



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICO

**DESARROLLO DE SEMICONDUCTORES EXTRACTORES DE CARGAS MEDIANTE
MÉTODOS DE SOLUCIÓN PARA CELDAS SOLARES HÍBRIDAS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALEJANDRO BARAY CALDERÓN

TUTORES PRINCIPALES
Dra. HAILIN ZHAO HU, IER-UNAM
Dra. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA ENES-UNAM

COMITÉ TUTOR
Dra. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ, CIICAp-UAEM
Dr. JOSE SANTOS CRUZ, UAQ
Dr. XAVIER MATHEW, IER-UNAM

TEMIXCO, MORELOS, AGOSTO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Nicho Díaz María Elena
Secretario: Dr. Santos Cruz José
Vocal: Dra. Zhao Hu Hailin
1er. Suplente: Dr. Acevedo Peña Próspero
2do. Suplente: Dra. Arenas Arrocena Ma. Concepción

Lugar donde se realizó la tesis: Temixco, Morelos, México

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

FIRMA

Agradecimientos

Agradezco de manera muy enfática a la Dra. Hailin Zhao Hu y a la Dra. Ma Concepción Arenas Arrocena por compartirme sus conocimientos, por dedicar su tiempo para guiarme durante todo este trabajo doctoral y, sobre todo, por apoyarme de una manera incondicional. Han enriquecido mi vida más allá del aspecto académico. Sin lugar a dudas, un apoyo impagable.

A los revisores por tomarse de otorgar sus valiosas aportaciones a este trabajo: Dra. Ma. Elena Nicho Díaz, Dr. José Santos Cruz y Dr. Próspero Acevedo Peña.

Agradezco a los siguientes técnicos académicos del IER-UNAM

- * M.C. Ma. Luisa Ramón García por el apoyo técnico en las mediciones de difracción de Rayos-X.
- * Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo técnico en las mediciones de SEM
- * M.C. Gildardo Casarrubias Segura por el apoyo técnico en las mediciones de I-V
- * Ing. Oscar Gómez Daza por el apoyo técnico en las mediciones de espectroscopía UV-Vis y por apoyo en evaporaciones térmicas.

También agradezco al M.C.I.M. Eulises Regalado Pérez del IER-UNAM por el apoyo en las mediciones de espectroscopía Raman.

De igual forma mis agradecimientos al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa del IFUNAM por las mediciones de SEM.

Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme realizar mis estudios de Doctorado en sus instalaciones.

Al CONACyT por otorgarme la beca durante mi periodo doctoral.

A los proyectos CONACyT-SENER CeMIE-SOL (2013-2, P27), CONACyT-Fronteras de la Ciencia 2016-2024, PAPIIT-DGAPA (IN115018) y PAPIIT-DGAPA (IN102619).

A quienes fueron mis compañeros de laboratorio a lo largo de todo este periodo, sobre todo a Claudia por compartirme gran parte de sus conocimientos, colaborar conmigo y por apoyarme dentro y fuera del laboratorio desde tiempos inmemorables.

A mis compañeros Fabián, Jaquelina, Dulce, Evelyn, Chely, Omar y Lucía por ser más que mis compañeros, mis amigos.

A Carlos, Paola, Mateus y Asiel por sus aportaciones en los procesos de mediciones de celdas y por enseñarme la importancia de poder trabajar en todo tipo de ambientes de trabajo, diferentes a los que estaba acostumbrado.

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico sobre todo a mis padres Marcos y Carmina por encargarse de que nada me faltara en lo material, intelectual y espiritual a lo largo de toda mi vida. Sin ustedes no sería nada.

También se lo a Edi por llegar en uno de los momentos más cruciales de mi vida y enseñarme que puedo pintarla del color que yo quiera. Le has dado un nuevo significado a la palabra FELICIDAD.

