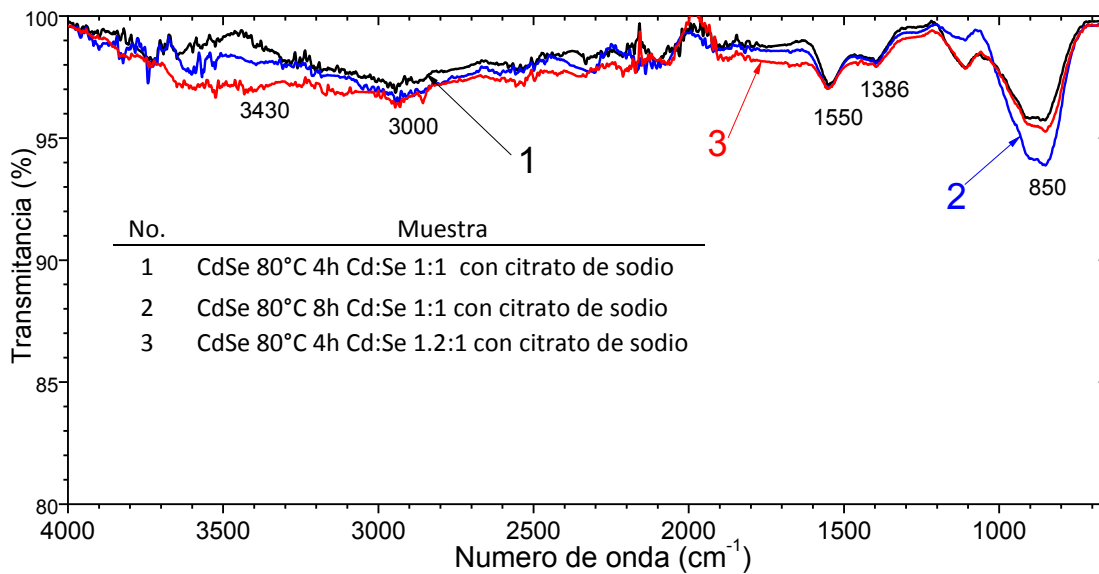


Figura 4-27. Espectros de FTIR de CdSe 80°C 4h con acomplejante con 10 lavados con agua.

CdSe 10 lavados sintetizado con TEA y citrato de sodio

En la figura 4-28 se muestran los espectros de CdSe sintetizados con dos agentes acomplejantes, el citrato de sodio y la trietanolamina. En el espectro de la muestra R44 se observan las bandas correspondientes al enlace C-H de la trietanolamina [35-37] en 2928, 1384 y 1100 cm^{-1} . También se observan las bandas del enlace O-H del agua 3430 y 1633 cm^{-1} . Los resultados sugieren que la TEA es más difícil de eliminar con el lavado de agua.

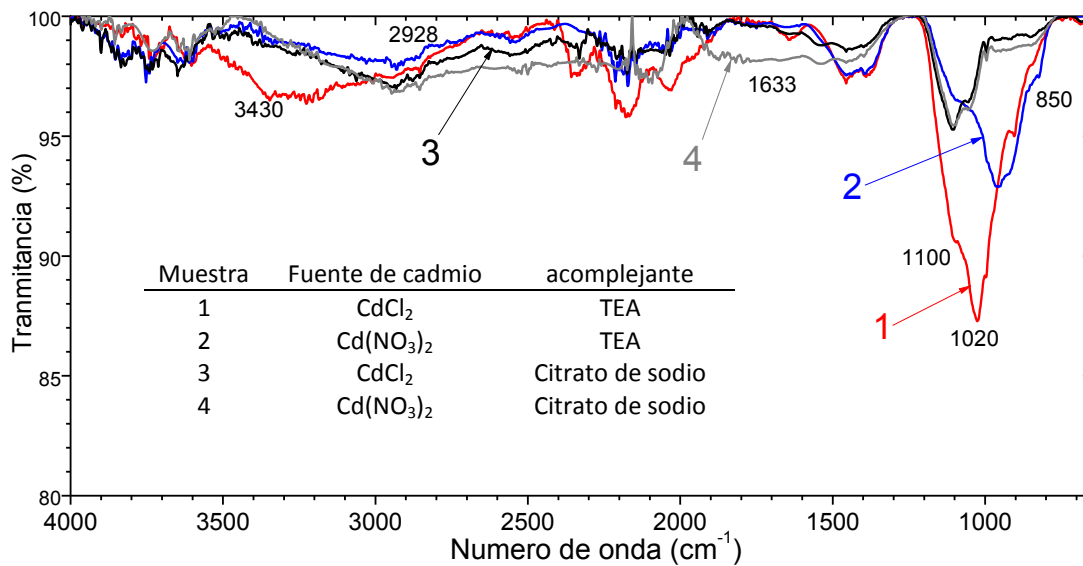


Figura 4-28. Espectros de FTIR de CdSe 50°C 16h sintetizado con TEA y citrato de sodio con 10 lavados de agua.

Se puede concluir que con el lavado de agua se puede eliminar las impurezas en los productos de CdSe sintetizado con citrato de sodio, independientemente de la fuente de cadmio, la proporción entre Cd y Se, así como temperatura y tiempo de reacción. El acomplejante TEA, sin embargo, es una sustancia que no es completamente eliminada después del lavado con agua.

Por último, el proceso de lavado de los productos de CdSe también puede influir en las propiedades ópticas de los mismos. En la figura 4-29 se muestran las curvas de $Tauc (ahv)^2$ con respecto a $h\nu$ (energía de la fotón), obtenidas a partir de la medición de reflectancia difusa (R) de los productos de CdSe lavados y sin lavar, sintetizados a 80°C por 4h sin acomplejante. Nótese que el coeficiente de absorción (α) en la expresión de Tauc está sustituido por la relación de Kubelka-Munk, $F(R) = (1 - R)^2/(2R) = k/s$, en donde k es el coeficiente de absorción y s es el coeficiente de dispersión [38]. Se observa en la figura 4-28 que las brecha de energía tiene el mismo valor independientemente del lavado, 1.7eV aproximadamente. Sin embargo, se observa un incremento en la absorbancia de la muestra lavada, que puede ser efecto de la eliminación de impurezas en la superficie de CdSe, permitiendo que aumente la absorción de la luz.

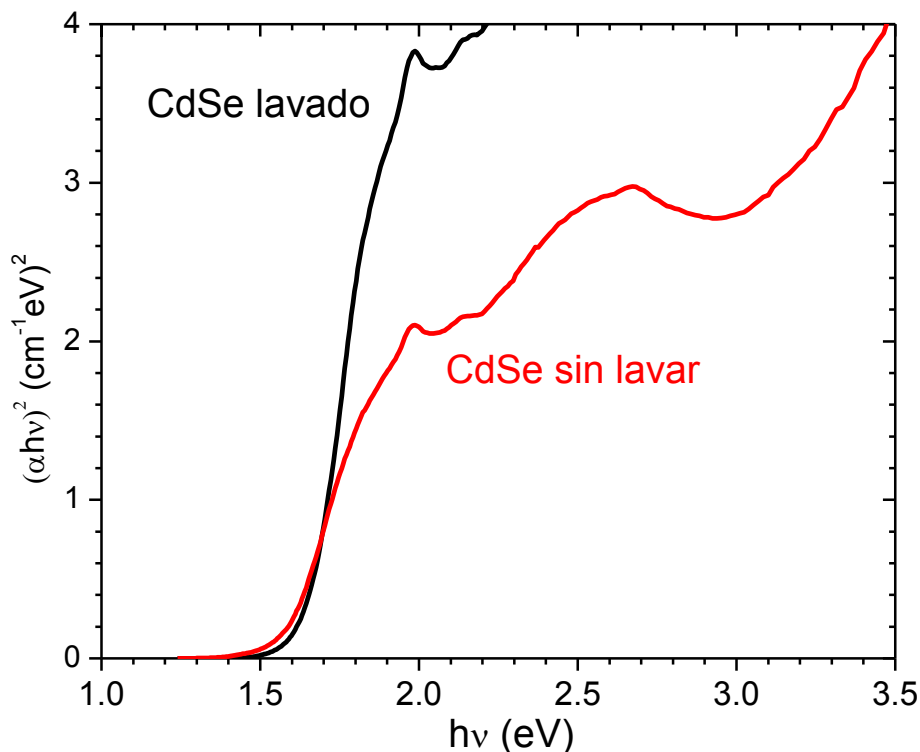


Figura 4-29. Curvas de Tauc obtenidas a partir de las de reflectancia difusa (R) de CdSe con 10 lavados de agua y sin lavar de CdSe, sintetizados a 80°C por 4h sin acomplejante.

En la figura 4-30 se muestran los espectros de emisión de fotoluminiscencia de las muestras entre cada lavado. Se observa que la intensidad de la emisión aumenta considerablemente desde el lavado 5 con respecto al de la mezcla reactiva. La primera señal a 450 nm corresponde a la interacción de CdSe con el agua, la cual se ve más intensa en la curva correspondiente a la mezcla de reacción después de 4h de síntesis antes del lavado. Después de lavar, la señal a 500 nm correspondiente a nanopartículas de CdSe es más intensa, lo que indica que los lavados retiran impurezas que apagan la fotoluminiscencia de las muestras. Para el efecto de comparación, se realizó el mismo procedimiento de lavado con una muestra de CdS, cuyo espectro de fotoluminiscencia se muestra en la figura 4-31.

Se observa el mismo comportamiento que el de CdSe: la intensidad de la emisión se incrementa con los lavados, en este caso se hicieron hasta 15 lavados, pero se muestran espectros similares desde el lavado 9. Se puede concluir que el aumento en la intensidad de fotoluminiscencia se debería a la eliminación de las impurezas en la superficie de los productos de CdSe (o CdS).

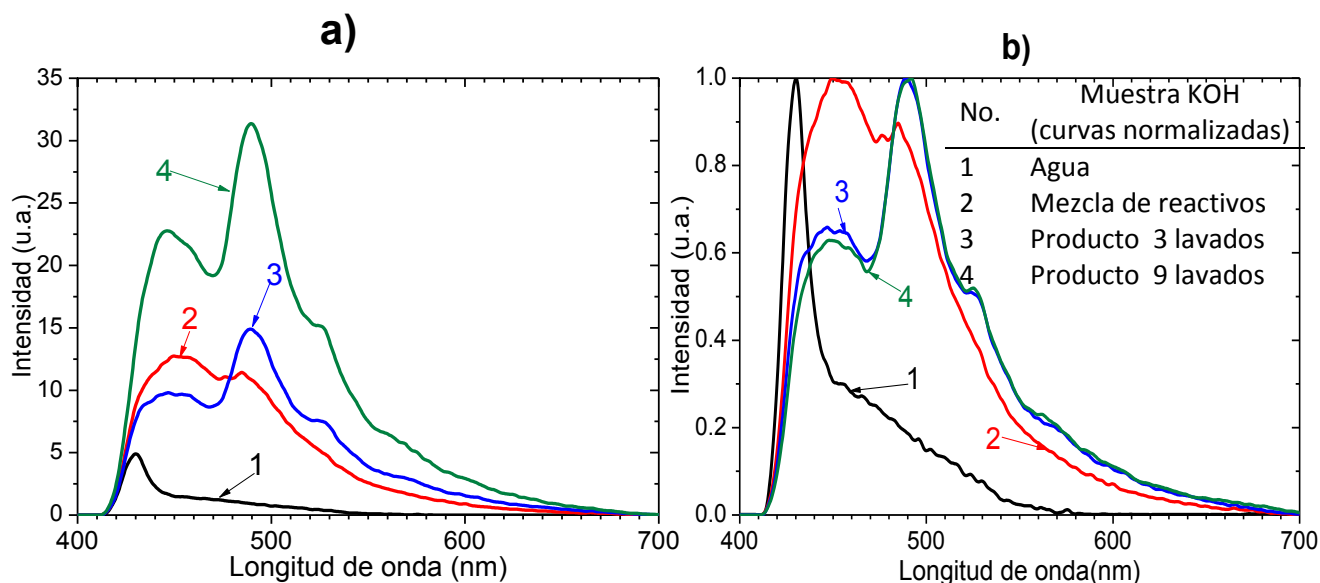


Figura 4-30. (a) Espectros de fotoluminiscencia de productos de CdSe sintetizados a 80°C por 4h con KOH como fuente de iones hidróxido. (b) Curvas normalizadas de las de (a).

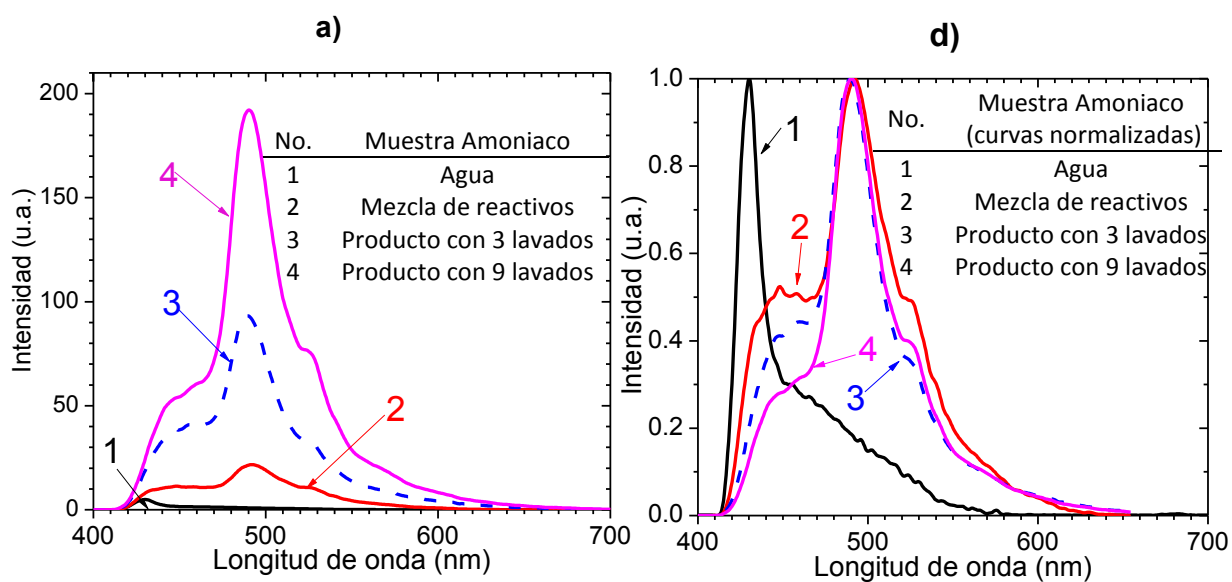


Figura 4-31. (a) Espectros de fotoluminiscencia de CdS sintetizados a 60°C por 2h con amoniaco como fuente de iones hidróxido. (b) Las curvas normalizadas de las de (a).

4.4 Referencias

1. Hodes G. (2002). *Chemical solution deposition of semiconductor films*, CRC press.
2. Hiramatsu H. y Osterloh F. E. (2003). "pH-Controlled Assembly and Disassembly of Electrostatically Linked CdSe-SiO₂ and Au-SiO₂ Nanoparticle Clusters", *Langmuir* 19, 7003-7011.
3. Yochelis S. y Gary Hodes. (2004). "Nanocrystalline CdSe formation by direct reaction between Cd ions and selenosulfate solution", *Chemistry of Materials* 16, 2740-2744.
4. Chu V. H., Nghiem T. H. L., Le T. H., Vu D. L., Tran H. N. y Vu T. K. L. (2012). "Synthesis and optical properties of water soluble CdSe/CdS quantum dots for biological applications", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 3, 025017-025024.
5. Bawendi M. G., Carroll P. J., Wilson W. L. y Brus L. E. (1992). "Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states", *The Journal of Chemical Physics* 96, 946-954.
6. Yang Q., Tang K., Wang C., Zhang C. y Qian Y. (2002). "Wet synthesis and characterization of MSe (M= Cd, Hg) nanocrystallites at room temperature", *Journal of Materials Research* 17, 1147-1152.

7. Gorer S. y Hodes G. (1994). "Quantum size effects in the study of chemical solution deposition mechanisms of semiconductor films", *The Journal of Physical Chemistry* 98, 5338-5346.
8. Lundin A. B. y Kitaev G. A., (1965). "Solution growth of CdSe films", *Inorganic Materials* 1, 1905 - 1912.
9. Kainthla R. C., Pandya D.K. y Chopra K. L. (1980). "Solution Growth of CdSe and PbSe Films", *Journal of Electrochemistry Society* 127, 277- 283.
10. Rieke P. C. y Bentjen. S. B. (1993). "Deposition of cadmium sulfide films by decomposition of thiourea in basic solutions", *Chemistry of Materials* 5, 43-53.
11. Sun Q., Fu S., Dong T., Liu S., Huang C. (2012). "Aqueous synthesis and characterization of TGA-capped CdSe quantum dots at freezing temperature", *Molecules* 17, 8430-8438.
12. Kale R. B. y Lokhande C.D. (2005). "Band gap shift, structural characterization and phase transformation of CdSe thin films from nanocrystalline cubic to nanorod hexagonal on air annealing", *Semiconductor Science and Technology* 20, 1-9.
13. Marc J. L., Gramer W., Pradel A., Ribes M., Richard T., Allegre J., y Lefebvre P. (1994). "Preparation of π -vi Semiconductor Nanocrystallites in a Glass Matrix Using Chalcogenizing Agent: Application to CdSe" en: *MRS Proceedings* 346, 901-907, Cambridge University Press.
14. Yamamoto O., Sasamoto T. e Inagaki M. (1998). "Preparation of crystalline CdSe particles by chemical bath deposition", *Journal of Materials Research* 13, 3394-3398.
15. Nair M. T. S., Nair P. K., Zingaro R. A. y Meyers E. A.. (1993) "Enhancement of photosensitivity in chemically deposited CdSe thin films by air annealing", *Journal of Applied Physics* 74, 1879-1884.
16. Kazacos M. S. y Miller B. (1980). "Electrodeposition of CdSe films from selenosulfite solution", *Journal of The Electrochemical Society* 127, 2378-2381.
17. Tian Y., Newton T., Kotov N. A., Guldi D. M. y Fendler J. H. (1996). "Coupled composite CdS-CdSe and core-shell types of (CdS) CdSe and (CdSe) CdS nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry* 100, 8927-8939.
18. Lincot D. y Hodes G. (2006). "Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-metallic Films: Proceedings of the International Symposium", *The Electrochemical Society*, 1-8.
19. Khallaf H., Chai G., Lupan O., Heinrich H, Park S., Schulte A. y Chow L. (2009). "Investigation of chemical bath deposition of ZnO thin films using six different complexing agents", *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, 135304.

20. Mondal A., Chaudhuri T. K. y Pramanik P. (1983). "Deposition of cadmium chalcogenide thin films by a solution growth technique using triethanolamine as a complexing agent", *Solar Energy Materials* 7, 431-438.
21. Dlamini N. N., Rajasekhar-Pullabhotla V. S. R. y Revaprasadu N. (2011). "Synthesis of triethanolamine (TEA) capped CdSe nanoparticles", *Materials Letters* 65, 1283-1286.
22. Deshpande M. P., Garg N., Bhatt S.B., Soni B. y Chaki S. H. (2013). "Study on CdSe Nanoparticles Synthesized by Chemical Method", *Advanced Materials Research* 665, 267-282.
23. Shang Z. B., Wang Y. y Jin W. J. (2009). "Triethanolamine-capped CdSe quantum dots as fluorescent sensors for reciprocal recognition of mercury (II) and iodide in aqueous solution", *Talanta* 78, 364-369.
24. Lokhande C. D., Lee E. H., Jung K. D. y Joo O. S. (2005). "Ammonia-free chemical bath method for deposition of microcrystalline cadmium selenide films." *Materials chemistry and physics* 91, 200-204.
25. Sahraei R., Nosrati M., Daneshfar A., Abbasi S. y Majles M. H. A. (2012). "Facile "green" synthesis and characterization of CdSe nanoneedles: An alternative to organometallic synthetic routes", *Materials Letters* 68, 153-156.
26. Ingole P. P., Abhyankar R. M., Prasad B. L. V. y Haram S. K. (2010). "Citrate-capped quantum dots of CdSe for the selective photometric detection of silver ions in aqueous solutions", *Materials Science and Engineering: B* 168, 60-65.
27. Rawiwan L., Palaniappan K., Smith N. A., Dickerson R. M., Werder D. J., Baldwin J. K. y Hollingsworth J. A. (2013). "Flow-based solution-liquid-solid nanowire synthesis", *Nature Nanotechnology* 8, 660-666.
28. Esparza-Ponce H. E., Hernández-Borja J., Reyes-Rojas A., Cervantes-Sánchez M., Vorobiev Y. V., Ramirez-Bon R., Pérez-Robles J. F. y González-Hernández J. (2009). "Growth technology, X-ray and optical properties of CdSe thin films", *Materials Chemistry and Physics* 113, 824-828).
29. Singh A. K., Deo S. R., Thool G. S., Singh R. S., Katre Y. R. y Gupta A. (2011). "Synthesis and Characterization of Chemically Deposited Nanocrystalline CdSe Thin Film", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 41, 1346-1350.
30. Bilensoy E., Dogan L., Sen M. y Hincal A. (2007). "Complexation behavior of antiestrogen drug tamoxifen citrate with natural and modified β -cyclodextrins", *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 57, 651-655.
31. Mehta C., Abass J., Saini G. y Tripathi S. (2007). "Effect of deposition parameters on the optical and electrical properties of nanocrystalline CdSe", *Chalcogenide Letters* 11, 133-138.

32. Kwar S. S. Pawar y B. H. (2009). "Synthesis and characterization of CdS n-type of semiconductor thin films having nanometer grain size", *Chalcogenide Letters* 6, 219-225.
33. Madhurambal G., Mojumdar S. C., Hariharan S. y Ramasamy P. (2004). "TG, DTA, FTIR and Raman spectral analysis of Zn/Mgb ammonium sulfate mixed crystals", *Journal of thermal analysis and calorimetry* 78, 125-133.
34. Muthukumar S. y Muthusamy M. (2012). "Structural, optical, FTIR and photoluminescence studies of CdS_{1-x}Se_x thin films by chemical bath deposition method", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 23, 1647-1656.
35. Tang H., Yan M., Zhang H., Xia M. y Yang D. (2005). "Preparation and characterization of water-soluble CdS nanocrystals by surface modification of ethylene diamine", *Materials Letters* 59, 1024-1027.
36. Naskar M. K., Patra A. y Chatterjee M. (2006). "Understanding the role of surfactants on the preparation of ZnS nanocrystals", *Journal of colloid and interface science* 297, 271-275.
37. Navaneethan, M., Nisha K. D., Ponnusamy S. y Muthamizhchelvan C. (2009). "Optical and surface morphological properties of triethylamine passivated lead sulphide nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics* 117, 443-447.
38. Martínez-Alonso C., Cortina-Marrero, H. J., Coria-Monroy, C. S., Arenas M. C., Nicho M. E. y Hu H. (2014). "Solution synthesized CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, DOI 10.1007/s10854-014-2072-2.