Contenido

Resumen.....	I
Abstract.....	III
Abreviaturas.....	V
Introducción.....	VI
Planteamiento del problema.....	IX
Justificación.....	X
Objetivos.....	XI
Estrategia experimental.....	XII

Capítulo 1. Fundamentos básicos.

1.1 Principio de funcionamiento de celdas solares híbridas.....	1
1.2 Tipos, modificaciones y aplicaciones de semiconductores transportadores de electrones.....	11
1.2.1 Sulfuro de cadmio.....	12
1.2.2 Modificaciones catiónicas y aniónicas a películas delgadas de CdS.....	14
1.3 Tipos, modificaciones y aplicaciones de semiconductores transportadores de huecos.	15
1.3.1 P3HT.....	15
1.3.2 Tiocianato de cobre.....	16
1.3.3 Spiro-OMeTAD.....	18

Capítulo 2. Metodología y desarrollo experimental

2.1 Elaboración de películas delgadas transportadoras de electrones.....	19
2.1.1 Depósito de películas de CdS por baño químico.....	19
2.1.2 Modificación catiónica de películas de CdS con HgCl ₂	21
2.1.3 Modificación aniónica de películas de CdS con H ₂ S.	22
2.1.4 Depósito de películas CdS-MW y CdS-MW _{CBD}	23
2.1.5 Pasivación de películas de CdS con óxido de grafeno reducido (rGO).....	25
2.2 Elaboración de películas delgadas transportadoras de huecos.....	26
2.2.1 Depósito de películas de P3HT.....	26
2.2.2 Depósito de películas de CuSCN.....	29
2.2.3 Depósito de películas de Spiro-OMeTAD.....	30
2.3 Técnicas de caracterización.....	31
2.3.1 Determinación de fotoconductividad.....	31
2.3.2 Difracción de Rayos X.....	31

2.3.3	Espectroscopía Raman.....	32
2.3.4	Microscopía electrónica de barrido.....	32
2.3.5	Espectroscopía UV-Vis.....	32
2.3.6	Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X.....	33
2.3.7	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X.....	33
2.3.8	Determinación de propiedades electroquímicas.....	33
2.3.9	Medición de espesores de películas delgadas.....	36
2.3.10	Determinación del desempeño fotovoltaico de celdas solares.....	36

Capítulo 3. Propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas de películas delgadas transportadoras de cargas.

3.1	Películas delgadas de CdS por baño químico (CdS-CBD).....	38
3.1.1	Morfología de CdS-CBD.....	39
3.2	Modificaciones superficiales de películas de CdS-CBD.....	39
3.2.1	Propiedades eléctricas, cristalinas, morfológicas y ópticas de películas de CdS modificadas.....	40
3.2.2	Análisis químico y elemental por medio de EDS y XPS de películas de CdS modificadas.....	46
3.3	Niveles energéticos de CdS-CBD, CdS:Hg y CdS-sulf.....	49
3.4	Películas de CdS-MW.....	52
3.4.1	Morfología de bicapa CdS-CBD/CdS-MW.....	53
3.5	Películas de CuSCN.....	56
3.6	Niveles energéticos de HTMs.....	59

Capítulo 4. Dispositivos fotovoltaicos con distintos materiales transportadores de cargas.

4.1	Evaluación de ETMs en dispositivos basados en perovskita.....	61
4.1.1	CdS-CBD con diferentes condiciones de depósito.....	62
4.1.2	CdS-CBD vs CdS:Hg en celdas con perovskita de 1 y 2 pasos....	65
4.1.3	rGO como capa pasivadora de CdS-CBD y CdS:Hg.....	68
4.1.4	CdS-CBD vs CdS-MW.....	69
4.1.5	Eficiencia cuántica de celdas con CdS-MW.....	77
4.2	Evaluación de HTMs en dispositivos fotovoltaicos.....	79
4.2.1	P3HT vs CuSCN en dispositivos sin perovskita.....	79
4.2.2	P3HT vs CuSCN en dispositivos con perovskita.....	93
4.2.3	P3HT vs Spiro-OMeTAD en dispositivos con perovskita.....	96
	Conclusiones.....	98
	Referencias.....	103
	Anexos.....	111