Capítulo 5: Síntesis de Núcleo-Corazas CdSe/CdS y CdS/CdSe

En los capítulos 3 y 4 se observaron que tanto CdS como CdSe se pueden formar en el medio básico usando tiourea y selenosulfato de sodio como fuentes de azufre y selenio, respectivamente. La cinética de reacción, sin embargo, es distinta: 1. La cinética de formación de CdS es más rápida que la de CdSe a la misma temperatura, por lo que se escoge precipitar el CdS a 60 °C y el CdSe a 80 °C. 2. En medio básico, la rapidez de reacción de CdS crece con el pH de la solución, mientras que la de CdSe decrece con el mismo parámetro. Utilizando estas diferencias, se proponen las siguientes estrategias para formar en un solo paso los compuestos núcleo-coraza:

1. CdSe/CdS: el núcleo CdSe se forma en una solución de sal de cadmio, citrato de sodio, selenosulfato de sodio, con un pH de 10 o 11, a 80 °C por 2h o 4h. Después se baja la temperatura de la solución a 60 °C para reducir la cinética de reacción de CdSe, de manera que la formación de CdSe será casi nula. Se añade la solución de tiourea para formar la coraza de CdS sobre el núcleo CdSe.
2. CdS/CdSe: el núcleo CdS se forma en una solución de sal de cadmio, citrato de sodio, tiourea con un pH de 10 o 11, a 60 °C por 2h. Se ajusta el valor de pH de la solución entre 8.5 y 9.5 para reducir la cinética de reacción de CdS. Luego se aumenta la temperatura de solución a 80 °C y se añade la solución de selenosulfato de sodio para la formación de la coraza de CdSe sobre núcleo de CdS.

5.1 Compuestos de CdSe/CdS

En la tabla 5-1 se enlistan las condiciones de síntesis de los compuestos núcleo-coraza de CdSe/CdS, usando las dos fuentes de iones hidróxido: el amoníaco y KOH. Como comparación también se enlistan los compuestos simples de CdSe y CdS sintetizados bajo condiciones similares. Los compuestos de CdSe, incluyendo los núcleos CdSe, fueron preparados conforme a la tabla 4-1. Los compuestos de CdS, conforme a la tabla 3-1. Para formar la coraza de CdS sobre el núcleo de CdSe, se añadieron 2 mL de la solución de tiourea 1M a la solución de CdSe. Se propuso las condiciones de pH para la síntesis de núcleo-coraza tomando en cuenta los rendimientos de las figuras 3-1 y 4-4 a distintos valores de pH. Por ejemplo, con KOH como fuente de iones hidróxido, se eligió un pH 8.5 para sintetizar CdSe con una buena cinética de reacción. Posteriormente reduce la temperatura de reacción de 80 °C a 60 °C y aumenta el valor pH de 8.5 a 9.5, con el objetivo de reducir la reacción de CdSe y propiciar las condiciones para la formación de CdS.

De esta manera al agregar la fuente de azufre, se forma CdS y deja de producirse más CdSe. La cinética de formación de CdS a pH9.5 no es tan rápida, por lo que tendría un crecimiento de una coraza de CdS más ordenada sobre el núcleo de CdSe. También se consideró aumentar el tiempo de formación del núcleo CdSe a 4h y así asegurar que se termina la fuente de selenio antes de comenzar la formación de la coraza de CdS. En el caso del amoniaco, la reacción completa se llevó a cabo en el rango de pH de 10.5. Se eligió un valor de pH de 10.5 para la síntesis de CdSe ya que a éste valor de pH se obtiene un rendimiento similar al de la síntesis de KOH con pH de 8.5. Se conservó el mismo valor de pH al agregar la fuente de azufre ya que es muy favorable para la formación de CdS.

Tabla 5-1. Condiciones de síntesis para CdSe, CdS y CdSe/CdS sintetizadas con CdCl₂, Na₂SeSO₃, tiourea y citrato de sodio.

Muestra: Núcleo(tiempo)/ coraza(tiempo)	Rendimiento (mg)	Tamaño de cristal (nm)	fuentes de OH-	pH	Razón Atómica por EDS
A: R112 CdSe (4h)	503	11.3	Amoniaco	10	Cd: Se = 1.2 :1
B: R114 CdSe (4h)	218	11.3	KOH	10	Cd: Se = 1.2: 1
C: R125 CdS (2h)	290	12.5	Amoniaco	10	Cd: S = 1.2: 1
D: R124 CdS (2h)	290	13.7	KOH	10	Cd: S = 1.1: 1
E: R121 (No.2) CdSe(4h)/CdS (1h)	552	11.9	Amoniaco	10.5/10.5	Cd: Se: S = 1.0: 1: 0.1
F: R120 (No.1) CdSe(4h)/CdS (1h)	531	13.3	KOH	8.5/9.5	Cd: Se: S = 1.2: 1: 0.1

La figura 5-1 muestra los difractogramas de rayos-X de los compuestos núcleo-coraza CdSe/CdS usando las dos fuentes de iones hidróxido: el amoniaco y KOH. Lo primero que se observa de estas curvas es el hecho de que se parecen a los difractogramas de CdSe con las dos fuentes de iones hidróxido, como se había comentado en el capítulo 4 (ver las figuras 4-5). Esto induce la hipótesis de que la capa de CdS sea lo suficientemente delgada para no ser detectada por difracción de rayos-X, o bien no existe CdS en el producto. Al comparar CdSe/CdS sintetizado con KOH (R120) y amoniaco (R121) vemos que la diferencia en los espectrogramas de los compuestos núcleo/coraza es la contribución del plano (103) de CdS hexagonal: en el caso de KOH aparece el pico en el ángulo 2θ alrededor de 46°, y en el caso del amoniaco, es casi nulo. En el rango de 22 a 30° se observa que los tres picos principales de la fase hexagonal de CdSe se presentan en las dos muestras, aunque con intensidades relativas distintas.

Para analizar con mayor detalle de estos picos de difracción, se realizó la deconvolución de estos dos difractogramas, y se les comparó con aquellos de CdSe y CdS (ver la figura 5-2). Los detalles de la deconvolución se muestran en la tabla A-3 del apéndice A. Se puede concluir que

efectivamente los difractogramas de los productos de CdSe/CdS solo reflejan la fase cristalina de CdSe; la fase cristalina de CdS no fue observada en aquellos compuestos núcleo-coraza.

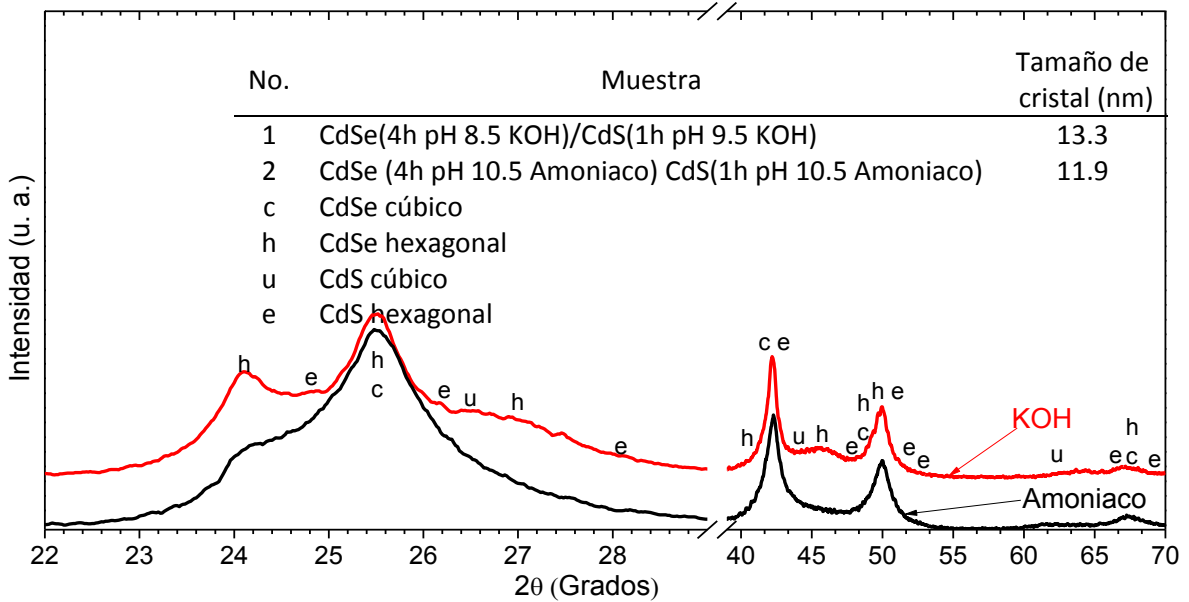


Figura 5-1. Difractogramas de Rayos-X de productos de CdSe/CdS sintetizados con KOH y amoniaco.

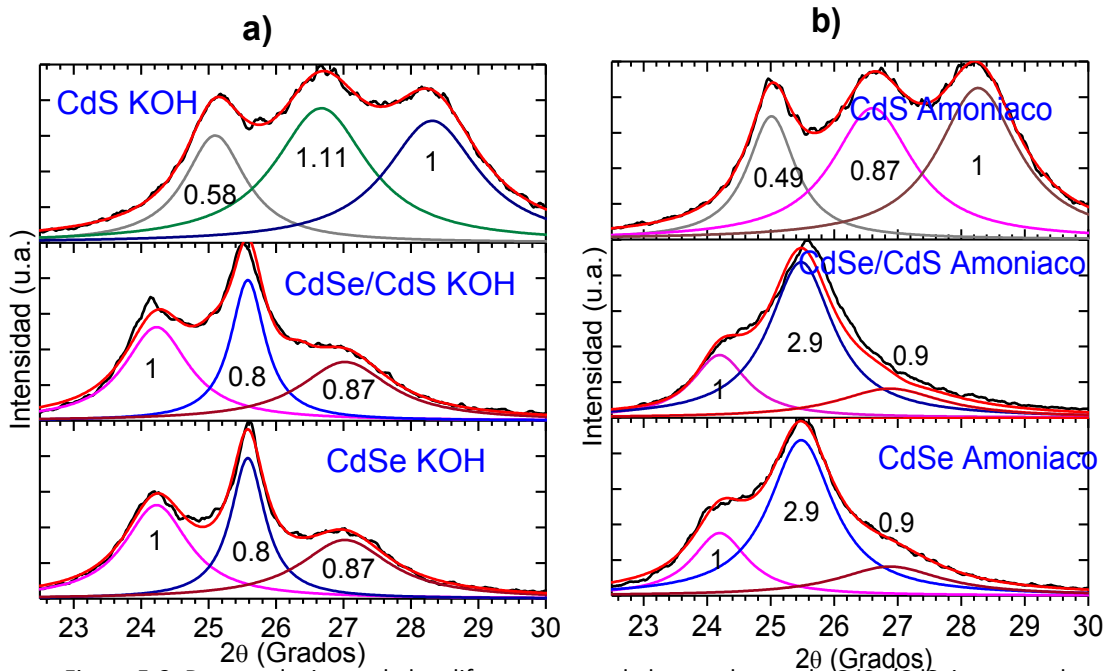


Figura 5-2. Deconvoluciones de los difractogramas de los productos de CdSe/CdS, junto con los de CdSe y CdS de la figura 5-1 en la región de 2θ entre 22° y 30° . (a) con KOH y (b) con amoniaco. Los detalles de la deconvolución se muestran en la tabla A-3 del apéndice A.

Las imágenes de morfología de los mismos productos de CdSe/CdS antes mencionados se muestran en la figura 5-3. En el grupo de los productos sintetizados con el amoníaco (Figuras 5-3 a, b y c), parece ser que los núcleos de CdSe (Figura 5-3a) está cubierto por una capa muy delgada de otro producto (Figura 5-3b), la morfología no se parece a la de CdS (Figura 5-3c). Es posible que la capa exterior del producto CdSe/CdS (Figura 5-3b) sea una muy delgada capa de CdS. Las mismas observaciones también se obtuvieron para el grupo de KOH (Figura 5-3d, e y f). Del análisis químico de los elementos realizados con el EDS del SEM se encontró un porcentaje pequeño del elemento azufre en los compuestos de CdSe/CdS (ver la tabla 5-1). En ambos casos (muestras Figura 5-3b y Figura 5-3-e), la proporción entre el selenio y el azufre, Se:S es 10:1 (muestras E y F de la tabla 5-1, con 2mL de TU).

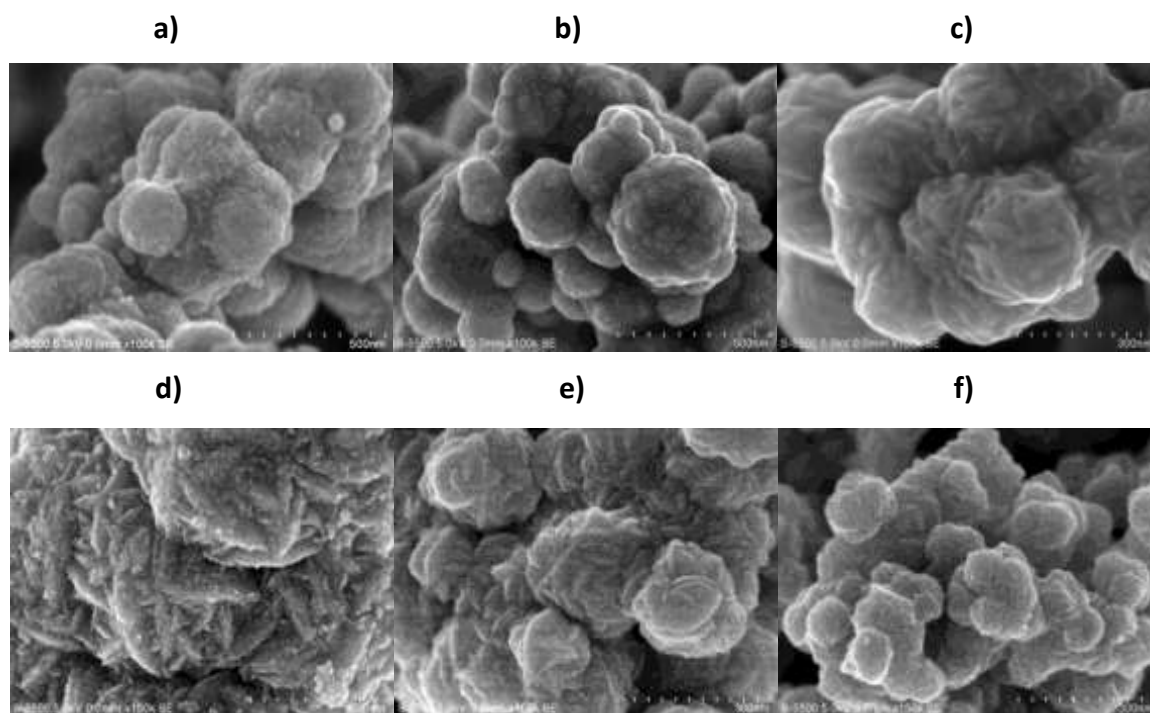


Figura 5-3. Imágenes de SEM de (a) CdSe, (b) CdSe/CdS y (c) CdS sintetizados con amoníaco; (d) CdSe, (e) CdSe/CdS y (f) CdS sintetizados con KOH. Corresponden a las muestras A, E, C, B, F y D, respectivamente, en la Tabla 5-1.

En la figura 5-4 se muestran las imágenes de una muestra de CdSe/CdS con mucho más cantidad de tiourea durante la síntesis, 5 mL en vez de 2 mL de tiourea 1M, para observar la presencia de la coraza de CdS. De las imágenes de transmisión electrónica de la figura 5-4a y b se identifica una clara coraza sobre un núcleo. Analizando los elementos en la coraza de las partículas, se encuentran que en el área del círculo en la figura 5-4c la proporción atómica entre los tres

elementos, cadmio, selenio y azufre es Cd:Se:S = 1.76: 1: 0.19. En la zona central de la partícula (círculo en la figura 5-4d) también se encuentran los tres elementos con una proporción de Cd: Se: S = 1.51: 1 : 0.16, con una menor concentración relativa de azufre. Podemos suponer que el azufre se encuentra mayoritariamente en la superficie de las partículas de CdSe/CdS.

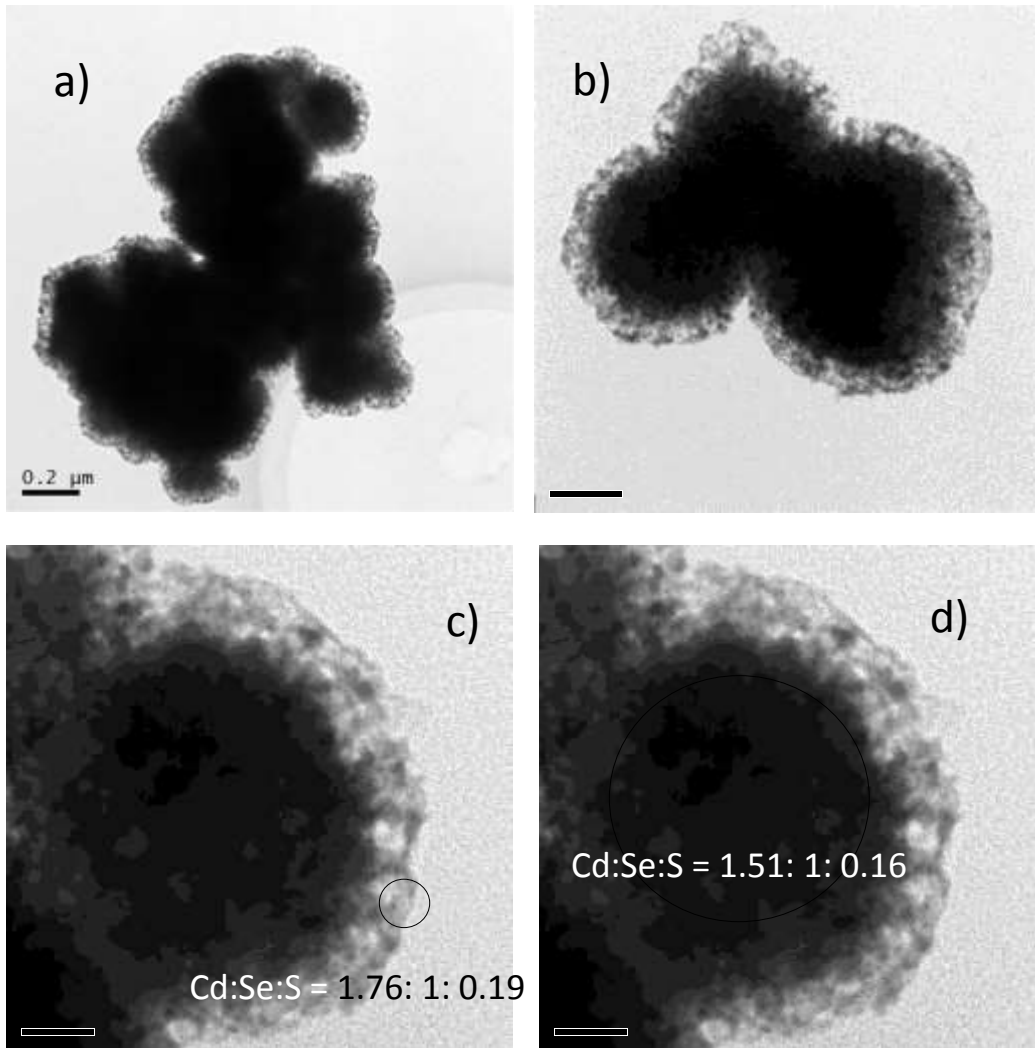


Figura 5-4. Imágenes de TEM de una muestra de CdSe/CdS sintetizado con amoníaco. (a) y (b) imágenes de transmisión de unas partículas del producto. (c) y (d) imágenes de la transmisión con análisis de elementos (EDS) dentro de los círculos. La barra en (c) y (d) mide 50 nm.

Fotoluminiscencia de CdSe/CdS con KOH y amoniaco

Otra forma de verificar la formación de estructuras núcleo-coraza es observar su espectro de emisión de fotoluminiscencia. Se analizan los espectros de CdSe y CdS por separado y posteriormente los de núcleo-coraza CdSe/CdS y coraza invertida CdS/CdSe. La figura 5-5 muestra los espectros de emisión del CdSe/CdS sintetizado con KOH, junto con los de CdS y CdSe sintetizados también con KOH. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla B-4 del apéndice B. La figura 5-6 muestra los espectros de emisión del CdSe/CdS sintetizado con amoniaco y los de CdS y CdSe por separado con la misma fuente de iones hidróxido. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla B-5 del apéndice B.

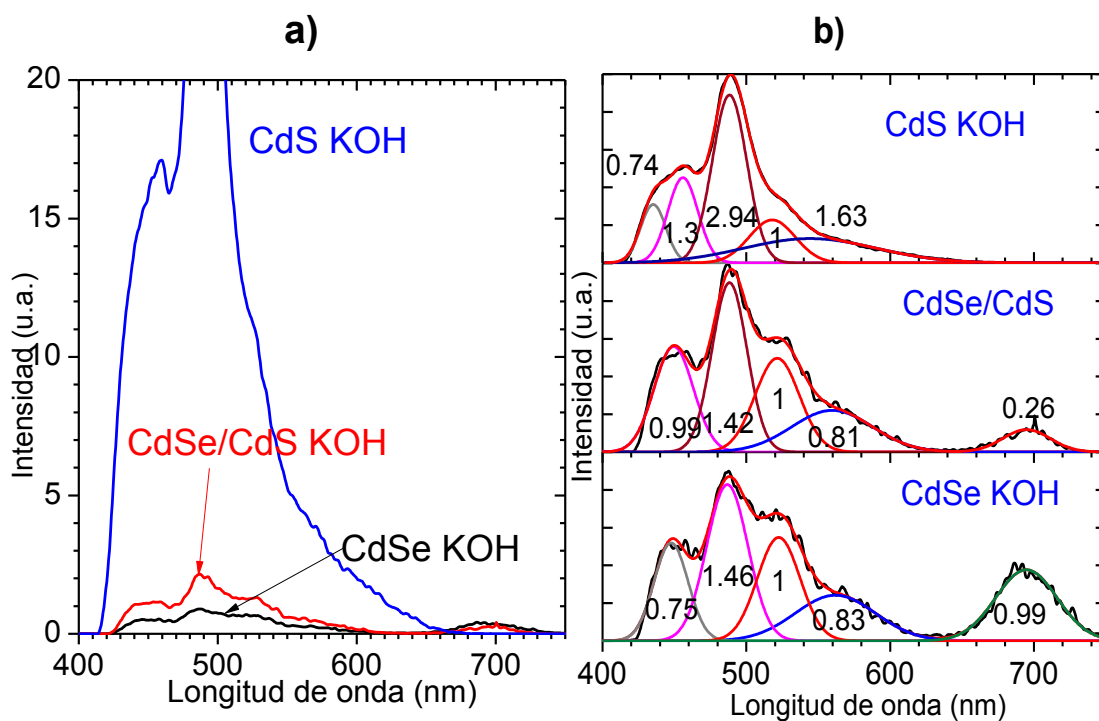


Figura 5-5. (a) Espectros de fotoemisión de CdSe (1.27 mg/mL), CdS (0.01mg/mL) y CdSe/CdS (1.28mg/mL) sintetizados con KOH y (b) deconvoluciones de los espectros. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla B-4 del apéndice B.

En ambas figuras están incluidas las deconvoluciones normalizadas de los espectros originales para observar con mayor detalle las bandas de emisión de luz de cada compuesto. Al comparar los compuestos núcleo-coraza CdSe/CdS con los CdSe y CdS por separado (figura 5-5 y 5-6) podemos observar en primer lugar que la intensidad del espectro de la fotoemisión de los

compuestos CdSe/CdS es ligeramente mayor que la de CdSe solo, independientemente de la fuente de iones hidróxido, lo cual es típico de las estructuras núcleo-coraza como reportan Choi [2] y Han [3].

Por otra parte, en las gráficas de deconvolución de los compuestos de CdSe/CdS (Figuras 5-5b y 5-6b) se observa la contribución de CdS en el aumento de la intensidad relativa de las señales en las bandas de 490 y 520nm, que son las señales principales de CdS, así como la disminución en la intensidad de la señal alrededor de 700nm, característica de CdSe. Por lo tanto, los espectros de fotoluminiscencia de los productos de CdSe/CdS soportan la hipótesis de la formación de la coraza de CdS sobre el núcleo CdSe, sintetizados tanto con KOH como con amoniaco.

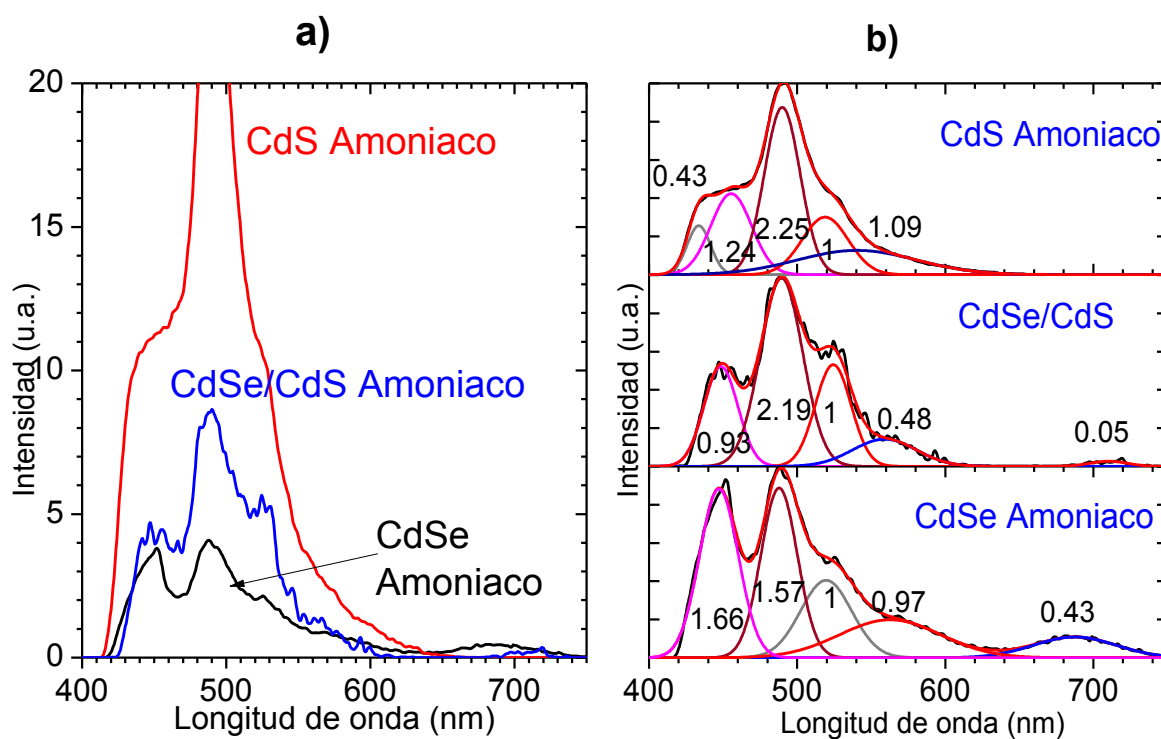


Figura 5-6. (a) Espectros de fotoemisión de CdSe (1.22 mg/mL), CdS (0.005mg/mL) y CdSe/CdS (1.29mg/mL) sintetizados con amoniaco y (b) deconvoluciones de los espectros. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla B-5 del apéndice B.

Reflectancia Difusa

En la figura 5-7 se muestran las curvas Tauc obtenidas a partir de la medición de la reflectancia difusa de las muestras de núcleo-coraza CdSe/CdS, así como de CdS y CdSe por separado como referencia, sintetizados en KOH o en amoníaco. Se observa que las curvas de Tauc para los productos de CdS sintetizados con KOH o amoníaco sugieren una brecha de energía de 2.35 eV, mientras que las de CdSe y CdSe/CdS indican la misma brecha de energía de alrededor de 1.7 eV. Es decir la coraza de CdS no influyó en la reflectancia difusa de los productos núcleo-coraza, igual que las mediciones de difracción de rayos-X, lo cual se debe a la muy pequeña cantidad de CdS en la superficie de CdSe en comparación con este último. También se observa de la figura 5-7 que la fuente de iones hidróxido no influye en la reflectancia difusa de los productos; los compuestos núcleo-coraza muestran una brecha de energía del núcleo, independientemente del tipo de iones hidróxido.

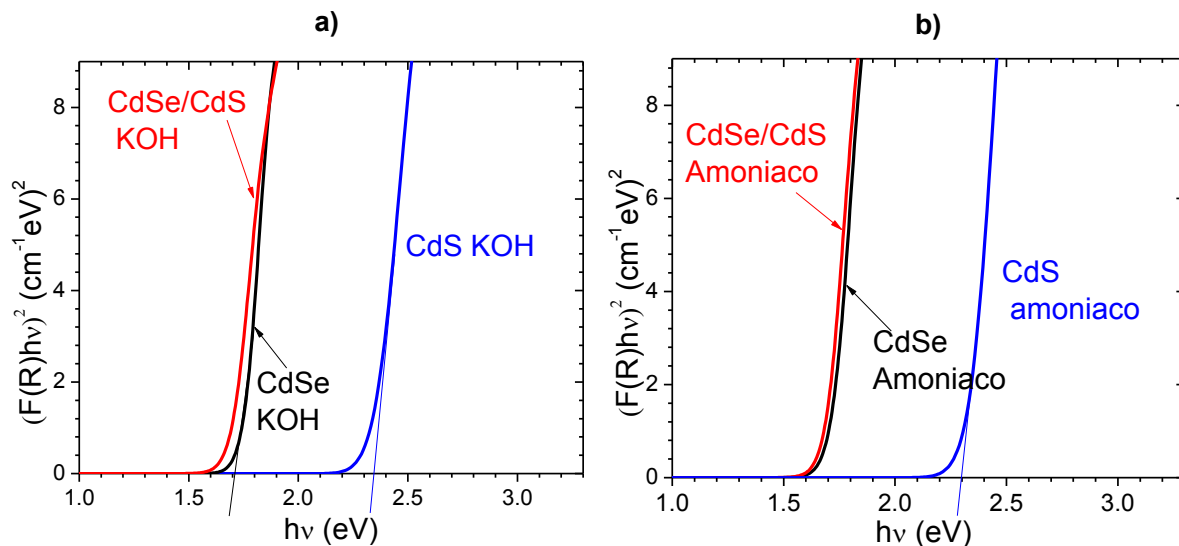


Figura 5-7. $(ahv)^2$ vs hv de CdSe, CdSe/CdS y CdS sintetizados con (a) KOH y (b) amoníaco.

Efecto de la concentración de tiourea con KOH y amoníaco en pastillas

Se analizó el efecto de la concentración de tiourea en la formación de corazas de CdS, para ello se sintetizaron muestras con 0.1, 0.5, 1, 2 mL de tiourea 1M con las mismas condiciones de síntesis que las muestras arriba mencionadas con amoníaco o KOH como fuente de iones hidróxido. Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras en polvo (comprimidos para formar pastillas) están en la figura 5-8. Se observa que debido a la forma sólida de las muestras, los espectros de fotoluminiscencia son más anchos que las de las muestras en solución, ya que en el

equipo se detecta la proporción de luz reflejada por la muestra y la rugosidad de la superficie produce una mayor interferencia en las señales. Sin embargo, sí se puede apreciar que una mayor cantidad de tiourea aumenta la intensidad de emisión correspondiente a la fase de CdS, en los dos tipos de los productos de CdSe/CdS. Por ejemplo, el pico notable de CdSe está alrededor de 500 nm.

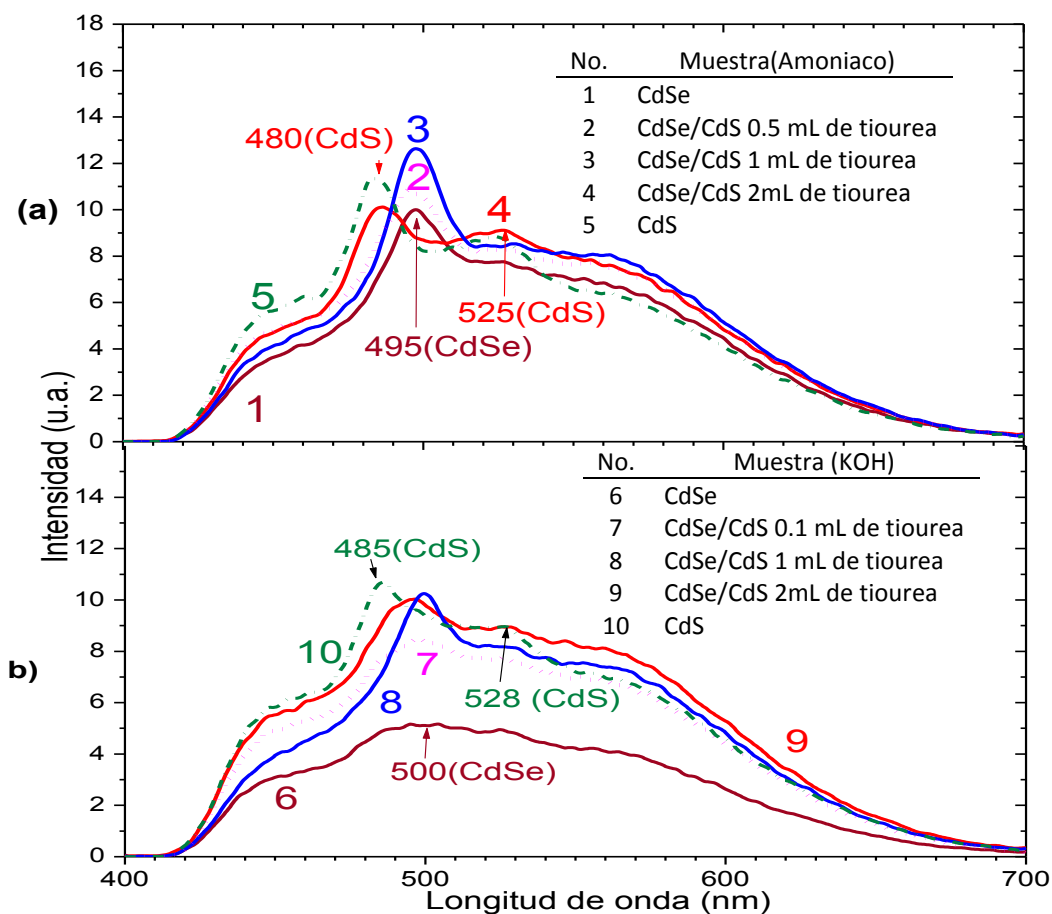


Figura 5-8. Espectros de fotoluminiscencia de polvos de CdSe/CdS en forma de pastilla, sintetizados en (a) amoniac y (b) KOH, variando la cantidad de tiourea añadida en la solución de síntesis de los compuestos núcleo-coraza.

Conforme va aumentando la cantidad de tiourea, la intensidad del espectro aumenta en los productos núcleo-coraza tanto con amoniac como con KOH, que es una indicación de la formación de núcleo-coraza. Cuando la cantidad de la solución de tiourea llega a 2 mL, aparece el pico principal de CdS en 480-485 nm, lo cual indica que mayor cantidad de CdS aparece en la superficie de los compuestos de CdSe/CdS. Por lo tanto sí se formó CdS sobre CdSe.

Finalmente, los espectros de la reflectancia difusa de las mismas muestras también indican que la cantidad de tiourea que varió durante el experimento no modificó la reflectancia de los compuestos obtenidos de CdSe/CdS, mostrando todos una brecha de energía de CdSe, alrededor de 1.7 eV. Es decir, la coraza de CdS fue muy delgada, por lo que no influyó en los espectros de la reflectancia difusa de los productos de CdSe/CdS.

5.2 Mezclas de CdSe + CdS en pastilla

Otra forma de confirmar la formación de las partículas núcleo-coraza es comparar los espectros de fotoluminiscencia de aquellos con las mezclas físicas de CdSe y CdS. Estas mezclas fueron preparadas como equivalentes en peso de las muestras núcleo-coraza con 5 mL y 10 mL de tiourea 1M añadida durante la síntesis con amoníaco como fuente de iones hidróxido.

En la figura 5-9 se puede observar que la muestra núcleo-coraza sintetizada con 2mL de TU 1M (No.2) es muy similar al CdSe (No.1), solo se incrementó ligeramente la intensidad de la emisión. Cuando aumenta la cantidad de TU durante la síntesis, se observa que los picos de CdSe (450 y 479 nm) se desplazan a 453 y 484 nm (no.3 y no.5), pero son menores que el de CdS (no.7) en 458 y 490 nm.

En cambio, las mezclas de CdSe y CdS equivalentes en peso (no4 y no.6) solo muestran una combinación de las bandas de CdSe y CdS, y no se observa ningún corrimiento de las bandas, como en los casos de núcleo-coraza. Se puede decir que sí se forman los compuestos núcleo-coraza de CdSe/CdS en vez de una mezcla física de CdSe con CdS.

5.3 Compuestos de CdS/CdSe

La formación de núcleo-coraza de CdS/CdSe es más difícil en un solo paso desde el punto de vista de cinética de reacción, debido a que a la misma temperatura de la reacción la formación de CdS es más rápida que la de CdSe a ciertos valores de pH. Es por esta razón que, se llevó a cabo la formación de CdS a 60 °C y la de CdSe, a 80 °C para obtener rendimientos razonables. Por lo tanto el control de pH es fundamental para poder lograr la formación de núcleo-coraza con CdS como núcleo y CdSe como coraza.

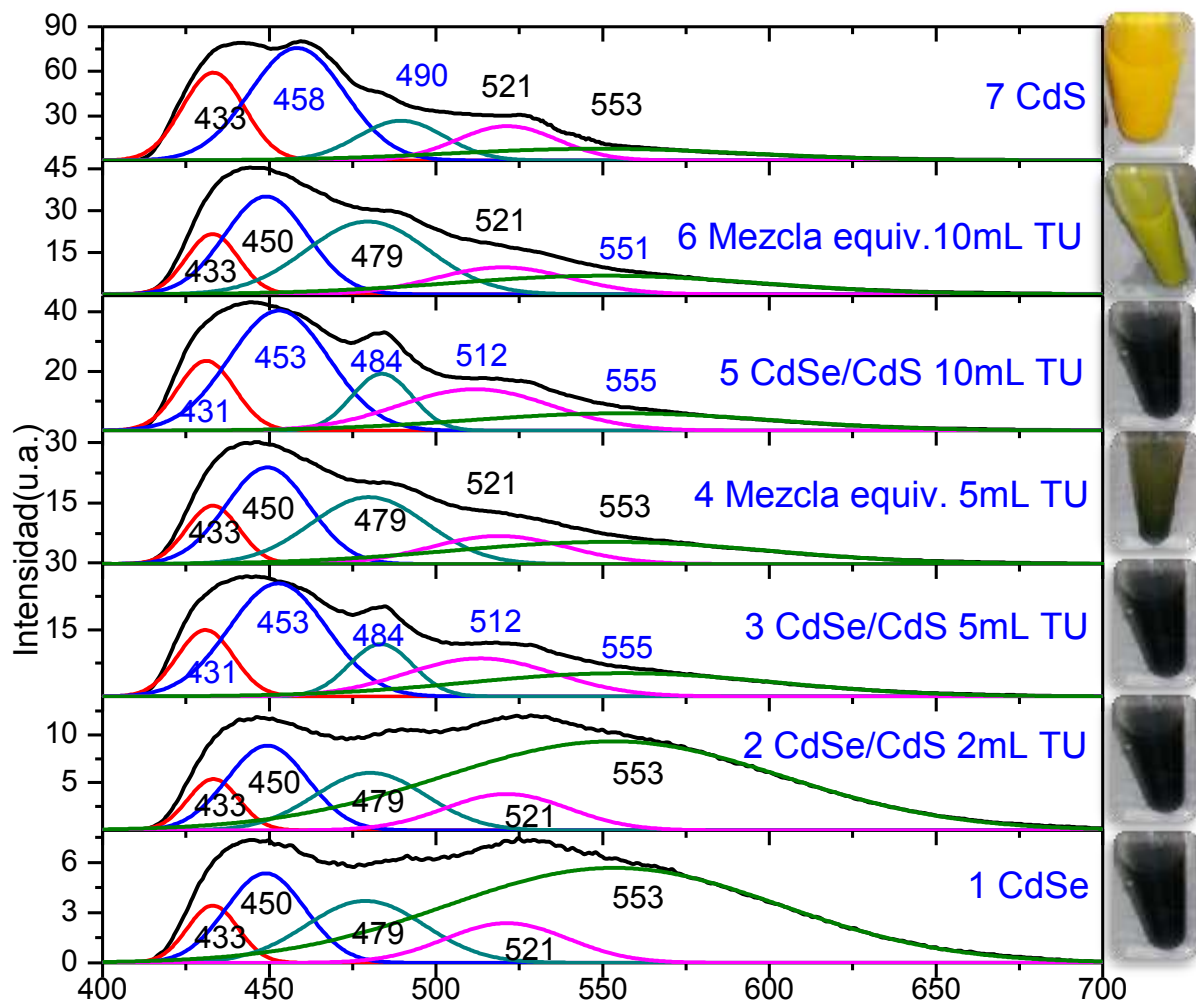


Figura 5-9. Espectros de fotoluminiscencia de CdS/CdSe y de mezclas de CdSe y CdS en forma de pastilla.

Las condiciones de síntesis de CdS/CdSe se resumen en la tabla 5-2. La receta de síntesis de CdS fue la misma mostrada en la tabla 3-1 con temperatura de la síntesis del núcleo CdS a 60 °C. Después de 2 h de reacción, la temperatura de la solución subió a 80 °C y añadió 10 mL de selenosulfato de sodio de 0.1 M a la solución de CdS para formar la coraza CdSe.

Tabla 5-2. Condiciones de síntesis para CdSe, CdS y CdS/CdSe sintetizadas con CdCl_2 , Na_2SeSO_3 , tiourea y citrato de sodio.

Muestra: Núcleo(tiempo)/ coraza(tiempo)	Rendimiento (mg)	Tamaño de cristal (nm)	fuentes de OH^-	pH	Razón Atómica por EDS
A: R112 CdSe	503	11.3	Amoniaco	10	Cd:Se= 1.2 :1
B: R114 CdSe	218	11.3	KOH	10	Cd:Se= 1.2: 1
C: R125 CdS	290	12.5	Amoniaco	10	Cd: S= 1.2: 1
D: R124 CdS	290	13.7	KOH	10	Cd: S= 1.1: 1
G: R135A (No.3) CdS (2h)/CdSe (1h)	393	12.2	Amoniaco	10.5/9.5	Cd: S: Se = 1.3: 1: 0.01
H: R135B (No.4) CdS (2h)/CdSe (1h)	425	12.6	Amoniaco	10.5/8.5	Cd: S: Se = 1.5: 1: 0.2
I: R134 (No.1) CdS (2h)/CdSe (1h)	319	10.3	KOH	9.5/9	Cd: S: Se = 1.3: 1: 0.06
J: R141 (No.2) CdS (2h)/CdSe (1h)	339	13.7	KOH	9.5/8.5	Cd: S: Se = 1.3 :1: 0.15

En cuanto al valor de pH la solución, en el caso del amoniaco se eligió el pH de 10.5 para la formación del núcleo CdS, garantizando el agotamiento de la fuente de azufre. Después de 2 h el pH se redujo a 9.5 o 8.5 para favorecer la formación de CdSe. Se espera mayor cantidad de CdSe con el menor pH. En el caso de KOH, se sintetizó el núcleo CdS a pH 9.5 para asegurar que se consume toda la fuente de azufre. Dos horas después se agregó la fuente de selenio (10 mL de selenosulfato de sodio de 0.1 M), y el pH de la solución se redujo a 9 o 8.5.

En las figuras 5-10a muestran los difractogramas de rayos-X de los productos de CdS/CdSe con KOH y en 5-10b la deconvolución de los mismos en la zona de 2θ de 22 a 30° . Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla A-4 del apéndice A. Básicamente se tiene la estructura de CdS con un corrimiento del difractograma a menores ángulos con respecto al de CdS y con hombros en los sitios donde aparecen los planos hexagonales de CdS (100), (002), (101), (110), (103), (200), (112) y (201). La presencia de la fase cristalina de CdSe se puede apreciar más cuando el pH era menor para la formación de la coraza CdSe.

A pH 8.5(R141), donde se ha formado más CdSe, se observa una contribución positiva, un hombro debido al plano (002) de CdSe hexagonal en 25.35° y en general un corrimiento del difractograma a menores ángulos. El efecto del pH con KOH es muy marcado en el rango 8-9, es una zona de cambio rápido en la velocidad de formación de CdSe, como lo muestra el tamaño de cristal. Con pH 8.5 es de 13.7 y disminuye a 10.3 nm a pH 9. Se observa cómo el plano (002) de CdSe hexagonal aumenta en intensidad, a pH 9 (R134), las intensidades de los planos (100) ($2\theta=24.8^\circ$) y (101) ($2\theta=28.22^\circ$) de CdS disminuyen y esta disminución es proporcional a la contribución que tendría el plano (002) de CdSe hexagonal en $2\theta= 25.35^\circ$, lo que se ha representado en la figura 5-9b como áreas negativas en las deconvoluciones.

Como en el caso del KOH, los difractogramas de los productos de CdS/CdSe obtenidos con amoniaco (Figura 5-11) tienen la misma forma de CdS, con hombros en donde aparecen los planos de CdSe hexagonal. En este caso, el tamaño de cristal no presenta una variación importante, pero los planos de CdSe hexagonal crecen considerablemente con el incremento del pH, es más evidente en la región 39°-56° en la figura 5-11(a). A pH 9.5 para la coraza CdSe (R135A), se observa cómo el plano (101) (en $2\theta = 27.1^\circ$) de CdSe tiene una contribución negativa, lo que se refleja en una disminución en la intensidad del plano (101) (en $2\theta = 28.18^\circ$) de CdS. A pH 8.5 (R135B), donde se ha formado más CdSe, ahora se observan hombros debido a los planos (100) ($2\theta = 23.9^\circ$), (002) ($2\theta = 25.35^\circ$) y (101) ($2\theta = 27.1^\circ$) del CdSe hexagonal, el último como una contribución negativa al plano (100) ($2\theta = 28.2^\circ$) de CdS hexagonal. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla A-5 del apéndice A.

Con amoniaco se observa un mayor contraste en los difractogramas respecto al cambio del pH ya que el incremento de pH fue mayor, además al comparar R141 (KOH) y R135B (Amoniaco) que fueron preparados al mismo valor de pH 8.5, se observa que una mayor presencia de los planos de CdSe se observa en la muestra R135B, lo cual es congruente con los rendimientos observados, donde se observa que se obtiene más CdSe con amoniaco a pH 8.5.