Resumen

La creciente demanda de energía a nivel global ha generado la búsqueda de alternativas que aminoren la sobreexplotación de los combustibles fósiles, cuya naturaleza resulta no renovable e impactante de forma negativa para el medio ambiente. Estas alternativas se basan en fuentes renovables de energía, dentro de las cuales la energía solar tiene uno de los mayores potenciales de aprovechamiento, además de ser favorable para la conservación de la naturaleza. Este aprovechamiento es posible gracias a celdas solares que se han desarrollado de forma continua a lo largo de las últimas décadas. Este desarrollo se puede dividir en tres generaciones, dentro de las cuales, la tercera se distingue por acoplar las ventajas de materiales semiconductores inorgánicos y orgánicos, lo que las convierte en celdas solares híbridas (HSC). Estos materiales funcionan como aceptor o donador de electrones, o bien, como materiales transportadores de cargas (electrones y huecos) en una HSC. Dentro de estos materiales, el sulfuro de cadmio (CdS) es un calcogenuro tipo-n ampliamente utilizado para trabajar como aceptor, o bien, como material transportador de electrones (ETM) o capa transportadora de electrones (ETL), debido a sus provechosas propiedades físicas, químicas y ópticas, además de su fácil síntesis en forma películas delgadas con el método de depósito por baño químico (CBD). Por otro lado, diferentes materiales semiconductores tipo-p han sido ampliamente utilizados como donadores de electrones, tal es el caso del poli (3-hexiltiofeno) (P3HT), o bien, como materiales transportadores de huecos (HTM) o capas transportadoras de huecos (HTL), como lo son el caso del tiocianato de cobre (CuSCN), el 2,20,7,70-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,90-spirobifluoreno (Spiro-OMeTAD) y el mismo P3HT, todos ellos viables para fabricar películas delgadas por el método de *spin coating* con una alta procesabilidad y estabilidad para ser depositadas bajo condiciones ambientales.

En el presente trabajo se depositaron películas delgadas de CdS por CBD (CdS-CBD) y se modificaron mediante intercambios iónicos con iones de mercurio Hg^{2+} (CdS:Hg) y azufre S^{2-} (CdS-sulf) con la intención de mejorar sus propiedades eléctricas, además se depositaron películas de CdS por el método de microondas

(CdS-MW). Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), respuesta fotoconductividad, Difracción de Rayos-X (XRD), Espectroscopía UV-Vis, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y evaluación por métodos electroquímicos como Espectro de Impedancia Electroquímica (EIS), Voltamperometría cíclica (CV) y determinación de nivel de banda plana por medio de la ec. de Mott-Schottky (MS). También se optimizaron las condiciones de depósito del P3HT y CuSCN, a este último se le dieron diferentes tratamientos térmicos (TT) y se caracterizó por UV-Vis, XRD y respuesta fotoconductiva para determinar el TT óptimo.

Finalmente, se evaluaron las películas de CdS obtenidas en celdas basadas en perovskita con una Eficiencia de Conversión de Energía (PCE) máxima obtenida de 6.83% con el CdS-MW, donde salen a relucir altos valores de J_{sc} y V_{oc} de 24.83 mA/cm² y 0.92 V, respectivamente.

Por el lado del P3HT y el CuSCN, se compararon sus rendimientos en celdas con perovskita con dióxido de titanio (TiO₂) como ETM, donde el CuSCN mostró valores de J_{sc} más altos respecto al P3HT. Sin embargo, en pruebas comparativas de P3HT vs Spiro-OMeTAD en celdas con CdS como ETM, el P3HT mostró valores de J_{sc} , V_{oc} y FF más elevados, con una PCE de 6.63%. Al parecer, el P3HT es el HTM que mejor se acopla con el CdS como ETM en este tipo de celdas.