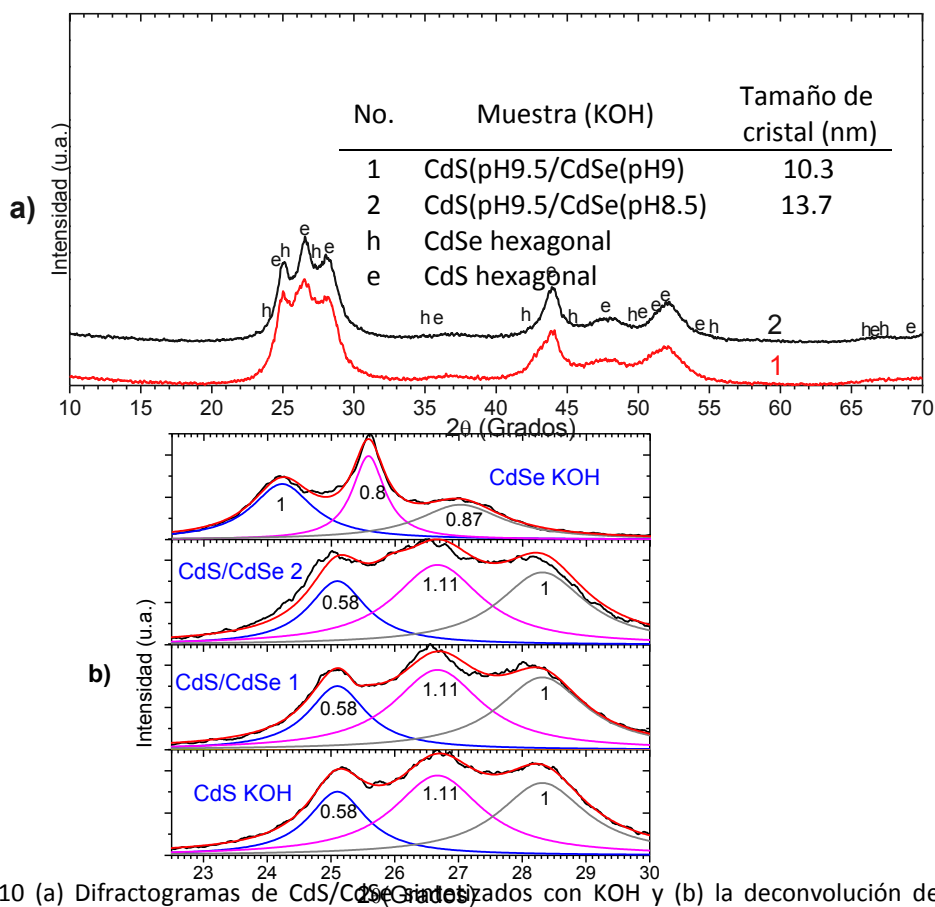


Figura 5-10 (a) Difractogramas de CdS/CdSe preparados con KOH y (b) la deconvolución de los mismos difractogramas en la zona de 2θ entre 22 y 30° . Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla A-4 del apéndice A.

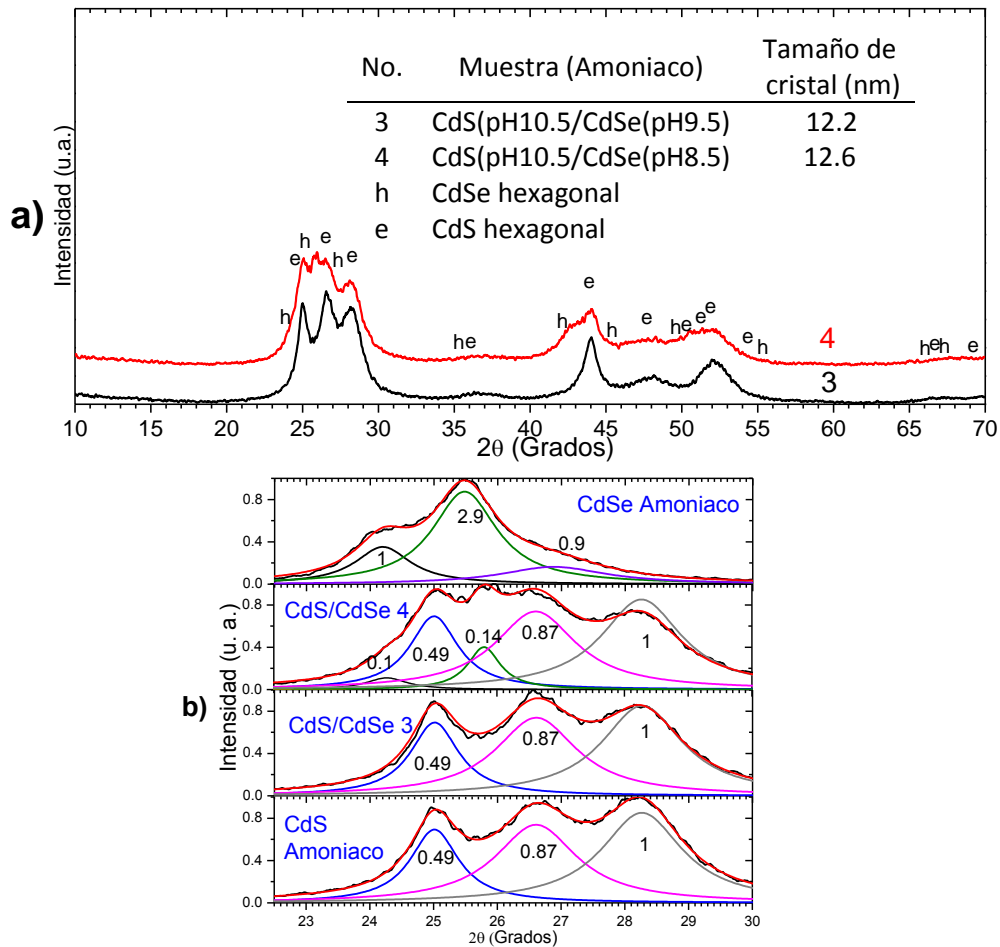


Figura 5-11. (a) Difractogramas de CdS/CdSe sintetizados con amoniaco y (b) deconvolución de los mismos espectros en la zona de 2θ entre 22 y 30°. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla A-5 del apéndice A.

La morfología de los compuestos de CdS/CdSe, sintetizados con las dos fuentes de iones de hidróxido, se observa en sus imágenes de SEM mostradas en la figura 5-12, junto con las de CdS solo. Se puede observar que cuando el valor pH de la coraza es relativamente alto (Figura 5-12b y 5-12e) el depósito de CdSe sobre CdS es de menor cantidad, por lo tanto la morfología de aquellos productos se parece a la morfología de CdS simple (Figura 5-12a y 5-12d, respectivamente). En aquellos compuestos CdS/CdSe con el pH de la coraza menor (Figura 5-12c y 5-12f), hay mucho más precipitación de CdSe sobre el CdS, por lo que se observa un mayor tamaño de partículas y está llena de partículas pequeñas de CdSe.

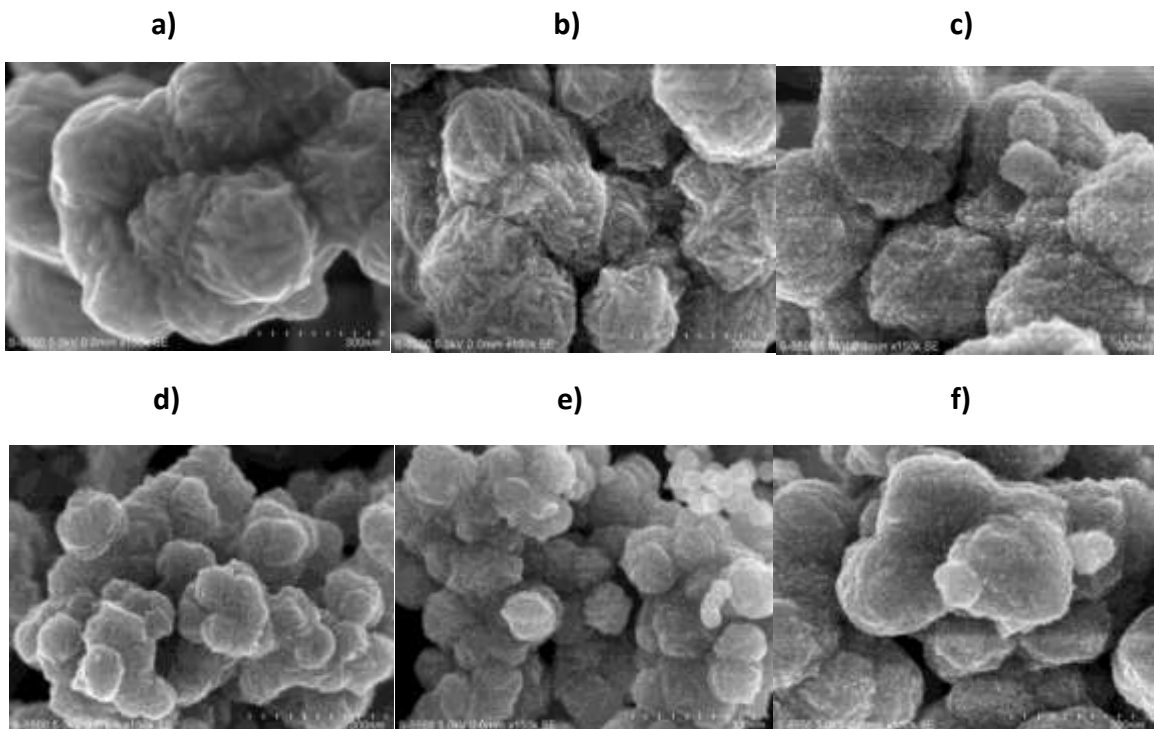


Figura 5-12. Imágenes de SEM de los compuestos de (a) CdS, (b) CdS/CdSe(pH9.5) (No.3) y (c) CdS/CdSe (pH8.5) (No.4), sintetizados con el amoníaco. Imágenes de SEM de los compuestos de (d) CdS, (e) CdS/CdSe(pH9) (No.1), y (f) CdS/CdSe (pH8.5) (No.2), sintetizados con KOH (tabla 5-2).

Fotoluminiscencia de CdS/CdSe sintetizados con KOH y amoníaco

La figura 5-13 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las muestras en la tabla 5-2 con núcleo de CdS y coraza de CdSe, sintetizadas con amoníaco o con KOH. En el caso del amoníaco el CdS se sintetizó a pH 10.5 y el CdSe a pH 9.5(No.3) o 8.5(No.4). Para KOH, se utilizó un pH de 9.5 para CdS y 8.5(No.1) o 9 (No.2) para CdSe.

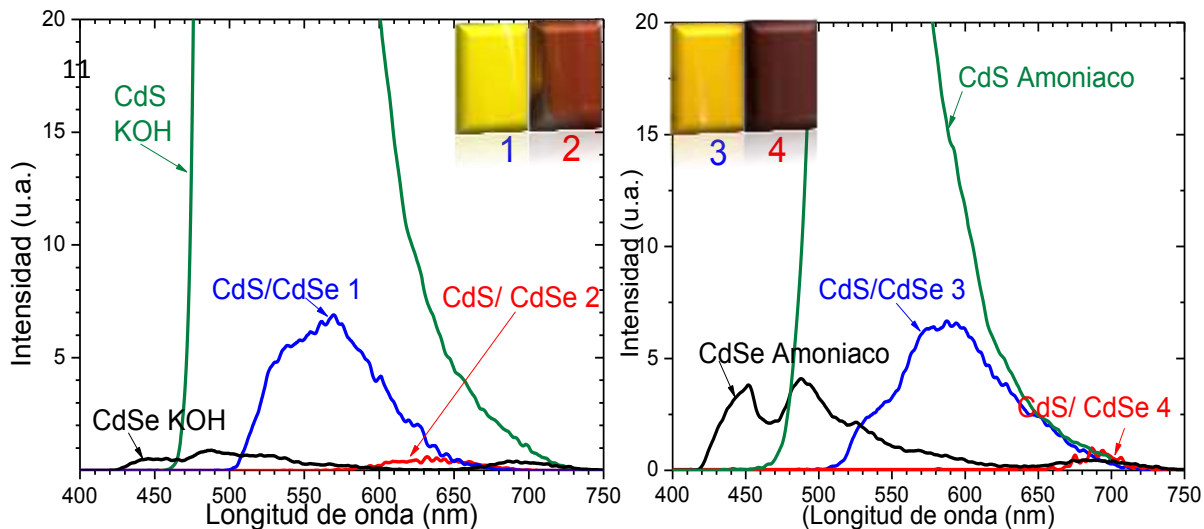


Figura 5-13. Espectros de fotoemisión de CdS/CdSe con (a)KOH y (b) amoniaco. Los recuadros son las fotografías de los productos redispersados en agua antes de la medición de fotoluminiscencia. El color amarillo corresponde a los compuestos núcleo-coraza sintetizadas con mayor pH (muestras No.1 y 3), y el color café, a aquellos sintetizados con un menor pH (muestras 2 y 4), tanto con (a) KOH como con (b) amoniaco.

Los espectros de fotoemisión muestran que se formaron corazas de CdSe con grosor mayor a menor pH (muestras No.2 y 4). Los espectros de emisión de los compuestos núcleo-coraza sólo muestran las bandas en 600 y 700 nm con una muy baja intensidad, típico de CdSe en bulto.

Esto quiere decir que el CdS fue rodeado por completo por CdSe, como era de esperarse. Cuando el pH era más alto en la formación de corazas de CdSe (muestras No.1 y 3), los espectros de emisión fueron muy parecidos a los de CdS, solo que con una intensidad mucho más reducida. En este caso, el núcleo CdS fue parcialmente recubierto por CdSe debido a una menor cinética de reacción de CdSe en una solución con un valor mayor de pH. En ambos casos, no aparece la banda de emisión en la zona de 450 a 500 nm de nanopartículas de CdSe.

El efecto de la fuente de iones hidróxido en la fotoluminiscencia de los productos de CdS/CdSe está en la diferencia de los picos máximos de la emisión. En la figura 5-14 se muestra la deconvolución normalizada de las curvas en la figura 5-12. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla B-6 del apéndice B. Al parecer la muestra sintetizada con el KOH en bajo pH (muestra No.2) puede tener compuestos diferentes que el CdSe en la superficie del compuesto CdS/CdSe, emitiendo en una zona que ni es de CdS ni es de CdSe: 650 nm. Puede ser debido a impurezas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, producto intermedio durante la formación de CdSe con KOH como fuentes de iones hidróxido.

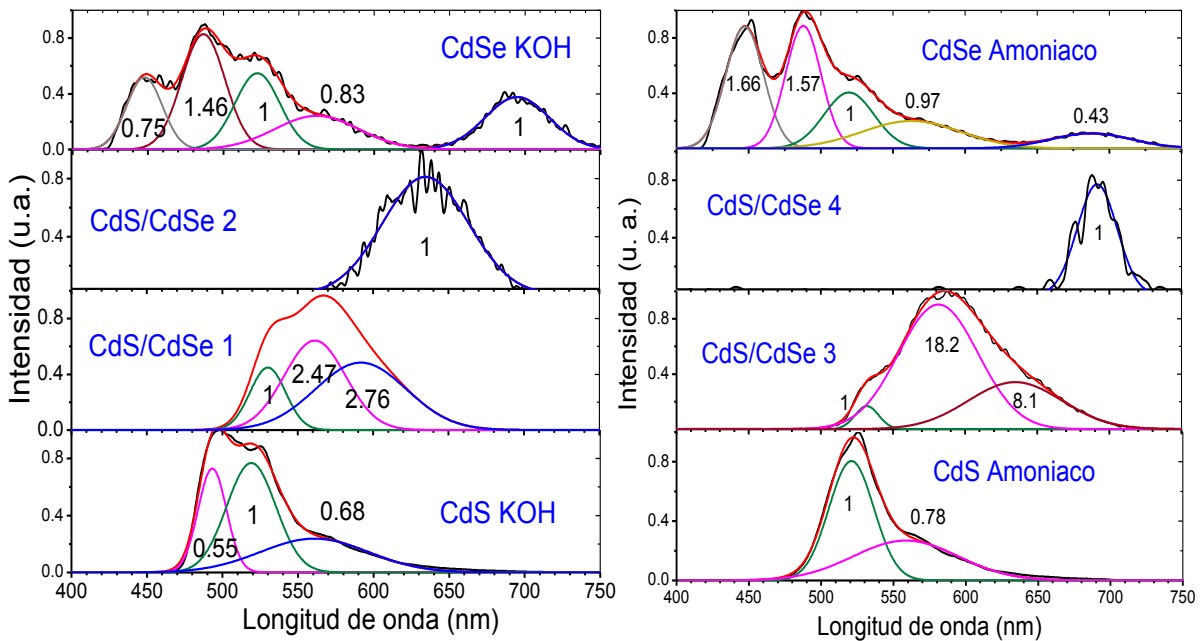


Figura 5-14. Deconvoluciones de CdS/CdSe con (a) KOH CdS/CdSe (pH 8.5) No.2 y CdSe/CdSe(pH 9) No.1 y (b) amoniaco CdS/CdSe (pH 8.5) No.4 y CdS/CdSe (pH9.5) No.3. Los detalles de la deconvolución se muestran en tabla B-6 del apéndice B.

Reflectancia Difusa

En la figura 5-15 se muestran las curvas de $Tauc (ahv)^2$ vs. hv obtenidas a partir de la medición de la Reflectancia difusa de las muestras de CdSe/CdS sintetizadas con KOH y con amoniaco y sus comparaciones con CdS y CdSe correspondientes. Se observan los efectos tanto de pH como de la fuente de iones hidróxido. En el caso de los compuestos núcleo-coraza sintetizados con KOH, se observan que la brecha de energía (E_g), determinada por la intersección de la pendiente de la parte levantada y el eje-X, está entre la de CdSe (1.7 eV) y la de CdS (2.4 eV), como si fuera de compuestos ternarios de sulfuro y selenuro de cadmio o de otros compuestos similares. Este resultado es parecido a los de la fotoluminiscencia de las mismas muestras. En cambio, con amoniaco la E_g de los núcleo-coraza formados se parece a la de CdSe o a la de CdS, dependiendo del valor pH de la solución de síntesis: mayor pH menor formación de CdSe, y por lo tanto la E_g del núcleo-coraza se parece a la de CdS, mientras la E_g de núcleo-coraza cuya coraza fue obtenida con un menor pH se parece más a la de CdSe, como era de esperarse.

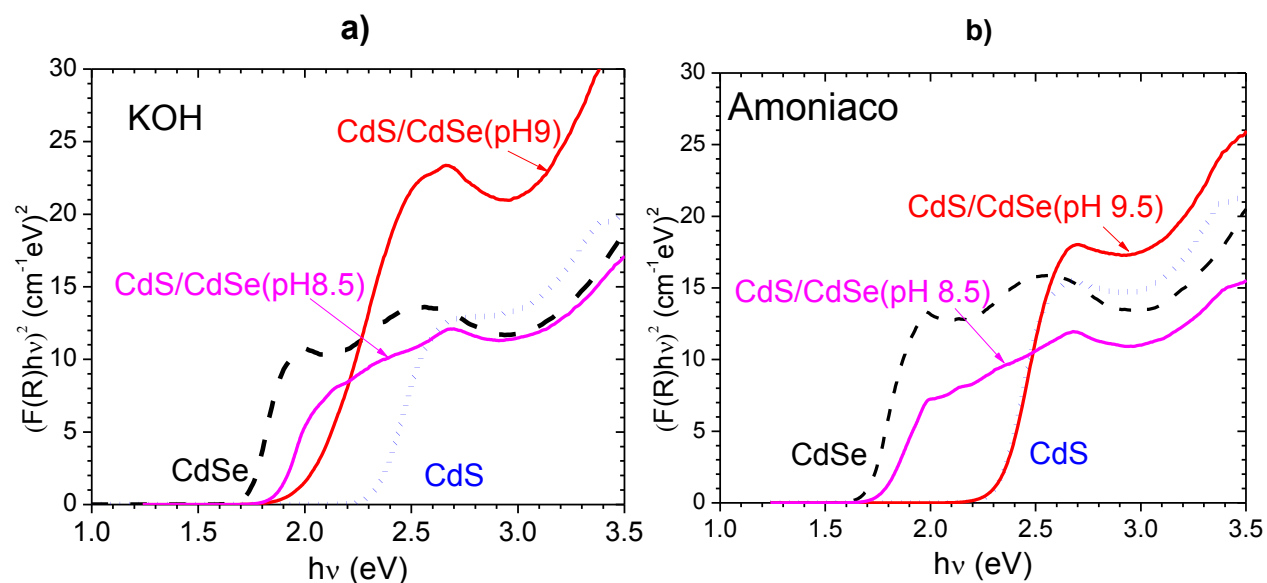


Figura 5-15. Curvas de Tauc $(F(R)h\nu)^2$ vs $h\nu$ de CdS/CdSe con a) KOH y b) amoniaco.

Se concluye que la formación de compuestos núcleo-coraza CdS(CdSe) fue más factible con amoniaco ajustando el valor pH de acuerdo con la necesidad del espesor de coraza CdSe.

5.4 Referencias

1. Peng X., Schlamp M. C., Kadavanich A. V. y Alivisatos A. P. (1997). "Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility", *Journal of the American Chemical Society* 119, 7019-7029.
2. Choi S. H., Song H., Park I. K., Yum J. H., Kim S. S., Lee S. y Sung Y. E. (2006). "Synthesis of size-controlled CdSe quantum dots and characterization of CdSe-conjugated polymer blends for hybrid solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 179, 135-141.
3. Han D., Song C., Guo G. y Li X. (2010). "Synthesis and fluorescence properties of CdSe/CdS nanoparticles in aqueous media", *Science China Chemistry* 53, 1055-1059.

4. Mekis I., Talapin D. V., Kornowski A., Haase M. y Weller H. (2003). "One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and "Greener" Chemical Approaches", *J. Phys. Chem. B* 107, 7454-7462.
5. Grun M., Langbein W., Hetterich M. y Klingshirn C. (1994). "Spontaneous and stimulated photoluminescence of CdSe/CdS Stark superlattices", *Superlattices and microstructures* 15, 463-465.

Capítulo 6: Celdas fotovoltaicas

La capa activa de las celdas solares híbridas bajo estudio está formada por dos materiales semiconductores: el orgánico poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) como donador de electrones y el inorgánico sulfuro o selenuro de cadmio (CdS, CdSe, CdSe/CdS o CdS/CdSe) como aceptor de electrones. Tanto el proceso de la preparación de aquella capa activa como el de síntesis del componente inorgánico influyen en el desempeño fotovoltaico de la celda correspondiente. En este capítulo discutiremos los impactos de estos factores en las propiedades eléctricas de las celdas solares híbridas de P3HT con los compuestos de selenuro y sulfuro de cadmio.

6.1 Factores de la preparación de capas activas

6.1.1 Efecto del dispersante

Por su estructura química, el P3HT se disuelve muy bien en disolventes no-polares. Por otro lado, los polvos de CdS se dispersan mejor en disolventes polares, mientras que los de CdSe, en disolventes no-polares. Una dispersión uniforme de los polvos inorgánicos en la solución de P3HT permite formar una mayor área de interface entre los dos semiconductores, por lo tanto se logra un mejor desempeño fotovoltaico.

Ya que el efecto del disolvente para la dispersión de los polvos inorgánicos juega un papel muy importante en la uniformidad de la mezcla con el polímero, se hizo una prueba de dispersión de CdS y CdSe en diferentes disolventes y la miscibilidad entre la solución de P3HT y los polvos inorgánicos. Las imágenes de microscopio óptico (reflectancia R y transmitancia T) de las dispersiones correspondientes están en la tabla 6-1, en donde la longitud horizontal de cada imagen corresponde a 1.4 mm y los recuadros son fotos de las muestras secas. La tabla 6-2 muestra un resumen de la dispersión de P3HT, CdSe o CdSe/CdS en diferentes disolventes.

Tabla 6-1. Imágenes de la microscopía óptica en el modo de reflectancia (R) y transmitancia (T) para un aumento de 10X de películas de diferentes compuestos en diferentes disolventes.