Abstract

The growing demand for energy at a global level has generated the search for alternatives that reduce the overexploitation of fossil fuels, whose nature is non-renewable and has a negative impact on the environment. These alternatives are based on renewable sources of energy, within which solar energy has one of the greatest potential for use, as well as being favorable for nature conservation. This use is possible thanks to solar cells that have been developed continuously over the last decades. This development can be divided into three generations, within which the third is distinguished by coupling the advantages of inorganic and organic semiconductor materials, which makes them hybrid solar cells (HSC). These materials work as acceptor or donor of electrons, or as charge carrying materials (electrons and holes) in an HSC. Within these materials, cadmium sulphide (CdS) is an n-type chalcogenide widely used to work as an acceptor, or as an electron transport material (ETM) or electron transport layer (ETL), due to its beneficial properties physical, chemical and optical, in addition to its easy synthesis in the form of thin films with the chemical bath deposition method (CBD). On the other hand, different p-type semiconductor materials have been widely used as electron donors, such as poly (3-hexylthiophene) (P3HT), or as hole transporting materials (HTM) or hole transporting layers (HTL), as are the case with copper thiocyanate (CuSCN), 2,20,7,70-tetrakis- (N, N-di-p-methoxyphenylamine) -9,90-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) and the same P3HT, all of them viable to manufacture thin films by the spin coating method with high processability and stability to be deposited under environmental conditions.

In this work, CdS thin films were deposited by CBD (CdS-CBD) and modified by ion exchanges with Hg^{2+} mercury (CdS: Hg) and S^{2-} sulfur (CdS-sulf) with the intention of improving their electrical properties, also CdS films were deposited by the microwave method (CdS-MW). The samples obtained were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), photoconductivity response, X-Ray Diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) and evaluation by electrochemical methods such as Electrochemical Impedance

Spectrum (EIS), Cyclic Voltammetry (CV) and determination of flat band level by means of Mott-Schottky equation (MS). The coating conditions of the P3HT and CuSCN were also optimized; the latter was given different thermal treatments (TT) and was characterized by UV-Vis, XRD and photoconductive response to determine the optimal TT.

Finally, the CdS films obtained in perovskite-based cells with a maximum Energy Conversion Efficiency (PCE) of 6.83% reached with the CdS-MW were evaluated, where came out high J_{sc} and V_{oc} values of 24.83 mA/cm² and 0.92 V, respectively.

On the P3HT and CuSCN side, their yields in cells were compared with perovskite with titanium dioxide (TiO₂) as ETM, where the CuSCN showed higher J_{sc} values with respect to P3HT. However, in comparative tests of P3HT vs Spiro-OMeTAD in cells with CdS as ETM, P3HT showed higher J_{sc} , V_{oc} and FF values, with a PCE of 6.63%. Apparently, the P3HT is the HTM that best matches the CdS as ETM in this type of cell.

Abreviaturas

α : Coeficiente de Absorción Óptica
AM: Masa de Aire
BC: Banda de Conducción
BV: Banda de Valencia
CBD: Depósito por Baño Químico
CdS: Sulfuro de Cadmio
CdS-CBD: Sulfuro de cadmio por baño químico
CdSe: Selenuro de Cadmio
CdS:Hg: Sulfuro de cadmio impurificado con mercurio
CdS-MW: Sulfuro de cadmio por microondas
CdS-sulf: Sulfuro de cadmio impurificado con azufre
CdTe: Teluro de Cadmio
CIGS: Cobre-Indio-Galio-Selenio
CV: Voltamperometría Cíclica
DB: Doctor Blade
DCB: Diclorobenceno
DSSC: Celdas Solares Sensibilizadas por Tinte
CuSCN: Tiocianato de cobre
e⁻: Electrones
EDS: Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X
E_{fb}: Potencial de Banda Plana
E_g: Banda de energía prohibida
EIS: Espectro de Impedancia Electroquímica
E_{ocp}: Potencial de Circuito Abierto
EQE: Eficiencia Cuántica Externa
ETM: Material Transportador de Electrones
FF: Factor de Llenado
g: Goteo
h⁺: Huecos
HOMO: Orbital Molecular más alto ocupado.
HSC: Celdas Solares Híbridas
HTM: Material Transportador de Huecos
I_{max}: Corriente Máxima
IP: Potencial de Ionización

I_{sc}: Corriente a Corto Circuito
ITO: Óxido de Indio dopado con Estaño
I-V: Corriente- Voltaje
LED: Diodo Emisor de Luz
Li-TFSI: sal de litio de bis (trifluorometano) sulfonimida
LUMO: Orbital Molecular más bajo desocupado.
MEH-PPV: Poli (2-metoxi,5-(2'-etil)-hexiloxi-p-fenilenvinilo)
MS: Determinación de nivel de banda plana por ec. de Mott-Schottky
MW: Microondas
N_D: Densidad de Portadores Donantes
P3HT: Poli (3-hexiltiofeno)
PCBM: [6,6]fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester
PCE: Eficiencia de Conversión de Energía
P_{in}: Potencia Incidente
P_{max}: Potencia Máxima
PVP: Polivinilpirrolidona
R: Reflectancia
rGO: Óxido de Grafeno reducido
SC: Spin Coating
SEM: Microscopía Electrónica de Barrido
SM: Sulfuros Metálicos
Sp: Spray
Spiro-OMeTAD: 2,20,7,70-tetrakis-(N,N-di-p-metoxifenilamina)-9,90-spirobifluoreno
T: Transmitancia
TBP: 4-terc-butilpiridina
TCB: Triclorobenceno
TiO₂: Dióxido de Titanio
TT: Tratamiento Térmico
V_{max}: Potencial Máximo
V_{oc}: Potencial a circuito abierto
XPS: Espectroscopía Foelectrónica de Rayos-X
XRD: Difracción de Rayos-X
ZnO: Óxido de Zinc

Introducción

La energía generada a partir del aprovechamiento de la radiación solar, el viento, la biomasa, los residuos, las mareas y olas se define comúnmente como energía renovable. En contraste con la energía obtenida de manera convencional, la energía renovable es limpia e inagotable. Debido a su rápido desarrollo mundial, se espera que sustituya varias fuentes de energía convencionales y ocupe una posición líder en la generación y consumo de energía mundial [1]. Dentro de las energías renovables, la energía solar fotovoltaica ha tenido un aumento considerable dentro de los mercados mundiales de energía [2].

El efecto fotovoltaico es la base de la conversión de luz recibida por el Sol en energía eléctrica en las celdas solares[3].

Las celdas solares se clasifican en tres generaciones:

Primera generación: Son celdas basadas en obleas de silicio y su presencia predomina en el mercado. Su PCE se encuentra muy próxima al límite teórico del 31%[4]. La desventaja más grande en esta generación de celdas es el alto costo que representa su fabricación además de tratarse de dispositivos que no tienen ninguna posibilidad de ser mecánicamente flexibles[5].

Segunda generación: Reduciendo considerablemente el costo de fabricación respecto a las celdas de primera generación, las celdas solares de segunda generación consisten en el depósito de películas delgadas mediante diferentes métodos como el depósito químico de vapor. Materiales como el CdTe (teluro de cadmio) y el cobre-indio-galio-selenio (CIGS) se aplican en forma de película delgada sobre un sustrato rígido como el vidrio, utilizando de esta manera una cantidad muy pequeña de material.[2]

Tercera generación: Son celdas que incluyen materiales diferentes a las generaciones anteriores, como materiales inorgánicos, nanocristales y tintas sensibilizadoras, dando lugar a la fabricación de celdas solares orgánicas e

híbridas. Estas celdas aún se encuentran en desarrollo con avances importantes en valores de PCE[6].