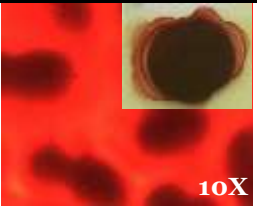



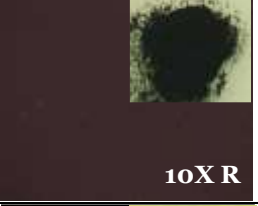
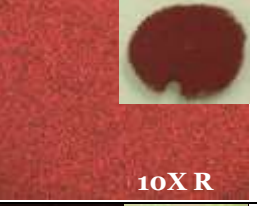

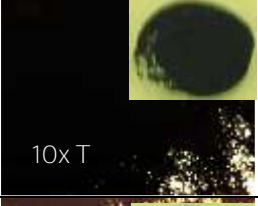

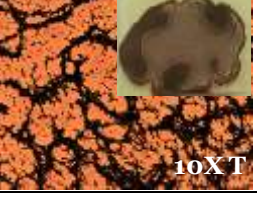
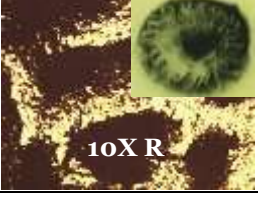
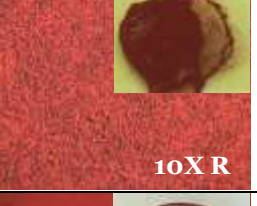




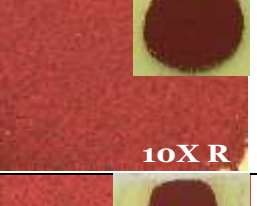
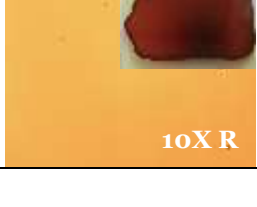
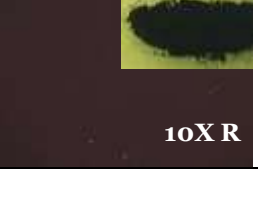
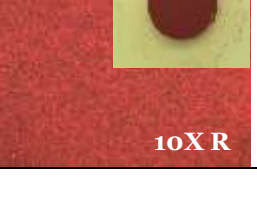
Dispersante	P3HT	CdSe	CdSe/CdS
Benceno (B)			
Tolueno (T)			
Cloroformo (CF)			
Tetrahidrofurano (THF)			
Dimetilformamida (DMF)	X	X	
Dimetilsulfóxido (DMS)	X	X	
Clorobenceno (CB)			
Diclorobenceno (DCB)			

Tabla 6-2. Resumen de las pruebas de dispersión de los compuestos en diferentes disolventes. Simbología: (buena dispersión), X (poca dispersión), 0 (no se dispersa).

Dispersante	P3HT	CdSe	P3HT-CdSe	CdSe/CdS	P3HT-CdSe/CdS
Benceno (B)	✓	X	X	X	X
Tolueno (T)	X	✓	X	✓	X
Cloroformo (CF)	X	X	X	X	X
Tetrahidrofurano (THF)	X	X	X	X	X
Dimetilformamida (DMF)	0	X	X	✓	X
Dimetilsulfóxido (DMS)	0	✓	X	✓	X
Clorobenceno (CB)	✓	X	X	✓	✓
Diclorobenceno (DCB)	✓	✓	✓	✓	✓

Los disolventes mencionados en la tabla 6-2 fueron utilizados frecuentemente en los reportes encontrados en la literatura para la preparación de una capa activa formada por la mezcla de P3HT con un semiconductor inorgánico. Se observó que el polímero no se disuelve en los disolventes polares, el dimetilsulfóxido DMS y la dimetilformamida DMF. Los mejores dispersantes para las mezclas de P3HT-CdSe y P3HT-CdSe/CdS son el diclorobenceno (DCB) para CdSe y el diclorobenceno y clorobenceno (CB) para CdSe/CdS, lo cual coincide con lo reportado en la literatura [1]. Ambos dispersantes permiten un mejor ordenamiento de las cadenas poliméricas, sin embargo el DCB tiene un punto de ebullición de 180.5°C y el proceso de secado para las películas será muy lento, lo que beneficia el reacomodo del polímero. Por otro lado, el lento secado puede provocar segregación de las nanopartículas, por lo que se hicieron mezclas de disolventes para determinar el mejor dispersante para preparar las mezclas de los dos componentes (capas activas en bulto).

Con base en los resultados de las pruebas de dispersión, se prepararon las capas activas de P3HT y CdSe con diferentes disolventes incluyendo mezclas de dos disolventes distintos con el objetivo de sacar provecho de la mayor volatilidad de un dispersante afín a la fase inorgánica. La figura 6-1 muestra las curvas de la densidad de fotocorriente (J) contra el voltaje aplicado (V) de celdas solares bajo iluminación con capas activas de mezclas de P3HT y CdSe, junto con las imágenes de microscopía óptica de aquellas capas activas.

En estas celdas, los polvos de CdSe fueron sintetizados a 80 °C por 4 h con trietanolamina (TEA) como complejante del metal y amoniaco como la fuente de iones hidróxido. El pH de la solución de CdSe fue de 11. Los parámetros de la salida de las celdas están resumidos en la tabla 6-3, en donde J_{sc} es la fotocorriente a corto circuito ($V = 0$), V_{oc} es el fotovoltaje a circuito abierto ($J = 0$), FF es el factor de forma o factor de llenado, y η es la eficiencia de conversión de la luz a la electricidad.

De acuerdo con el desempeño fotovoltaico, el mejor dispersante para tal efecto es el DCB. Además, la homogeneidad de las capas que se puede observar en las imágenes ópticas afecta directamente al desempeño fotovoltaico: mayor homogeneidad (DCB y DCB-T) mejores curvas de J-V. La mezcla de disolventes afecta la homogeneidad de la capa activa, por lo que disminuye la eficiencia de la celda. La mezcla de dispersantes con mejores características fue el DCB-T 70-30 (70 % DCB y 30% T) que tiene una morfología con dominios más pequeños en comparación a los que no fueron muy buenos como benceno B y clorobenceno CB. En el caso del diclorobenceno-cloroformo inclusive se observan poros de gran tamaño en la fase activa, siendo estos resultados congruentes con las observaciones mostradas en las tablas 6-1 y 6-2.

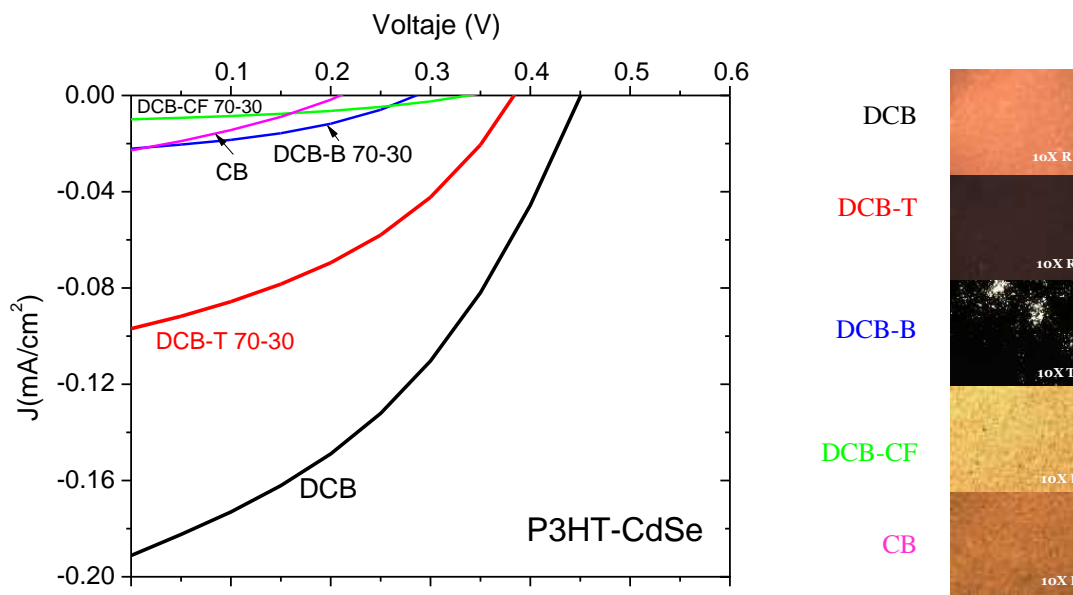


Figura 6-1. Curvas de J-V bajo iluminación de las celdas de P3HT-CdSe en bulto con diferentes disolventes para capas activas, cuyas imágenes de microscopio óptico se muestran a lado. La relación de peso entre CdSe y P3HT es: CdSe:P3HT = 6:1.

Tabla 6-3. Parámetros de salida de las celdas solares de P3HT- CdSe mostradas en la figura 6-1.

Disolvente	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	η (%)	FF
DCB	0.190	0.45	0.0330	0.39
DCB-T 70-30	0.097	0.38	0.0145	0.39
DCB-B 70-30	0.022	0.29	0.0024	0.37
DCB-CF 70-30	0.010	0.34	0.0013	0.38
CB	0.023	0.21	0.0014	0.30

La figura 6-2 muestra las curvas J-V para las celdas de P3HT-CdSe/CdS bajo iluminación. Las condiciones de síntesis de CdSe/CdS fueron: CdSe sintetizado a 80°C por 4h con TEA como agente acomplejante y amoníaco con pH10. Posteriormente se bajó la temperatura de la solución a 60 °C y se añadieron 2 mL de la solución de tiourea 1M y la reacción fue de 1h. La relación de peso nanopartículas: polímero fue de 6:1. Los parámetros de salida de las celdas están en la tabla 6-4. Se observa la misma tendencia que en las celdas de P3HT-CdSe: el mejor dispersante para las celdas en bulto es el DCB y está asociado con la homogeneidad de la película. De las mezclas de dispersantes, la mezcla DCB-T 70-30 es la mejor. El tolueno es más afín a la fase inorgánica por ser no polar, por ello mejora la miscibilidad al mezclarlo con DCB.

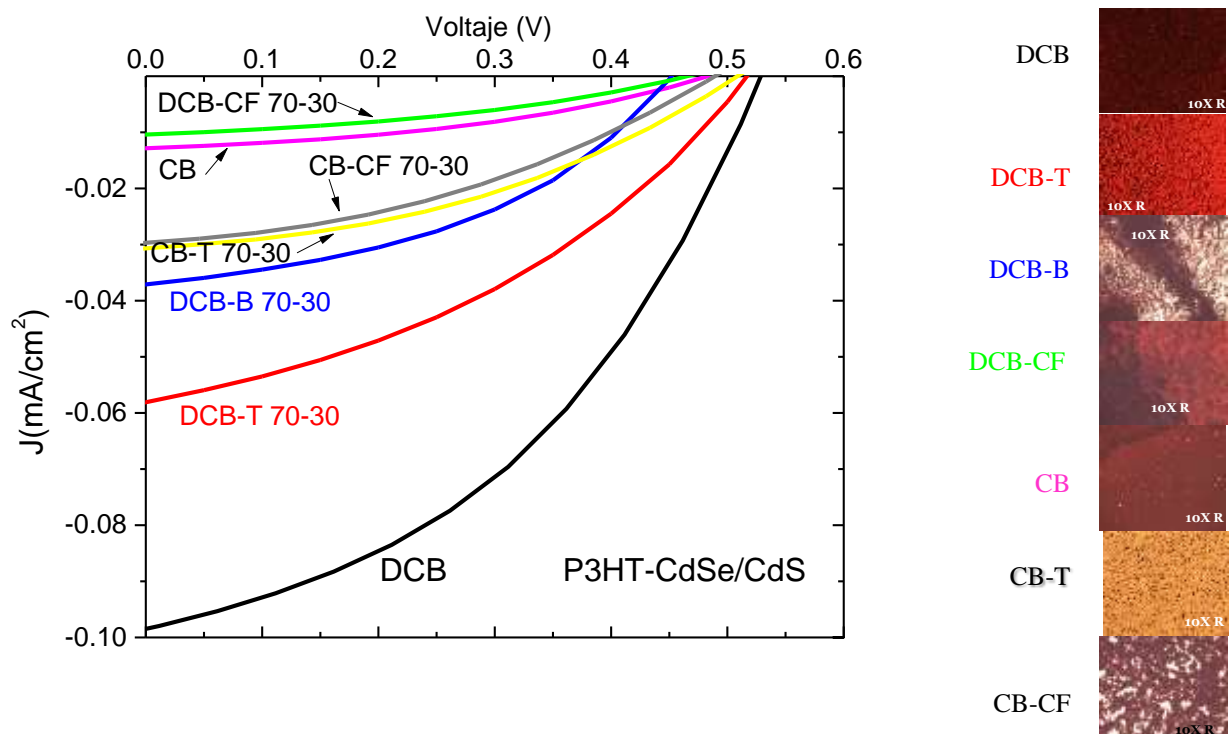


Figura 6-2. Curvas J-V bajo iluminación de celdas en bulto de P3HT-CdSe(80°C 4h, TEA, amoníaco pH 11)/CdS (60°C 1h TEA, amoníaco pH 10) con diferentes disolventes para capas activas. La relación de peso CdSe/CdS:P3HT = 6:1.

Tabla 6-4. Parámetros de salida de CdSe/CdS 10mL de TU con TEA, amoníaco pH 11/10.

Tipo de celda	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
Bulto 6:1 DCB	0.028	0.43	0.40	0.0044
Bulto 6:1 DCB-T	0.058	0.52	0.38	0.0114
Bulto 6:1 DCB-B	0.037	0.45	0.42	0.0071
Bulto 6:1 DCB-CF	0.010	0.47	0.38	0.0026
Bulto 6:1 CB	0.013	0.49	0.42	0.0035
Bulto 6:1 CB-T	0.024	0.51	0.38	0.0030
Bulto 6:1 CB-CF	0.023	0.49	0.36	0.0026

Comparando las figuras 6-1 and 6-2, se puede observar el efecto de la coraza en el comportamiento fotovoltaico de las celdas bajo las mismas condiciones de preparación de las mismas. La presencia de la coraza CdS mejoró el factor de forma de las celdas y el valor de Voc, pero disminuyó la fotocorriente Jsc. La misma conclusión se obtuvo de otras celdas, como veremos más adelante.

6.1.2 Comparación de capas activas en bulto y en bicapa

Las capas activas de las celdas solares híbridas pueden prepararse en *bulto* mezclando los polvos de CdSe o CdS con la solución de P3HT para formar materiales compuestos, o bien en *bicapa* depositando por separado. Primero se deposita una capa del compuesto orgánico, seguido por el depósito de la solución de P3HT para formar dos películas consecutivas. En el primer método es más difícil controlar las condiciones de depósito debido a la heterogeneidad de la mezcla, lo que afecta la reproducibilidad de las celdas, ya que la concentración de nanopartículas inorgánicas puede variar de zona a zona en la película compuesta. Con el segundo método es más fácil depositar por separado las dos capas.

En la figura 6-3 se muestra el efecto de la configuración de las capas activas en las curvas J-V bajo iluminación de las celdas de CdSe con P3HT y CdSe/CdS con P3HT; los parámetros de salida están en la tabla 6-5. Las condiciones de la síntesis de CdSe fueron 80°C 4h, con citrato de sodio y amoníaco a pH 11. Con los mismos CdSe como núcleos, se agregó 10 mL de la solución de tiourea para formar la coraza de CdS en 1 h a 60 °C con un pH de 10. Se observa que para el mismo compuesto inorgánico, la curva de la celda en bulto muestra el mismo Voc, pero mayores Jsc y eficiencia de conversión que la celda en bicapa, lo cual es congruente con el gran número de publicaciones de CdSe que se han realizado en celdas en bulto [2-3]. Otra observación en las curvas J-V, es el efecto de la coraza en el desempeño fotovoltaico. La presencia de la coraza CdS mejoró considerablemente el Voc de las celdas tanto con la capa activa en forma de bulto, como en bicapa.

En la literatura se ha sugerido que en celdas solares 100% orgánicas el V_{oc} es proporcional a la diferencia entre el nivel de LUMO del aceptor de electrones y el de HOMO del donador de electrones [4]. El nivel de LUMO para un semiconductor inorgánico corresponde a su afinidad electrónica (AE). El valor de la AE de CdS es parecido al de CdSe (ver la figura 6-4), por lo que en teoría las dos celdas, P3HT-CdS y P3HT-CdSe deberían tener valores parecidos de V_{oc} .

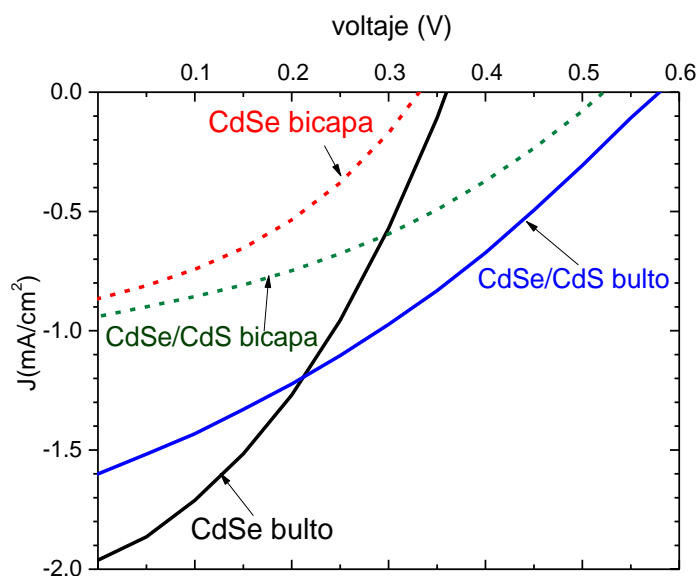


Figura 6-3. Curvas J-V bajo iluminación de celdas en bulto y en bicapa para CdSe 80°C 4h citrato de sodio, amoniaco pH 11 y núcleo/coraza de CdSe (80°C 4h citrato de sodio, amoniaco pH 11)/CdS (60°C 1h citrato de sodio, amoniaco, pH 10, 10mL de TU).

Tabla 6-5. Parámetros de salida de celdas en bulto y bicapa.

Tipo de celda	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
Bulto CdSe	1.96	0.36	0.36	0.2505
Bicapa CdSe	0.87	0.33	0.38	0.1077
Bulto CdSe/CdS	1.61	0.58	0.31	0.2911
Bicapa CdSe/CdS	0.95	0.52	0.34	0.1703

El menor valor de V_{oc} que se ha observado en las celdas de P3HT-CdSe en comparación con el de las celdas P3HT-CdS en las gráficas anteriores (y la mayoría de las posteriores) se puede originar de una mayor recombinación de portadores de carga en la interface donador-aceptor de electrones P3HT/CdSe (flechas rojas en la figura 6-4), debido a: 1. Una mayor densidad de estados de defectos en CdSe, o 2. Una mayor movilidad de electrones en el lado de CdSe en comparación con la lenta movilidad de huecos en el lado de P3HT. La primera posibilidad fue comprobada por un proceso más riguroso de lavado de los productos de CdSe sintetizados, como se podrá ver más adelante en la sección 6.2.3. En el segundo caso, cuando la movilidad de huecos por el lado de P3HT es muy lenta en comparación con la de electrones en el lado inorgánico, los portadores de carga fotogenerados pueden acumularse y recombinarse en la interface de la heterounión al no haber podido salir a tiempo hacia el circuito exterior. La manera de reducir esta posibilidad es mejorar la movilidad de huecos en el polímero por medio de un secado lento y un tratamiento térmico que permita que las macromoléculas se organicen más ordenadamente, y por ende, conduzcan más rápido los huecos [6].

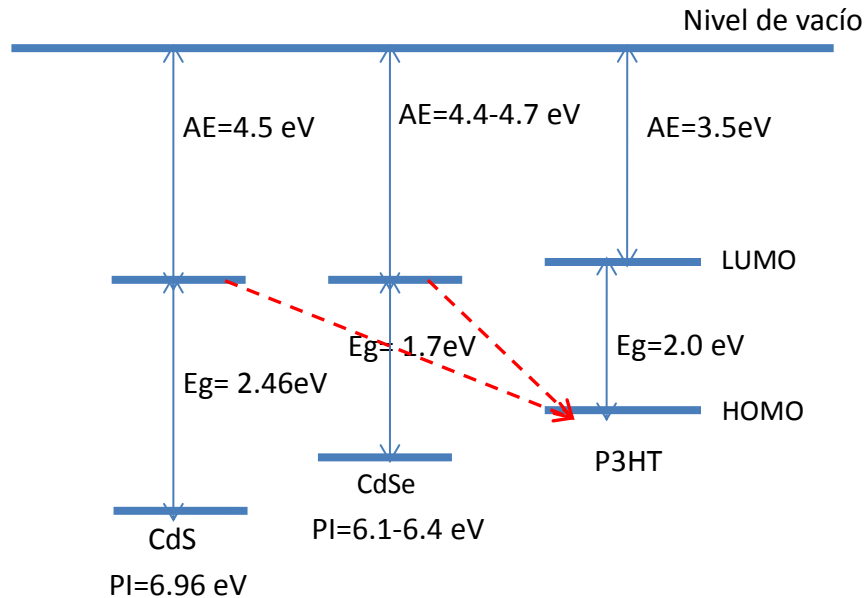


Figura 6-4. Diagrama de niveles energéticos de heterouniones de P3HT/CdSe o P3HT/CdS. El fotovoltaje (V_{oc}) de la heterounión híbrida es proporcional a la diferencia entre el nivel LUMO del aceptor de electrones (CdSe o CdS) y el HOMO del donador de electrones (P3HT) [4-6].

6.2 Procesos de la Síntesis de los Semiconductores Inorgánicos

6.2.1 Efecto de la temperatura de síntesis

Durante la síntesis de los productos semiconductores inorgánicos, el aumentar la temperatura de reacción implica aumentar la velocidad de reacción, el tamaño de cristal y el rendimiento del producto. Pero un exceso de velocidad de reacción puede causar un crecimiento desordenado de cristales. Por lo tanto, es importante escoger una temperatura de reacción que equilibre estos factores. En la literatura se reportan síntesis de CdSe con temperaturas entre 60 y 80°C. A 60°C se observa un menor tamaño de cristal en el producto obtenido y el rendimiento es muy bajo. La figura 6-5 muestra una comparación de curvas J-V bajo iluminación de las celdas de (a) CdSe sintetizado con TEA a 60 y 80°C y (b) CdS sintetizado con TEA a temperatura ambiente (27°C) y 60°C. Los parámetros de salida de las mismas están en la tabla 6-6.

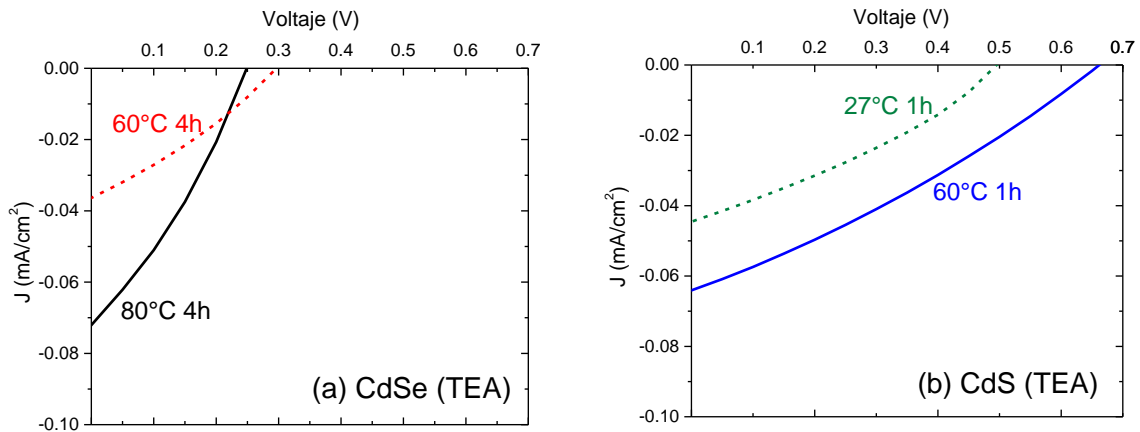


Figura 6-5. Curvas J-V bajo iluminación con (a) CdSe a 60 y 80°C 4h (b) CdS a 27 y 60°C 1h. El acomplejante de cadmio fue TEA y la fuente de iones hidróxido, amoniaco a pH 11.

Tabla 6-6. Parámetros de salida de celdas de CdSe y CdS en bulto.