Durante las últimas dos décadas, los semiconductores orgánicos han mostrado potencial para formar heterouniones que puedan ser utilizados para celdas solares fotovoltaicas. Una heterounión se forma con dos tipos de semiconductores en contacto: uno tipo-n (o aceptor de electrones) y uno tipo-p (o donador de electrones)[7].

Las celdas solares orgánicas utilizan polímeros conjugados, para los cuales la movilidad de electrones es extremadamente baja, mientras que por otro lado la mayoría de los semiconductores inorgánicos son buenos candidatos para ser aceptores de electrones. Por lo tanto, se ha probado la introducción de un material inorgánico para el transporte de electrones, dando lugar a las celdas solares híbridas que combinan la estabilidad y alta movilidad de electrones de los semiconductores inorgánicos con el procesamiento a baja temperatura del polímero orgánico[7], [8].

Estas celdas solares han tomado un interés creciente como dispositivos fotovoltaicos estables, de bajo costo y mecánicamente flexibles además de la alta movilidad de electrones y la excelente estabilidad física y química de los semiconductores inorgánicos, así como la flexibilidad y fácil depósito del polímero semiconductor[9]–[11].

Los polímeros conductores de huecos han sido combinados con una amplia cantidad de nanomateriales inorgánicos como el CdS, TiO₂, óxido de zinc (ZnO) y selenuro de cadmio (CdSe) entre otros[10], [12]. Además, la mayoría de estos materiales poseen una banda de energía prohibida, también conocida como *bandgap* (E_g), apto para funcionar como material ventana.

Además de las estructuras orgánico-inorgánico, recientemente se han desarrollado celdas solares híbridas basadas en perovskita[13]. Este material se coloca entre el material inorgánico y el orgánico convirtiéndolos en ETM y HTM,

respectivamente. Algunos de los materiales más comunes utilizados como HTMs han sido P3HT[14], CuSCN[15] y Spiro-OMeTAD[16].

La conductividad de los materiales transportadores de cargas es un factor determinante para el rendimiento de una celda solar, ya que una menor conductividad resulta en una caída de voltaje [17].

En la presente tesis doctoral, se desarrollarán celdas solares con materiales semiconductores que funcionen como transportadores de cargas, utilizando como ETM películas delgadas de CdS sintetizadas por baño químico y por microondas; además de usar como HTM películas delgadas de CuSCN, P3HT y spiro-OMeTAD dopadas con Li-TSFI y TBP, todas depositadas por el método de *spin coating*. Todo esto para lograr el aumento de la PCE con el incremento de la conductividad de los transportadores de cargas, además de reducir el problema de estabilidad que es el punto débil de las celdas solares basadas en perovskita.

Planteamiento del problema

En las celdas solares híbridas, los materiales transportadores de cargas juegan un papel fundamental para cederles un buen funcionamiento. Recientemente, diversos tipos de materiales se han utilizado como ETMs en celdas solares híbridas, tal es el caso del polímero [6,6]fenil-C₆₁-ácido butírico metil ester (PCBM) comúnmente utilizado por tener ventajas como una gran solubilidad en solventes orgánicos y bajas temperaturas de procesamiento. Desafortunadamente, este material presenta una alta sensibilidad al agua, lo que resulta en la degradación del material y la consecuente disminución en los parámetros de salida del dispositivo[11]. Otro de los materiales más comúnmente utilizados es el TiO₂ por tener una excelente transparencia y alta estabilidad química, el principal problema que existe con este material es su alta temperatura de procesamiento necesaria para obtener la fase cristalina en la que presenta sus niveles energéticos óptimos para trabajar como material transportador de carga, este tratamiento térmico representa un consumo energético muy alto comparado con otros materiales que no lo requieren, lo que se traduce en una mayor emisión de dióxido de carbono a la atmósfera[7], [18]. En cambio, existen materiales semiconductores II-VI, tal es el caso del CdS [7], con propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para ser utilizado como ETM cuyo procesamiento no requiere de altas temperaturas, es inmune a cualquier efecto de humedad y tiene alta estabilidad química[7]. Por el lado de los HTMs, a pesar de que se han probado y modificado diferentes materiales orgánicos para mejorar la extracción de cargas, estos materiales presentan menor estabilidad y valores de conductividad mucho más bajos que los ETMs, lo que genera un desequilibrio entre ambos transportadores de cargas, incluso se han probado mezclas en volumen entre ellos como es el caso del P3HT con spiro-OMeTAD[19]. También se ha incorporado CuSCN, que presenta mejores propiedades conductivas, de estabilidad y transparencia para celdas solares con estructura invertida. La comparativa entre diferentes HTMs ha sido necesaria y ampliamente reportada en la búsqueda de las mejores opciones[17].