Tipo de celda	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
CdSe 60°C 4h	0.036	0.30	0.30	0.0033
CdSe 80°C 4h	0.072	0.25	0.29	0.0052
CdS 27°C 1h	0.044	0.50	0.28	0.0061
CdS 60°C 1h	0.064	0.66	0.25	0.0105

Se observa en la figura 6-5 y tabla 6-6 que al incrementar la temperatura de la síntesis de CdSe o CdS, mejora la J_{sc} y la η . El tamaño de cristales son mayores al realizar la síntesis a una temperatura mayor, lo que implica una mayor movilidad de portadores y mejorar la fotocorriente y la potencia de la celda. Se decidió que la temperatura de trabajo para síntesis de CdSe con acomplejante fue de 80°C y 60°C para CdS.

6.2.2 Efecto de la fuente del ion cadmio

En la figura 6-6 se muestra la comparación de las curvas J-V bajo iluminación de las celdas de CdSe, CdS y CdSe/CdS sintetizados con cloruro y nitrato de cadmio. El acomplejante de cadmio fue TEA. Los parámetros de salida de las celdas correspondientes se muestran en la tabla 6-7.

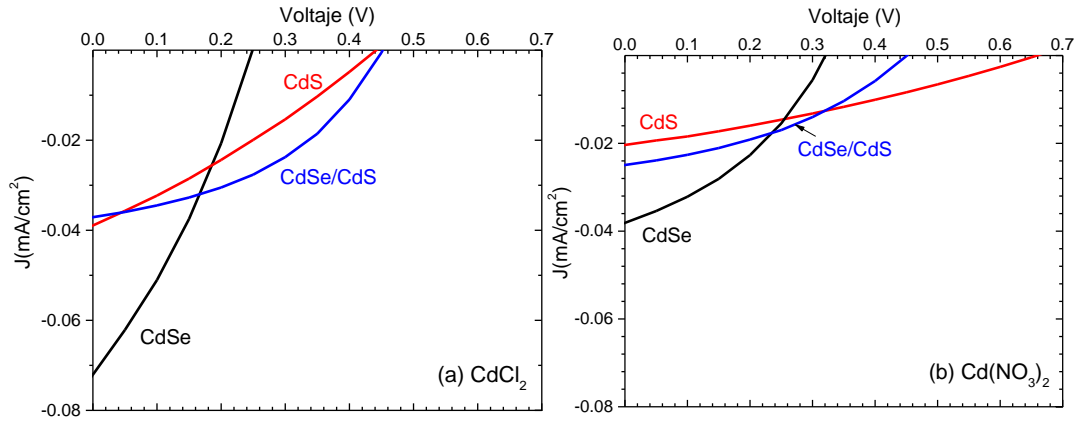


Figura 6-6. Curvas J-V bajo iluminación de las celdas de CdSe (TEA, amoníaco pH 11, 80°C 4h), CdS (TEA, amoníaco, 60°C 1h) y núcleo /coraza CdSe(TEA, amoníaco pH 11, 80°C 4h)/CdS(TEA, amoníaco pH 10, 60°C 3h 10mL de tiourea) para (a) cloruro de cadmio y (b) nitrato de cadmio.

Tabla 6-7. Parámetros de salida de celdas en bulto con CdCl_2 y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ como fuentes de cadmio.

Tipo de celda	Fte Cd	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CdSe	CdCl_2	0.072	0.25	0.31	0.0057
CdS	CdCl_2	0.039	0.44	0.29	0.0049
CdSe/CdS	CdCl_2	0.037	0.45	0.38	0.0063
CdSe	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.038	0.32	0.36	0.0043
CdS	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.020	0.66	0.30	0.0039
CdSe/CdS	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.025	0.45	0.38	0.0043

Tanto para CdSe como para CdS, las celdas con cloruro de cadmio presentan mejores valores de J_{sc} que las celdas con nitrato de cadmio. Como se observó en los espectros de infrarrojo, la síntesis con nitrato de cadmio genera productos secundarios en los productos finales que pueden reducir la conductividad efectiva de las celdas. Por tal motivo se emplea el cloruro de cadmio para el resto de las celdas.

6.2.3 Efecto del lavado de los productos sintetizados

Con el objetivo de reducir las impurezas que afectan los parámetros de salida de las celdas, en la figura 6-7 se muestra el análisis de dos factores de la síntesis. En primer lugar se observó el efecto del lavado con la comparación de muestras sin lavar y lavadas con agua (9 veces) y metanol (1 vez al final). Otra forma de ver este mismo efecto, es el disminuir las impurezas presentes al llevar a cabo la síntesis. Para ello se redujo la cantidad de sulfito de sodio Na_2SO_3 agregado en la formación de la fuente de selenio, el selenosulfato de sodio Na_2SeSO_3 . El sulfito de sodio actúa como agente reductor en la formación de la fuente de selenio, y un exceso de Na_2SO_3 le da mayor estabilidad a la fuente de selenio, aumentando su tiempo de vida útil (hasta 1 mes con la cantidad de 3.6 g en refrigeración). Es posible reducir la cantidad de Na_2SO_3 (1.8 g en este estudio), si el reactivo se prepara en pequeñas cantidades y se usa inmediatamente, como se hizo para las síntesis posteriores. Se ejemplifica el efecto de lavado en dos grupos de muestras, la primera de CdSe sintetizado con citrato de sodio como agente acomplejante y la segunda en CdSe sintetizado sin acomplejante. La tabla 6-8 muestra los parámetros de salidas de las celdas mostradas en la figura 6-7.

Se pretendía probar que al reducir la cantidad de reactivos que no están participando directamente en la reacción, tales como el sulfito de sodio, se reduciría también la cantidad de impurezas en el producto final y que esto mejoraría los parámetros de salida de las celdas. Se observa que el lavado sí aumenta la eficiencia de conversión de energía en todos los casos por la reducción de impurezas en los productos finales de CdSe, independientemente de las recetas de síntesis. Bajo las mismas condiciones de síntesis, se observa que al reducir la cantidad de sulfito de sodio también se mejora la eficiencia de conversión, lo cual confirma la hipótesis anterior.

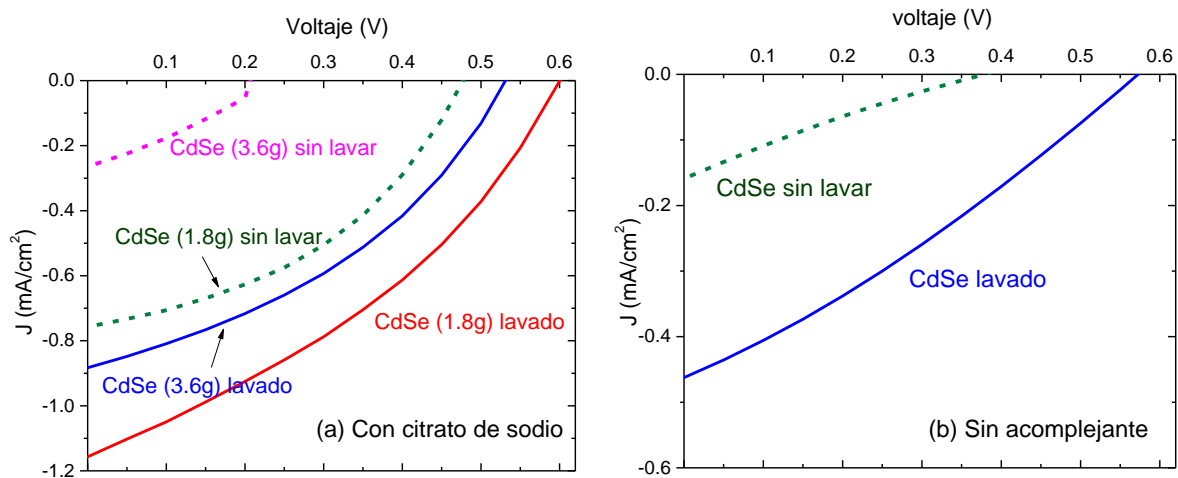


Figura 6-7. Curvas J-V bajo iluminación de las celdas (a) con citrato de sodio como acomplejante de cadmio y (b) sin ningún acomplejante de metales en la preparación de CdSe con amoníaco como fuente de iones hidróxido. (a): CdSe a 80°C 4h (pH 11) con 3.6 y 1.8g de sulfato de sodio en la preparación de la fuente de selenio; (b) CdSe a 80°C 4h (pH 7) con 3.6 g de sulfato de sodio en la preparación de la fuente de selenio.

Tabla 6-8. Parámetros de salida de celdas en bulto de CdSe80°C 4h lavado y sin lavar.

Tipo de celda (sulfato de sodio)		Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
CdSe (3.6g)	Lavado	0.88	0.53	0.37	0.174
CdSe (3.6g)	Sin lavar	0.26	0.21	0.32	0.018
CdSe (1.8g)	Lavado	1.16	0.60	0.32	0.224
CdSe (1.8g)	Sin lavar	0.75	0.47	0.43	0.150
CdSe (sin acomplejante)	Lavado	0.46	0.57	0.29	0.077
CdSe (sin acomplejante)	Sin lavar	0.16	0.37	0.24	0.014

Finalmente el uso de acomplejante para la síntesis de CdSe sí es recomendable por la morfología del producto obtenido; con el acomplejante el polvo de CdSe tiene partículas más pequeñas por una reacción lenta. Esto permite formar una mayor área interfacial entre el CdSe y P3HT, por lo que resulta en una mayor fotocorriente de la celda. Combinando los tres factores, se recomienda usar menos cantidad de sulfato de sodio para la preparación de la fuente de selenio, usar el acomplejante para la síntesis de CdSe y un proceso riguroso de lavado para el producto obtenido, con la finalidad de aumentar la potencia de salida de las celdas de P3HT-CdSe.

6.2.4 Efecto de la proporción Cd:Se

En la figura 6-8 se muestra el efecto de la proporción Cd:Se para tres muestras de CdSe y CdSe/CdS (de 5 y 10mL de TU). Los parámetros de salida de las celdas indican que el excedente de cadmio tiende a mejorar el Voc de las celdas, como se observa en todos los casos de Cd:Se 1.2:1 (tabla 6-9). Este resultado concuerda con los resultados de fotoluminiscencia (figura 4-23), en donde mayor cantidad de cadmio, mayor fotoluminiscencia. Al parecer, el exceso de ión cadmio promueve una formación de cristales de CdSe con menores defectos y reduce la recombinación de portadores de carga en la interface donador-aceptor de electrones.

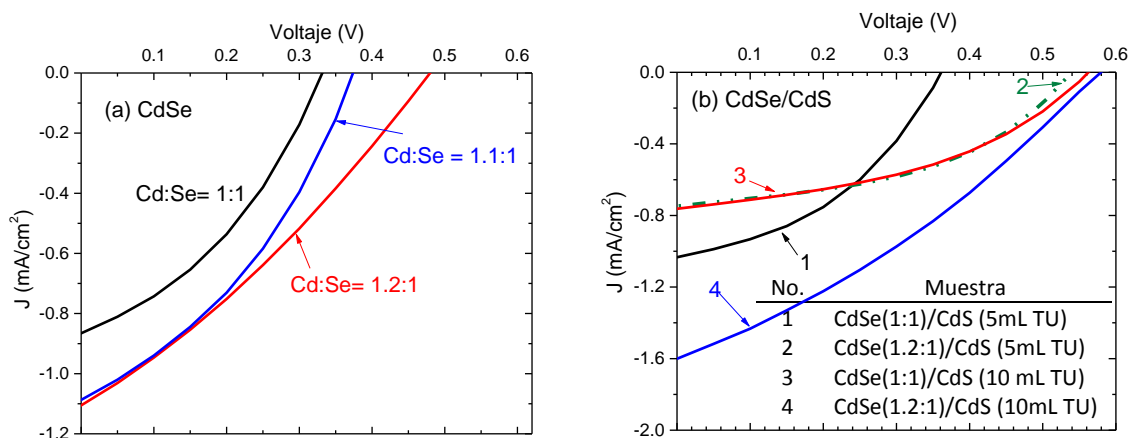


Figura 6-8. Curvas J-V bajo iluminación para comparar el efecto de la proporción atómica Cd:Se: (a) Cd:Se 1:1, 1.1:1, 1.2:1 de CdSe (80°C 4h con citrato de sodio y amoníaco pH 11), (b) núcleo /coraza Cd:Se 1:1 y 1.2:1 de CdSe (80°C 4h con citrato de sodio, amoníaco pH 11)/CdS (60°C 1h con citrato de sodio, amoníaco pH 10) con 5 y 10mL de tiourea.

Tabla 6-9. Parámetros de salida de celdas en bulto de CdSe80°C 4h lavado y sin lavar.

Tipo de celda	Proporción Cd:Se	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
CdSe	1:1	0.87	0.33	0.36	0.104
CdSe	1.1:1	1.08	0.37	0.34	0.137
CdSe	1.2:1	1.10	0.48	0.28	0.147
CdSe/CdS (5mL TU)	1:1	1.03	0.36	0.40	0.149
CdSe/CdS (5mL TU)	1.2:1	0.75	0.54	0.44	0.175
CdSe/CdS (10mL TU)	1:1	0.75	0.56	0.42	0.175
CdSe/CdS (10mL TU)	1.2:1	1.60	0.58	0.31	0.286

6.2.5 Efecto de la fuente de iones hidróxido

En la figura 6-9a se muestran las curvas J-V bajo iluminación de las celdas de bicapa de CdSe sintetizado con citrato de sodio 80°C 4h pH 10 con KOH, amoníaco o sin acomplexante (solo fuentes). La muestra de CdSe con amoníaco es la que presenta la mayor potencia de salida. En la figura 6-9b se muestra las curvas J-V de las celdas de CdS sintetizado con citrato de sodio 60°C 2h pH 10 con KOH o amoníaco. Aquí se observa la misma tendencia, es decir, con amoníaco se obtiene una potencia de salida más alta (ver tabla 6-10).

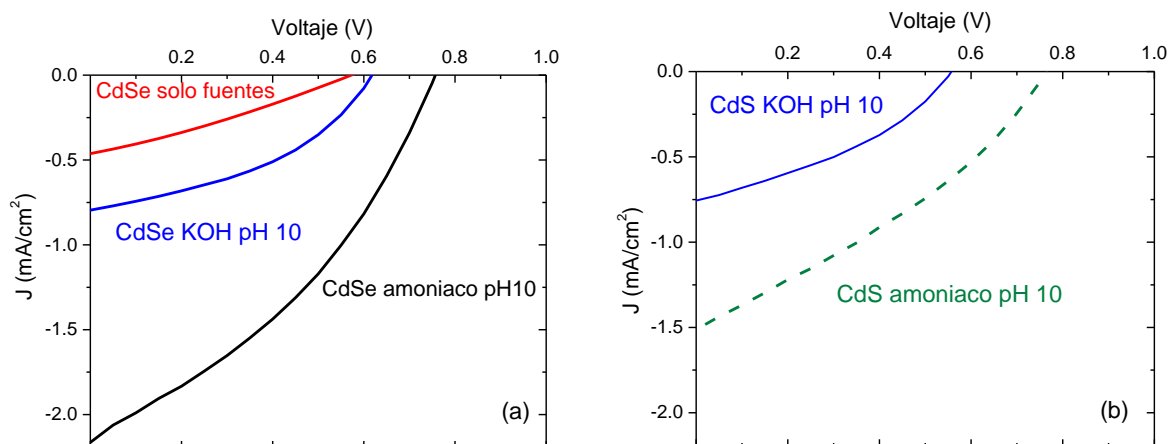


Figura 6-9. Curvas J-V bajo iluminación de celdas en bicapa de (a) CdSe 80°C 4h citrato de sodio con KOH y amoniaco pH 10 y sin acomplejante. (b) CdS 60°C 1h, citrato de sodio, con KOH y amoniaco pH 10.

Tabla 6-10. Parámetros de salida de las celdas en bicapa de CdS(60°C 2h citrato de sodio, KOH pH 9.5) y CdSe(80°C 1h citrato de sodio, KOH pH 9 y 8.5). CdSe y CdS con KOH y amoniaco son incluidos como referencia.

Tipo de celda	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
CdSe solo fuentes (sin acomplejante)	0.46	0.57	0.29	0.077
CdSe amoniaco	2.16	0.75	0.36	0.59
CdSe KOH	0.79	0.61	0.41	0.20
CdS amoniaco	1.51	0.76	0.32	0.37
CdS KOH	0.75	0.55	0.36	0.15

Los polvos de CdSe sin acomplejantes contienen partículas muy grandes por una precipitación rápida y forma un menor área interfacial entre estos polvos y la solución de P3HT, lo cual resulta en una menor fotocorriente y fotovoltaje. El efecto de la fuente de iones hidróxido en el desempeño fotovoltaico de las celdas resultantes puede deberse a los diferentes mecanismos de reacción de los productos de CdSe con amoniaco y con KOH. Como discutimos en los capítulos 3 y 4, el amoniaco tiene una doble función en la síntesis de CdSe y CdS: como acomplejante del metal cadmio y como fuente de iones hidróxido. Al tener dos acomplejantes (citrato de sodio y amoniaco) en una reacción, la formación de los productos finales debería ser más controlada y los productos obtenidos presentarían menos defectos estructurales, lo cual reduciría la recombinación de portadores de carga en la interface de donador-aceptor de electrones y aumentaría la conductividad en la celda. Otra posible explicación puede ser la presencia de impurezas. En la síntesis de CdS con KOH se han detectado trazas de Cd(OH)₂ en los productos finales [7], lo cual es lógico de acuerdo con los mecanismos de formación de los productos de CdS o CdSe con diferentes fuentes de iones hidróxido, como se había comentado en los

capítulos 3 y 4. En el caso del amoníaco se forma una menor cantidad de hidróxido de cadmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ya que el amoníaco reacciona con el ión cadmio formando el complejo $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. En cambio con KOH la formación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ es el proceso intermedio necesario para conducir al producto final, ya sea CdS o CdSe. Las impurezas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ pudieran ser los centros de recombinación de portadores de carga en la interface con P3HT, que causa un menor valor de V_{oc} y J_{sc} en todas las celdas preparadas con los productos inorgánicos sintetizados con KOH.

6.3 Celdas solares con partículas núcleo-coraza

6.3.1 Efecto de la concentración de tiourea en celdas de CdSe/CdS

La formación de núcleo-coraza de CdSe/CdS empieza con la síntesis de CdSe a 80 °C por 4h, seguida por bajar la temperatura de la solución a 60 °C y añadir cierta cantidad de la solución de tiourea (TU) a la solución original de CdSe. La cantidad de TU puede influir en el espesor de la coraza CdS. En la figura 6-10 se muestran las curvas J-V bajo iluminación de celdas de CdSe/CdS con 2, 5 y 10mL de TU 1M y su comparación con las mismas de CdS y CdSe solos para analizar el efecto de la cantidad de TU en la formación de núcleo-coraza. Las tres celdas con CdSe/CdS núcleo-coraza tienen un comportamiento fotovoltaico muy parecido a la de solo CdS, con la diferencia en que la de 5mL de TU 1M muestra un pequeño incremento en la eficiencia de conversión de energía (ver la tabla 6-11). Este resultado es congruente con los obtenidos mediante fotoluminiscencia, donde la intensidad de la emisión es mayor en la muestra de 5mL TU.

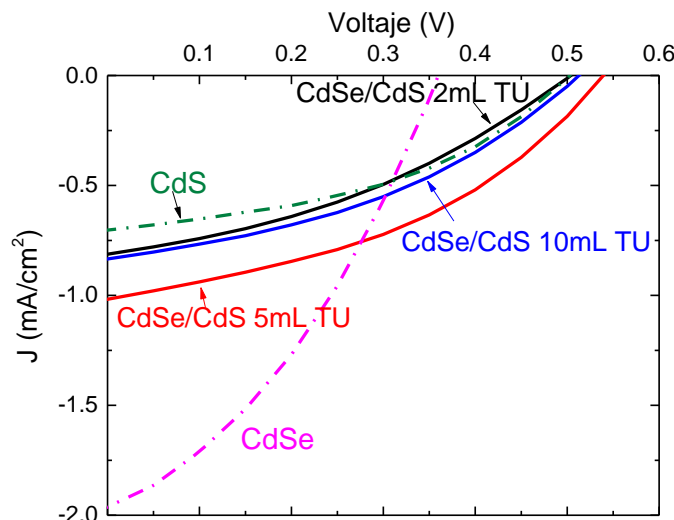


Figura 6-10. Curvas J-V bajo iluminación de las celdas en bicapa de núcleo/coraza CdSe/CdS. Las corazas de CdS (60°C 1h citrato de sodio, amoníaco pH 10.5) fueron preparadas con diferentes cantidades de tiourea (TU): 2, 5 y 10 mL de TU 1M. Los núcleos de CdSe se prepararon bajo las mismas condiciones (80°C 4h citrato de sodio, amoníaco pH 10.5). Las mismas curvas celdas de CdSe y CdS solos (preparados con las mismas condiciones) también están para comparación.

Tabla 6-11. Parámetros de salida y eficiencia cuántica de las celdas en bicapa de núcleo/coraza de CdSe(80°C 4h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5)/CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5) con 2, 5 y 10 mL de TU. CdSe(80°C 4h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5) y CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5) se muestran como comparación. λ_{\max} es la longitud de onda a la que la celda muestra el máximo en la eficiencia cuántica externa (%EQE).

Tipo de celda	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	λ_{\max} (nm)	EQE a λ_{\max} (%)
CdS	0.70	0.50	0.42	0.15	410	3.0
CdSe	1.96	0.35	0.37	0.25	390	4.0
CdSe/CdS 2mL TU	0.81	0.50	0.37	0.15	410	1.8
CdSe/CdS 5mL TU	1.02	0.54	0.40	0.22	410	7.0
CdSe/CdS 10mL TU	0.81	0.51	0.42	0.17	400	2.1

En la figura 6-11 se muestra la eficiencia cuántica de las celdas de CdSe/CdS con 2, 5 y 10mL de TU 1M. En este caso, también la celda de CdSe/CdS de 5mL de TU es la que tiene la mejor eficiencia cuántica del grupo. Todas las celdas muestran una generación de fotoelectrones máxima alrededor de 400nm. En las muestras de CdSe/CdS, la contribución de CdS se observa en la región de 300 a 500nm, mientras que de 500a 750 nm solo se observa la contribución de CdSe. Al aumentar la proporción de CdS en la coraza, la contribución de CdS a la fotocorriente se incrementa. Para la muestra de 10mL de TU ya no se observa el efecto de CdSe, por lo que se puede afirmar que sí aumentó el recubrimiento de las partículas.

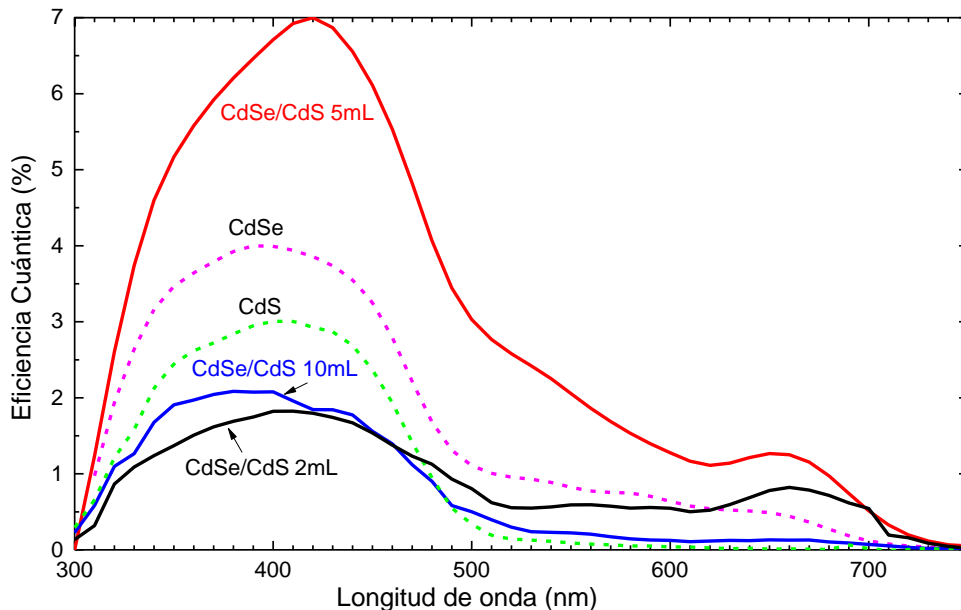


Figura 6-11. Eficiencia cuántica de las celdas en bicapa de núcleo/coraza de CdSe(80°C 4h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5)/CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5) con 2, 5 y 10 mL de TU. CdSe(80°C 4h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5) y CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5) se muestran como comparación.

En la figura 6-12 se muestran las imágenes de SEM de CdSe, CdS y CdSe/CdS 2, 5 y 10mL de TU con un aumento a 500nm. Las muestras de CdSe presentan una superficie lisa, como de láminas (figura 6-12a), mientras que las de CdS muestran una textura granular, como cáscara de nueces (figura 6-12b). La morfología de las muestras de CdSe/CdS sugieren que el CdS se ha depositado sobre los núcleos y no aisladamente: mientras que al aumentar la proporción de TU la apariencia se vuelve más parecida a la de cáscara de nuez que es característica de CdS.

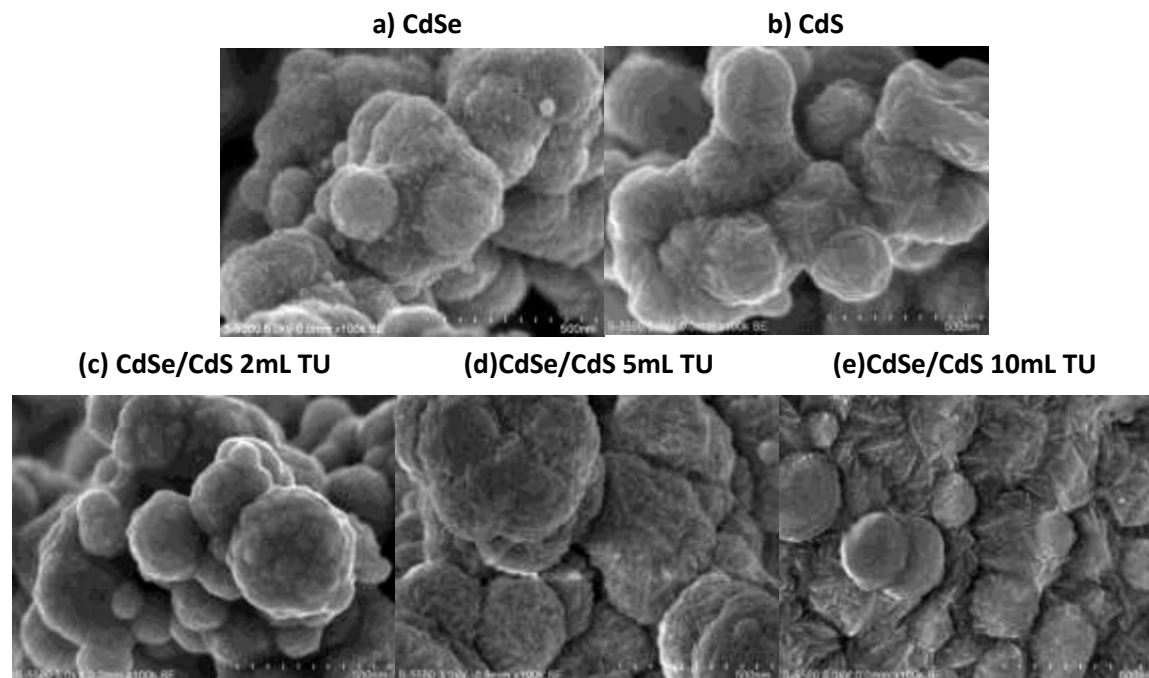


Figura 6-12. Imágenes de SEM de (a) CdSe(80°C 4h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5). (b) CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5). Núcleo/coraza de CdSe(80°C 4h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5)/CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoniaco pH 10.5) con (c) 2,(d) 5 y (e) 10 mL de TU.

En la tabla 6-12 se muestran los resultados del análisis de composición atómica por la técnica de EDS para las cinco muestras. Para CdSe y CdS puros, la proporción de Cd:Se y Cd:S fue de 1.24:1, es decir, aproximadamente 5 átomos de cadmio se asociaron con 4 átomos de selenio o azufre. Esa falta aparente de estequiometría de los compuestos de CdSe y CdS puede deberse a una penetración no profunda de los haces de electrones en los polvos de CdSe y CdS, y el resultado del análisis de elementos indican una mayor concentración de iones de cadmio en la superficie de los productos CdS y CdSe. En cambio, en las muestras de CdSe/CdS, el mismo análisis EDS sugiere una proporción de Cd:(Se+S) de 1: 1.05 a 1: 1.1, es decir, por cada 10 átomos de cadmio habrá como 11 átomos de selenio más azufre aproximadamente. Además la proporción de azufre en el compuesto núcleo-coraza aumenta con la cantidad añadida de TU durante la síntesis; para CdSe/CdS con 2 mL de TU, Cd:Se:S = 1: 1: 0.1, para CdSe/CdS con 5 mL, 1: 0.92: 0.13, y para CdSe/CdS con 10 mL, 1:0.83: 0.25. La proporción Se:S en los compuestos CdSe/CdS, siendo de 10:1, 7:1 y 3.3:1 para 2, 5 y 10mL de TU, muestra una correlación con

el incremento en la cantidad de tiourea añadida, lo que es una fuerte indicación de que el CdS se formó sobre la superficie de CdSe formando compuestos núcleo/coraza CdSe/CdS.

Tabla 6-12. Composición atómica de EDS de CdSe (80°C 4h citrato de sodio, amoníaco pH 10.5)/CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoníaco pH 10.5) con 2, 5 y 10 mL de TU. CdSe (80°C 4h citrato de sodio, amoníaco pH 10.5) y CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoníaco pH 10.5).

Elemento	Porcentaje Atómico ± error (%)				
	CdSe	CdS	CdSe/CdS-2	CdSe/CdS-5	CdSe/CdS-10
Cd	55.29 ± 4.39	55.53 ± 5.98	47.77 ± 3.35	48.57 ± 3.05	48.15 ± 3.37
Se	44.71 ± 5.67	-	47.36 ± 4.05	44.90 ± 3.58	40.00 ± 3.33
S	-	44.47 ± 5.89	4.87 ± 0.78	6.53 ± 0.86	11.85 ± 1.31

De acuerdo con los análisis de elementos por EDS, la concentración de azufre es pequeña en comparación con la de selenio, sobre todo, cuando la cantidad añadida de TU es baja. Por ejemplo, para la muestra de CdSe/CdS con 5 mL de TU añadida, casi 7 átomos de selenio contra 1 de azufre en la capa exterior del producto compuesto. Para corroborar la formación de CdS en la superficie de CdSe, se hizo una mezcla física de CdSe y CdS con un equivalente en proporción atómica de Cd: Se: S de la muestras de 5 mL de TU 1M (muestra CdSe/CdS 5mL), es decir, una proporción molecular entre CdSe y CdS casi 7 a 1. Esta mezcla física se le llama “CdSe+CdS eq. 5mL”. En otras palabras, las dos muestras tienen la misma cantidad de CdSe y de CdS, la diferencia es la distribución de los compuestos: en el caso del núcleo-coraza, el compuesto CdS concentra en la superficie de CdSe, mientras que en la mezcla la distribución de los dos es homogénea.

Con la mezcla física se hizo una celda solar híbrida y su curva J-V bajo iluminación se muestra en la figura 6-13. Como el CdSe es el componente mayoritario, se esperaba que el comportamiento fotovoltaico de la celda se pareciera más al de CdSe solo, lo cual si fue confirmado; la celda de “CdSe+CdS eq. 5mL” tiene un alta Jsc y bajo Voc, muy parecido a la de solo CdSe (Figura 6-10). Esto quiere decir que con un porcentaje volumétrico de 7:1 entre CdSe y CdS, la cantidad de CdS no fue suficiente para influir en la generación de fotovoltaje y fotocorriente de la celda correspondiente. En cambio, si esa misma cantidad de CdS se concentra en la superficie de CdSe, la situación cambia por completo. Se observa en la figura 6-13 que la celda del correspondiente núcleo-coraza “CdSe/CdS 5mL” se comporta como la de CdS solo (Figura 6-10): baja Jsc y alto Voc, lo cual confirma de manera indirecta que en efecto el compuesto CdS se forma como coraza sobre CdSe, y no como mezcla física con CdSe. La tabla 6-13 resume los parámetros de salida de las dos celdas en comparación.

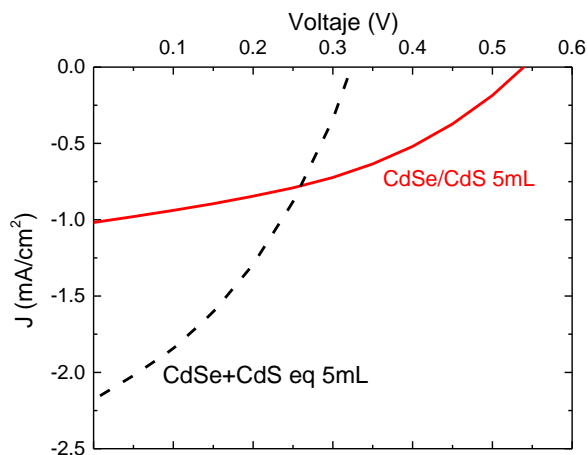


Figura 6-13. Curvas J-V bajo iluminación de las celdas en bicapa de “CdSe+CdS eq 5mL”, que es la mezcla de CdSe+CdS equivalente en peso a la muestra de núcleo/coraza de CdSe (80°C 4h citrato de sodio, amoníaco pH 10.5)/CdS(60°C 1h citrato de sodio, amoníaco pH 10.5) con 5 mL de TU 1M, “CdSe/CdS 5mL”.

Tabla 6-13. Parámetros de salida de celdas en bicapa de CdSe/CdS y CdSe+CdS de 5 mL de TU.

Tipo de celda	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
CdSe/CdS 5mL TU	1.02	0.54	0.40	0.22
CdSe+CdS eq 5mL TU	2.19	0.33	0.36	0.26

Por todos los resultados obtenidos, se puede concluir que con el método de precipitación en un solo paso sí es posible formar corazas de CdS sobre núcleos de CdSe.

6.3.2 Efecto del pH en las celdas de CdS/CdSe

Los compuestos núcleo-coraza de CdS/CdSe, que también les llamamos de “*coraza invertida*” de los de CdSe/CdS, fueron empleados en celdas solares híbridas. La variable más importante para la síntesis de los de coraza invertida es el valor pH de la solución, antes y después de la adición de la fuente de selenio (selenosulfato de sodio) en la solución de CdS, CdS(pH1)/CdSe(pH2). Además la fuente de iones hidróxido que se empleó para la síntesis de los productos inorgánicos afecta el comportamiento fotovoltaico de las celdas. En la figura 6-14 muestran las curvas de J-V bajo iluminación de las celdas formadas con 4 tipos de CdS/CdSe: (a) con amoníaco: CdS(10.5)/CdSe(9.5) y CdS(10.5)/CdSe(8.5) y (b) con KOH: CdS(9.5)/CdSe(9) y CdS(9.5)/CdSe(8.5). Las curvas de J-V de las celdas de CdS y de CdSe solos

sintetizados bajo condiciones similares también están mostradas en la misma figura. Los parámetros de salida de las celdas en la figura 6-14 están listados en la tabla 6-14.

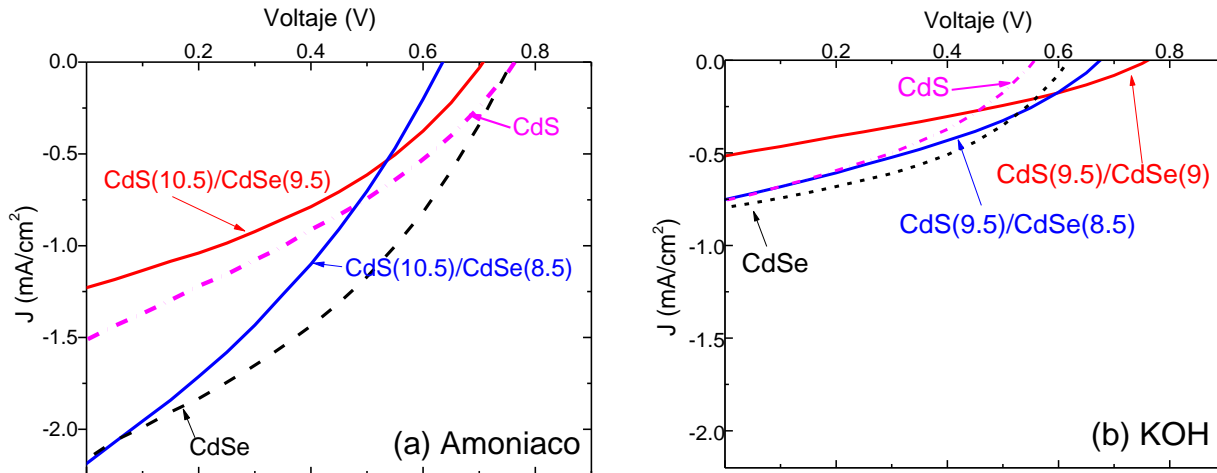


Figura 6-14. Curvas J-V bajo iluminación de celdas solares híbridas en bicapa de P3HT con CdS/CdSe usando (a) amoniaco y (b) KOH como fuente de iones hidróxido. Las celdas de CdSe y CdS también están mostradas en las figuras para comparación.

Tabla 6-14. Parámetros de salida de las celdas en bicapa de núcleo/coraza de CdS(60°C 2h)/CdSe(80°C 1h). CdSe y CdS con KOH y amoniaco son incluidos como referencia.

Tipo de celda	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η (%)
CdSe amoniaco	2.16	0.75	0.36	0.59
CdS amoniaco	1.51	0.76	0.32	0.37
CdS/CdSe(pH 10.5/9.5) amoniaco	1.22	0.70	0.36	0.31
CdS /CdSe (pH 10.5/8.5) amoniaco	2.18	0.63	0.31	0.44
CdSe KOH	0.79	0.61	0.41	0.20
CdS KOH	0.75	0.55	0.36	0.15
CdS/CdSe (pH 9.5/9) KOH	0.51	0.76	0.31	0.12
CdS/CdSe (pH 9.5/8.5) KOH	0.75	0.67	0.34	0.17

La primera observación de la figura 6-14 es el impacto de la fuente de iones hidróxido en las curvas J-V. Al usar el KOH, el desempeño fotovoltaico se empeora en comparación con el amoniaco, independientemente del tipo del compuesto inorgánico, como se había observado en la figura 6-9 y discutido a finales de la sección 6-2-5; en todos los casos se observan las mismas tendencias que los

valores de fotocorriente se redujeron más del 50% cuando se usa KOH en la síntesis comparados a los que se sintetizaron con amoniaco.

En cuanto a los valores de pH en cada etapa de la síntesis, el valor para el núcleo, CdS, se escogió de acuerdo con el tipo de iones hidróxido que da una velocidad de reacción intermedia: 10.5 para el amoniaco y 9.5 para el KOH. El valor de pH para la coraza, CdSe, influye en la velocidad de formación de CdSe: a menor pH, se forma una mayor cantidad de CdSe sobre el núcleo CdS, como se puede apreciar en el comportamiento fotovoltaico de las celdas correspondientes; las corazas de CdSe formadas con pH8.5 en la figura 6-14 muestran una mayor fotocorriente J_{sc} y menor V_{oc} que las de pH 9 o 9.5 en la misma figura, comportamiento típico de CdSe.

Finalmente, cabe destacar que el factor de forma disminuyó en todas las celdas con núcleo-coraza de CdS/CdSe. En los casos de bajo valor de pH para la coraza, posiblemente la formación rápida de CdSe resulte a un producto con un arreglo cristalino más desordenado que conduce a una mayor resistencia eléctrica en las celdas. En los casos de alto valor de pH, puede que se forme también CdS dentro de la coraza de CdSe, dando como resultado materiales desordenados lo que inhibe la conducción de electrones.

6.4 Referencias

1. Kim Y., Kim S. H., Lee H. H., Lee K., Ma W., Gong X., Heeger A. J. (2007). "Limiting factors affecting the performance of polymer:polymer solar cells investigated by gradual doping of soluble fullerene", *Advanced Materials* 18, 572-576.
2. Shaheen S., Brabec C. J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T. y Hummlele J.C. (2001). "Efficient organic plastic solar cells", *Applied Physics Letters* 78, 841-843.
3. Chrivase G., Parisi D. J., Hummelen J. C. y Dyakonov V. (2004). "Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer –fullerene composites", *Nanotechnology* 15, 1317-1323.
4. Benson-Smith J. J. y Nelson J. (2008). "Organic donor-acceptor heterojunction solar cells" en: *Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion*, ed. Archer M. D. y Nozik A. J., Imperial College Press, London, 453-501.
5. DeSio A., Madenaa T., Hubera R., Parisia J., Neyshtadt S., Deschlerb F., Comob E., Espositoc S., Hauffa E. V. (2011). "Solvent additives for tuning the photovoltaic properties of polymer–fullerene solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 3536–3542.

6. Cortina H., Pineda E., Campos J., Nicho M. E. y Hu H. (2011). "Photogenerated charge carrier recombination processes in CdS/P3OT solar cells: effect of structural and optoelectronic properties of CdS films", *Eur Physics Journal of Applied Physics* 55, 30901-30909.
7. Mazón-Montijo D.A., Sotelo-Lerma M., Rodríguez-Fernández L. y Huerta L. (2010). "AFM, XPS and RBS studies of the growth process of CdS thin films on ITO/glass substrates deposited using an ammonia-free chemical process", *Applied Surface Science* 256, 4280–4287.

Capítulo 7: Conclusiones

En este trabajo se logró preparar en un solo paso partículas tipo núcleo/coraza de CdSe/CdS y CdS/CdSe por métodos de solución. Para ello se estudió primero la formación de CdSe principalmente y también de CdS por separado. La síntesis de CdSe se llevó a 80 °C y la de CdS, a 60°C, ambas en soluciones básicas. Se analizaron los factores que influían el rendimiento, la cristalinidad, la pureza, las propiedades ópticas y optoelectrónicas de los dos productos obtenidos. Se diseñaron estrategias adecuadas para lograr la formación de núcleo corazas controlando la temperatura o el pH de la solución de reacción. A continuación se enlistan las conclusiones del trabajo.

7.1 Síntesis y caracterización de CdSe y CdS

Fuente de cadmio

Se compararon cloruro de cadmio CdCl_2 , acetato de cadmio $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y nitrato de cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ como fuentes de cadmio, en orden de solubilidad, siendo el más soluble el cloruro, donde mayor solubilidad implica mayor disponibilidad de iones cadmio. Los productos de CdSe sintetizados con los tres tipos de sales de cadmio muestran un arreglo hexagonal. El tamaño de cristal es ligeramente mayor para cloruro de cadmio que sugiere una cinética de reacción lenta. Las fotografías de los cambios de color en la síntesis a temperatura ambiente muestran que la velocidad de reacción es ligeramente menor para cloruro, siendo similar para nitrato y acetato de cadmio. Además, el ión cloruro como contra-ión contribuye a la mejora de las celdas de CdSe. Finalmente, se formó sulfato de sodio Na_2SO_3 e hidróxido de cadmio CdO en CdSe sintetizado con nitrato de cadmio, por lo que se eligió el CdCl_2 como fuente de iones cadmio para el resto del trabajo.

El acomplejante

La función del acomplejante es retardar la velocidad de reacción para obtener partículas de menor tamaño al controlar la disponibilidad de iones cadmio. También influye en la estructura cristalina del producto al limitar la forma en la que crecen las partículas. Para un mismo tiempo de reacción, se obtuvo un mayor rendimiento (el doble) sin acomplejante en la síntesis de CdSe y CdS. Se comparó el citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y la trietanolamina (TEA) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$. También en este caso, el rendimiento con citrato de sodio es aproximadamente el doble que con TEA.

El citrato de sodio tiene un mayor efecto de apantallamiento del ión cadmio (Cd^{2+}) por ser más voluminoso, pero su interacción con el Cd^{2+} es más débil por formar enlaces solo con los grupos R-OH, mientras que la TEA forma enlaces con los grupos amina $\text{R}_3\text{-N}$ y R-OH. El citrato de sodio formó polvos

de CdSe más finos con mayor rendimiento, los cuales muestran un menor tamaño de cristal que CdSe con TEA, independiente de fuentes de cadmio.

Método de lavado

El mejor proceso de lavado fue el de 10 lavados (9 con agua y 1 con metanol), entre cada lavado las muestras fueron redispersadas mediante ultrasonido durante 15 min y posteriormente fueron centrifugadas y decantadas. Los lavados solamente con metanol no eliminan todas las impurezas, incluso permiten que las sales de sulfito de sodio Na_2SO_3 y óxido de cadmio CdO cristalicen. Se comprobó que el valor de la brecha de energía tiene el mismo valor independientemente del número de lavados pero se observa el incremento en la absorbancia de las muestras lavadas. En fotoluminiscencia también se observa que después de los lavados la intensidad de las señales de las muestras es mayor, lo que indica que los lavados retiran impurezas que apagan la fotoluminiscencia de las muestras. Los espectros son similares desde el lavado 9. Con KOH se requieren menos lavados ya que hay poca variación de 7 a 9 lavados.

Fuente de OH- y valor de pH

El amoníaco es volátil por lo que hay pérdida gradual durante la reacción que es función de las condiciones experimentales, por lo que el pH final varía hasta en 1 unidad en comparación con KOH. La ventaja es que tiene una doble función, además de proporcionar iones hidróxido, también forma complejos con el cadmio, lo que contribuye a aumentar la velocidad de reacción al proporcionar rutas de formación alternativas. Los rendimientos de formación de CdSe muestran que la velocidad de reacción con amoníaco es más rápida que con KOH, ya que actúa también como agente acomplejante.

Por otro lado, el pH tiene influencia en la cinética de la reacción, la solubilidad de los reactivos y productos, la concentración de las especies en solución, el mecanismo de reacción y por consecuencia, las propiedades ópticas y morfológicas de los productos. CdSe se forma predominantemente a $\text{pH} < 9$ y se tienen los rendimientos máximos a pH 8 con ambos, el rendimiento es inversamente proporcional al pH, inclusive aumenta más a pH ácido, aunque por ser tan rápido no es posible formar compuestos núcleo/coraza. Con amoníaco a pH 9 la reacción es más rápida y el producto pasa por una tonalidad rojiza que no se observa con el KOH.

La velocidad de formación de CdS depende directamente de la velocidad de hidrólisis de la tiourea, la cual se puede controlar con el pH y la temperatura. A un mismo valor de pH el producto es más oscuro con amoníaco, las partículas son de mayor tamaño. Los rendimientos de la síntesis de CdS indican que la velocidad de formación de CdS aumenta directamente proporcional al pH para KOH y amoníaco, lo cual es congruente con lo reportado en la literatura, siendo máximo a pH 11 para amoníaco y pH 10 con KOH en el rango del análisis.

7.2 Formación de núcleo-corazas

CdSe/CdS

Por la cinética de reacción, fue relativamente fácil formar la coraza de CdS sobre núcleo de CdSe, ya que la temperatura de reacción del núcleo es más alta que la de coraza. Los resultados de fotoluminiscencia, reflectancia óptica, SEM y TEM muestran la formación de la coraza de CdS sobre núcleo de CdSe.

En la síntesis de CdSe/CdS con KOH, en la etapa de formación de núcleos de CdSe, se eligió un pH básico para poder retardar la reacción lo suficiente como para obtener partículas finas. El valor de 8.5 se determinó al considerar el rango en el que el CdSe se forma rápidamente por lo que se agota la fuente de selenio, para asegurar que al agregar la fuente de azufre, no se forme más CdSe. Posteriormente, para formar la coraza de CdS, se aumentó el pH a 9.5 ya que así, aseguramos que no se forme más CdSe y la síntesis de CdS en ese rango no es tan rápida, por lo que tenemos una coraza de CdS más ordenada sobre el núcleo de CdSe.

Con el amoníaco como fuente de iones hidróxido, la reacción completa se llevó a cabo en el rango de pH de 10.5. Se eligió a 10.5 para el CdSe ya que a este valor de pH se obtiene un rendimiento similar a aquel del KOH a 8.5. Se conservó el mismo valor de pH al agregar la fuente de azufre ya que es muy favorable para la formación de CdS.

CdS/CdSe

La cinética de reacción de CdS y CdSe no favorece la estructura de CdS como núcleo y CdSe coraza. Sin embargo, con ajustes de pH es posible lograr la formación de CdS/CdSe.

Con KOH, se sintetizó el CdS con un pH de 9.5 con el fin de hacer reaccionar toda la fuente de azufre y una vez que se agregue la fuente de selenio ya no se forme más CdS. En la segunda parte, el pH se redujo a 8.5-9, ya que este rango favorece la formación de CdSe. Se varió la cantidad de la fuente de selenio, pero en este rango de pH, la variación del pH es el factor que predomina la cinética, y el efecto del volumen de fuente de selenio agregado no se aprecia.

En las muestras de CdS/CdSe, o de coraza invertida, se observan las mismas tendencias con amoníaco y KOH que en CdSe/CdS: La disminución en la intensidad de la emisión de los compuestos por la coraza de CdSe y un corrimiento hacia el rojo en las señales de CdS/CdSe en comparación con CdSe, aunque la forma del espectro varía más que en los compuestos de CdSe/CdS.

7.3 Celdas solares

Dispersante

El mejor dispersante para CdSe:P3HT y CdSe/CdS:P3HT fue el diclorobenceno DCB, y para CdS:P3HT el dimetilsulfóxido DMS. Sin embargo, el DCB tiene un punto de ebullición de 180.5°C, por lo que el proceso de secado es muy lento, lo que beneficia el reacomodo del polímero, pero puede provocar segregación de las nanopartículas, por lo que se hicieron mezclas de disolventes para determinar el mejor dispersante para preparar los bultos.

Se probaron mezclas de dispersantes polar/no polar) en CdSe:P3HT y CdSe/CdS:P3HT en celdas en bulto (no polar/polar) siendo mejor la mezcla de diclorobenceno/tolueno 70/30. El tolueno es más afín a la fase inorgánica por ser no polar, por ello mejora la miscibilidad al mezclarlo con DCB; pero no supera la eficiencia de las celdas preparadas con DCB, ya que la mezcla de disolventes afecta la homogeneidad de la capa activa, por lo que disminuye la eficiencia de la celda. Se tenían datos reportados de CdSe en DCB, pero no había un estudio en partículas de CdSe/CdS.

Capas activas en bulto vs. bicapa

En las celdas de CdSe la potencia de salida es tres veces mayor para la celda en bulto, lo cual es congruente con el gran número de publicaciones de CdSe que se han realizado en bultos. Para CdSe/CdS vemos el mismo comportamiento. Cabe señalar que si bien el arreglo en bulto ofrece una mejor celda, la desventaja de las celdas en bulto es la falta de reproducibilidad, ya que la menor variación en la horizontalidad del sustrato al depositar la mezcla produce defectos en la celda. El arreglo tipo bicapa ofrece la ventaja de ser más fácil de preparar y la reproducibilidad es mayor.

Lavado y reducción de reactivos secundarios

Un proceso cuidadoso de lavado de los productos de semiconductores inorgánicos (9 veces con y 1 con metanol) mejora la eficiencia de conversión de las celdas resultantes por la reducción de la cantidad de impurezas en la capa activa.

Mezclas vs núcleo/coraza

Para corroborar la formación de corazas se hizo una comparación de celdas de CdSe/CdS y de mezclas físicas de CdSe y CdS con el equivalente en peso de las muestras de 5 y 10mL de TU. En ellas se observó que los compuestos núcleo/coraza se comportan como un material diferente a sus componentes en cuanto a las propiedades ópticas, mientras que la mezcla física si muestra que los componentes de la misma se interfieren mutuamente. Se observa que la que tiene mayor proporción de

CdS tiene mayor Voc y la que tiene menos, tiene mejor fotocorriente, pero los efectos de la mezcla de CdSe+CdS no dan una mejor celda. En el caso de CdSe/CdS se observa una correlación con el aumento en el grosor de la capa de CdS y la forma de la curva es semejante, lo cual también es congruente con los resultados de fotoluminiscencia de las muestras.

Fuente de OH

La celda en bicapa de CdSe:P3HT con amoniaco presenta la fotocorriente más alta, de 2.16 mA y un Voc de 0.7V, con lo que se obtuvo una eficiencia de conversión del 0.59% y un factor de llenado de 0.36. Los parámetros de salida de las celdas de CdSe/CdS con amoniaco también son superiores a las de KOH. En las celdas de (CdSe/CdS):P3HT se observa que la fotocorriente es similar a la de CdS:P3HT, pero si mejora el Voc, por lo que pareciera que sólo se tratara de una celda de CdS donde se ha reducido la recombinación de carga en la interface de CdS y P3HT por ende se observa el incremento de Voc.

En cuanto a las celdas de (CdS/CdSe):P3HT, los resultados son congruentes con los de fotoluminiscencia, la celda de CdS(pH 10.5)/CdSe(pH 9.5), donde se tiene una formación muy lenta de CdSe, es muy parecida a la de CdS, por lo que no hay formación de coraza de CdSe. Sin embargo, en la celda de CdS(pH 10.5)/CdSe(pH 8.5), donde se tiene una formación más rápida de CdSe, la fotocorriente es similar a la de CdSe:P3HT (2.18mA), lo que confirma el depósito de CdSe sobre CdS.

En las celdas en bicapa de CdS, CdSe, CdSe/CdS y CdS/CdSe con KOH se observaron las mismas tendencias que con las celdas del grupo de amoniaco, sólo que los valores de fotocorriente se redujeron más del 50% que en los sintetizados con amoniaco; ya que al formarse una menor cantidad de producto, las impurezas presentes en los productos finales por reactivos sin reaccionar y productos secundarios son mayores. Esto es congruente con las mayores intensidades de emisión de fotoluminiscencia observadas en CdSe y CdS sintetizados con amoniaco.

7.4 Producción Académica

Los resultados presentados en la presente tesis han sido plasmados en dos artículos:

Coria-Monroy C. Selene, Martínez-Alonso Claudia, Sotelo-Lerma Mérida, Hernández José Manuel, and Hu Hailin. "Stabilizer-free CdSe/CdS core/shell particles from one-step solution precipitation and their application in hybrid solar cells." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, DOI 10.1007/s10854-014-2071-3, 1-7(artículo publicado).

Coria-Monroy C. Selene, Sotelo-Lerma Mérida, Martínez-Alonso Claudia, Moreno-Romero Paola, Rodríguez-Castañeda Carlos A and Hu Hailin. "Formation of CdSe/CdS and CdS/CdSe core-shell particles in one step precipitation processes with different alkaline sources" (artículo enviado).

Apéndice A: Deconvolución de Patrones de Difracción de Rayos-X de compuestos de CdSe, CdS, CdSe/CdS, CdS/CdSe.

Tabla A-1. Planos de referencia de CdSe y CdS hexagonal y cúbico.

PDF#08-0459: CdSe <i>Cadmoselite</i>, hexagonal			
2-Theta	d(Å)	I(f)	plano
23.901	3.720	100	100
25.354	3.510	70	002
27.080	3.290	75	101
35.107	2.554	35	102
41.968	2.151	85	110
45.788	1.980	70	103
48.845	1.863	12	200
49.669	1.834	50	112
50.673	1.800	12	201
55.842	1.645	8	202
63.881	1.456	20	203
66.386	1.407	8	210
67.859	1.380	8	211
PDF#19-0191: CdSe <i>black</i>, cúbico			
2-Theta	d(Å)	I(f)	plano
25.354	3.510	100	111
42.008	2.149	55	220
49.698	1.833	25	311
60.941	1.519	2	400
67.081	1.3941	4	331
PDF#41-1049: CdS <i>Greenockite</i>, hexagonal			
2-Theta	d(Å)	I(f)	plano
24.807	3.5861	62	100
26.507	3.3599	91	002
28.182	3.1638	100	101
36.62	2.4519	29	102
43.681	2.0705	48	110
47.839	1.8998	50	103
50.882	1.7931	8	200
51.824	1.7627	31	112
52.796	1.7325	15	201

54.584	1.6799	5	004
58.278	1.5819	3	202
60.839	1.5213	3	104
66.772	1.3998	15	203
69.264	1.3554	5	210

PDF#10-0454: CdS *Hawleyite*, cúbico

2-Theta	d(Å)	I(f)	plano
26.506	3.360	100	111
30.807	2.900	40	200
43.960	2.058	80	220
52.132	1.753	60	311
54.581	1.680	10	222
64.029	1.453	20	400

PDF#01-070-1909: Na₂SO₃ hexagonal

2-Theta	d(Å)	I(f)	plano
14.32	6.179	0.1	001
18.76	4.277	4.6	100
23.68	3.755	79.4	101
28.87	3.090	28.2	002
32.79	2.729	86.7	110
34.66	2.586	100.0	012
35.94	2.497	14.3	11-1
38.04	2.364	4.0	200
40.84	2.208	9.1	021
43.92	2.060	0.1	003
44.24	2.046	1.5	11-2
48.15	1.888	3.6	103
51.07	1.877	48.0	202
53.33	1.787	4.8	120
55.88	1.716	0.9	12-1
58.53	1.644	2.0	11-3
59.48	1.576	13.4	300
60.59	1.553	2.2	203
63.28	1.468	8.2	104
66.56	1.404	0.1	302
68.73	1.365	8.7	220
69.60	1.350	1.3	12-3

PDF#01-076-8931: CdO hexagonal

2-Theta	d(Å)	I(f)	plano
28.76	3.102	41.5	100
31.55	2.833	33.5	002

32.89	2.721	100.0	101
43.21	2.092	18.2	102
50.95	1.791	24.7	110
57.05	1.613	22.0	103
59.56	1.551	3.4	200
61.18	1.514	20.4	112
61.99	1.496	11.8	201
65.89	1.416	1.9	004
68.97	1.360	3.2	202

Tabla A-2. Desplazamientos de los planos de CdSe y CdS con KOH y amoniac.

Muestra	Planos	Intensidad relativa	2 θ	Corrimiento	Área	Intensidad relativa
R112 CdSe Amoniac	23.90 h	1	24.20	0.30	448	1
	25.35 h, c	0.7, 1	25.48	0.13	1299.2	2.9
	27.98 h	0.75	26.88	-1.10	403.2	0.9
R114 CdSe KOH	23.90 h	1	24.23	0.33	680.5	1
	25.35 h, c	0.7, 1	25.58	0.23	544.4	0.8
	27.98 h	0.75	27.02	-0.96	571.6	0.84
R125 CdS Amoniac	24.80 h	0.62	25.01	0.21	320.3	0.49
	26.5 h, c	0.91, 1	26.61	0.11	568.7	0.87
	28.18 h	1	28.27	0.09	653.7	1
R124 CdS KOH	24.80 h	0.62	25.10	0.30	290.7	0.58
	26.5 h, c	0.91, 1	26.67	0.17	556.4	1.11
	28.18 h	1	28.28	0.10	501.3	1

Tabla A-3. Intensidades relativas de las deconvoluciones de la figura 5-2.

Muestra	planos	Intensidad relativa	2 θ	Corrimiento	Área	Intensidad relativa
R114 CdSe KOH	23.90 h	1	24.23	0.33	0.96	1
	25.35 h, c	0.7, 1	25.58	0.23	0.77	0.80
	27.98 h	0.75	27.02	-0.96	0.84	0.84
R120 CdSe (4h) /CdS KOH	23.9 CdSe h	1	24.10	0.2	0.96	1
	24.8 CdS h	0.62	25.19	0.39	0.16	0.17
	25.35 CdSe h,c	0.7,1	25.50	0.15	0.77	0.80
	26.5 CdS h	0.91,1	26.31	-0.19	0.04	0.04
	27.98 CdSe h	0.75	27.02	-0.96	0.84	0.87
R124 CdS KOH	24.80 h	0.62	25.10	0.30	1.05	0.58
	26.5 h, c	0.91, 1	26.67	0.17	2.00	1.11
	28.18 h	1	28.28	0.10	1.80	1
R112 CdSe Amoniaco	23.90 h	1	24.23	0.33	0.59	1
	25.35 h, c	0.7, 1	25.58	0.23	1.69	2.89
	27.98 h	0.75	27.02	-0.96	0.52	0.88
R121 CdSe (4h) /CdS Amoniaco	23.9 CdSe h	1	24.14	0.24	0.59	1
	24.8 CdS h	0.62	23.91	-0.89	- 0.28	-0.47
	25.35 CdSe h,c	0.7,1	25.52	0.17	1.69	2.89
	26.5 CdS h	0.91,1	27.12	0.62	- 0.09	-0.15
	27.98 CdSe h	0.75	27.61	-0.37	0.52	0.88
R125 CdS Amoniaco	24.80 h	0.62	25.1	0.30	1.00	0.49
	26.5 h, c	0.91, 1	26.67	0.17	1.80	0.87
	28.18 h	1	28.28	0.10	2.07	1

Tabla A-4. Intensidades relativas de los planos de la figura 5-10b.

Muestra	planos	Intensidad relativa	2θ	Corrimiento	Área	Intensidad relativa
R114 CdSe KOH	23.90 h	1	24.23	0.33	0.96	1
	25.35 h, c	0.7, 1	25.58	0.23	0.77	0.80
	27.98 h	0.75	27.02	-0.96	0.84	0.87
R134 CdS(pH 9.5) /CdSe(pH 9) KOH	24.8 CdS h	0.62	25.02	0.22	1.05	0.58
	25.35 CdSe h,c	0.7,1	25.40	0.05	0.07	-0.04
	26.5 CdS h	0.91,1	26.54	0.04	2.00	1.11
	27.98 CdSe h	0.75	28.47	0.49	0.36	-0.20
	28.18 CdS h	1	28.18	0.00	1.80	1.00
R141 CdS(pH 9.5) /CdSe(pH 8.5) KOH	24.8 CdS h	0.62	24.97	0.17	1.05	0.58
	25.35 CdSe h,c	0.7,1	25.98	0.63	0.20	0.11
	26.5 CdS h	0.91,1	26.59	0.09	2.00	1.11
	27.98 CdSe h	0.75	-----	-----	-----	-----
	28.18 h	1	28.22	0.04	1.80	1.00
R124 CdS KOH	24.80 h	0.62	25.10	0.30	1.05	0.58
	26.5 h, c	0.91, 1	26.67	0.17	2.00	1.11
	28.18 h	1	28.28	0.10	1.80	1

Tabla A-5. Intensidades relativas de los planos de la figura 5-11b.

Muestra	planos	Intensidad relativa	2 θ	Corrimiento	Área	Intensidad relativa
R125 CdS Amoniaco	24.80 h	0.62	25.1	0.30	1.00	0.49
	26.5 h, c	0.91, 1	26.67	0.17	1.80	0.87
	28.18 h	1	28.28	0.10	2.07	1
R135A CdS(pH 10.5) /CdSe(pH 9.5) Amoniaco	24.8 CdS h	0.62	25.02	0.22	1.00	0.49
	25.35 CdSe h,c	0.7,1	-----	-----	-----	-----
	26.5 CdS h	0.91,1	26.60	0.10	1.80	0.87
	27.98 CdSe h	0.75	28.23	0.25	-	-0.15
	28.18 CdS h	1	28.25	0.07	2.07	1.00
R135B CdS(pH10.5) /CdSe(pH8.5) Amoniaco	23.90 CdSe h	1	24.34	0.44	0.19	0.09
	24.8 CdS h	0.62	25.03	0.23	1.00	0.49
	25.35 CdSe h,c	0.7,1	25.80	0.45	0.28	0.14
	26.5 CdS h	0.91,1	26.58	0.08	1.80	0.87
	27.98 CdSe h	0.75	28.23	0.25	-	-0.27
	28.18 CdS h	1	28.26	0.08	2.07	1.00
R112 CdSe Amoniaco	23.90 h	1	24.23	0.33	0.59	1
	25.35 h, c	0.7, 1	25.58	0.23	1.69	2.89
	27.98 h	0.75	27.02	-0.96	0.52	0.88

Apéndice B: Deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia

Tabla B-1. Intensidades relativas de las deconvoluciones de la figura 3-8.

Muestra	λ (nm)	Área	Intensidad relativa
J0 R125 CdS amoniaco 0.65 mg/mL	521.4	31.3	1.00
	558.9	24.37	0.78
J3 R125 CdS amoniaco 0.025 mg/mL	448.7	4.56	0.33
	492.4	23.24	1.67
	520.8	13.89	1.00
	534.6	19.23	1.38
J4 R125 CdS amoniaco 0.005 mg/mL	433.6	5.08	0.43
	455.5	14.61	1.24
	490	26.5	2.25
	518.9	11.78	1.00
	540.4	12.81	1.09
M0 R124 CdS KOH 1.57mg/mL	493.2	17.15	0.55
	519	31.33	1.00
	560.8	21.26	0.68
M2 R124 CdS KOH 0.31mg/mL	489.2	23.33	1.70
	517.9	13.76	1.00
	533.1	15.32	1.11
M4 R124 CdS KOH 0.01mg/mL	435.6	6.79	0.74
	456.3	11.88	1.30
	488.8	26.82	2.94
	518	9.12	1.00
	545.3	14.84	1.63

Tabla B-2. Intensidades relativas de los planos de la figura 4-9.

Muestra	λ (nm)	Área	Intensidad relativa
D2 R114 CdSe KOH 0.05 mg/mL	448.6	31.81	5.55
	490.4	29.6	5.17
	527.2	5.73	1.00
	543.3	29.5	5.15
D1 R114 CdSe KOH 0.25mg/mL	446.2	21.5	2.18
	488.4	29.83	3.03
	522.9	9.85	1.00
	549.3	26.34	2.67
	661.1	3.54	0.36
D0 R114 CdSe KOH 1.27mg/mL	447.7	15.4	0.75
	486.8	29.8	1.46
	522.5	20.4	1.00
	561.9	16.9	0.83
	694.8	20.2	0.99
C2 R112 CdSe Amoniaco 0.05 mg/mL	429.7	13.11	0.85
	446.7	11	0.72
	484	15.29	1.00
	519.5	15.38	1.00
C1 R112 CdSe Amoniaco 0.24mg/mL	442.1	28.32	6.81
	490.2	39.89	9.59
	529.8	4.16	1.00
	549.1	22.27	5.35
	651.7	3.84	0.92
C0 R112 CdSe Amoniaco 1.22mg/mL	447.2	29.1	1.66
	487.9	27.4	1.57
	519.6	17.5	1.00
	562.7	17.0	0.97
	687.5	7.6	0.43

Tabla B-3. Intensidades relativas de los planos de la figura 4-11.

Muestra	λ (nm)	Área	Intensidad relativa
C0 R112 CdSe Amoniaco 1.22mg/mL	447.2	29.1	1.66
	487.9	27.4	1.57
	519.6	17.5	1.00
	562.7	17.0	0.97
	687.5	7.6	0.43
D0 R114 CdSe KOH 1.27mg/mL	447.7	15.4	0.75
	486.8	29.8	1.46
	522.5	20.4	1.00
	561.9	16.9	0.83
	694.8	20.2	0.99
R0 R111 CdSe HCl 1.25mg/mL	487.7	42.6	2.00

Tabla B-4. Intensidades relativas de las deconvoluciones de la figura 5-5b.

Muestra	λ (nm)	Área	Intensidad relativa
E0 R120 CdS(4h)/CdS KOH 1.28 mg/mL	449.5	19.12	0.99
	488.3	27.38	1.42
	521.5	19.24	1.00
	559.7	15.56	0.81
	694.9	4.94	0.26
E1 R120 CdS(4h)/CdS KOH 0.65 mg/mL	449.5	19.9	1.60
	488.9	26.2	2.11
	521.7	12.4	1.00
	551.22	30.71	2.48
	680.1	4.22	0.34
E3 R120 CdS(4h)/CdS KOH 0.05 mg/mL	444.8	22.09	3.22
	488.9	29.3	4.27
	521.7	6.86	1.00
	551.2	26.34	3.84
	680.1	5.1	0.74
Q0 R122 CdS(2h)/CdS KOH 1.26 mg/mL	451.8	5.72	0.25
	487.4	20.26	0.88
	520.1	22.9	1.00
	568.1	2.71	0.12
	693.2	12.78	0.56
Q1 R122 CdS(2h)/CdS KOH 0.25 mg/mL	448.4	17.92	1.15
	488.1	26.94	1.73
	521.4	15.54	1.00

	554.6	32.04	2.06
	679.1	5.8	0.37
Q3 R122 CdSe(2h)/CdS KOH 0.05 mg/mL	446.8	19.88	2.10
	490.4	26.3	2.77
	524.9	9.48	1.00
	542.9	29.64	3.13

Tabla B-5. Intensidades relativas de las deconvoluciones de la figura 5-6b.

Muestra	λ (nm)	Área	Intensidad relativa
F0 R121 CdSe(4h)/CdS Amoniaco 1.29 mg/mL	448.5	15.00	0.93
	489.5	35.22	2.19
	524.3	16.07	1.00
	559.0	7.69	0.48
	710.2	0.86	0.05
F1 R121 CdSe(4h)/CdS Amoniaco 0.65 mg/mL	448.4	20.36	1.41
	489.0	29.20	2.03
	522.0	14.39	1.00
	557.3	25.86	1.80
	688.0	1.81	0.13
F3 R121 CdSe(4h)/CdS Amoniaco 0.05 mg/mL	436.0	8.53	0.61
	455.5	14.33	1.02
	489.3	23.55	1.68
	519.9	14.00	1.00
	548.6	26.93	1.92
P0 R123 CdSe(2h)/CdS Amoniaco 1.23 mg/mL	450.0	2.62	0.14
	487.4	18.69	1.03
	516.4	18.18	1.00
	701.0	4.27	0.23
F1 R123 CdSe(2h)/CdS Amoniaco 0.62 mg/mL	448.2	17.08	0.96
	488.3	30.65	1.72
	522.8	17.83	1.00
	562.3	22.63	1.27
	681.8	3.43	0.19
F3 R123 CdSe(2h)/CdS Amoniaco 0.05 mg/mL	444.7	19.69	2.16
	490.3	29.34	3.21
	526.6	9.13	1.00
	547.0	30.64	3.36

Tabla B-6. Intensidades relativas de las deconvoluciones PL de la figura 5-14.

Muestra	λ (nm)	Área	Intensidad relativa
R141 CdS/CdSe(pH 8.5) KOH 1.82mg/mL	634.7	58.11	1.00
R134 CdS/CdSe(pH 9) KOH 1.75mg/mL	530.2	13.25	1.00
	561.4	32.79	2.47
	591.9	36.51	2.76
R135A CdS/CdSe(pH 9.5) KOH 2.3 mg/mL	531.9	3.44	1.00
	581.5	62.56	18.19
	634.7	27.80	8.08
R135B CdS/CdSe(pH 8.5) KOH 1.95 mg/mL	691.5	26.58	1.00