Justificación

El desarrollo y la mejora de estos dispositivos se han venido dando a través del trabajo realizado bajo diferentes enfoques, como la modificación de la naturaleza de la capa fotoactiva, así como el desarrollo y optimización de nuevas técnicas de fabricación. Sin embargo, también se pueden modificar y utilizar diferentes materiales extractores de cargas, tanto ETMs como HTMs, y así elevar el rendimiento del dispositivo[20].

Es por esto que, motivados por el interés que se tiene hoy en día en esta generación de celdas, las propiedades ópticas y eléctricas de los HTMs en conjunto con su fácil método de depósito por *spin coating* y la estabilidad, conductividad y valores de niveles energéticos que presentan los ETMs, este proyecto doctoral está enfocado a desarrollar materiales semiconductores que funcionen como transportadores de cargas en celdas solares híbridas basadas en perovskita, principalmente para la optimización de la extracción de electrones y huecos desde la capa fotoactiva hacia los electrodos, permitiendo así una mejor recolección de cargas que incrementen los parámetros de salida de la celda.

Objetivos

Objetivo principal

Obtener capas transportadoras de cargas conductoras que incrementen los parámetros de salida de celdas solares híbridas.

Objetivos específicos

1. Optimizar el depósito de películas de CdS por el método de baño químico y por microondas en función de la temperatura y tiempo de depósito.
2. Modificar estructural y superficialmente películas de CdS a través de impurificaciones por intercambio iónico que incrementen su conductividad.
3. Comparar el desempeño de películas de CdS obtenidas como ETM en celdas solares híbridas.
4. Determinar el rendimiento de las HTLs de P3HT, CuSCN y Spiro-OMeTAD en celdas solares basadas en perovskita.

Estrategia experimental

Para llevar a cabo el estudio de los materiales transportadores de cargas que son objeto de análisis en la presente tesis doctoral, se presenta el procedimiento seguido para obtener las condiciones necesarias para su manipulación en forma de películas delgadas y la caracterización de sus propiedades resultantes de los fenómenos ocurridos en sus estructuras tras su síntesis, depósito y/o modificaciones a las que fueron conducidas, además de su aplicación dentro de la arquitectura de una celda solar híbrida.

Las películas delgadas de CdS se depositaron mediante el método de CBD y por el método de microondas (MW) de modo que las variables de estudio fueron la temperatura y el tiempo de reacción para controlar su espesor. El CdS se depositó sobre sustratos de vidrio Corning y sustratos de óxido de indio dopado con estaño (ITO) para caracterizarlas y aplicarlas en celdas solares, respectivamente. La caracterización de las propiedades estructurales se hizo mediante espectroscopía Raman y difracción de rayos X (XRD). La determinación de las propiedades óptica, eléctrica, morfológica, química y elemental se hizo por medio de las técnicas de espectroscopía UV-Vis, respuesta fotoconductiva, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), respectivamente. También, se determinaron sus propiedades electroquímicas utilizando los métodos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), voltamperometría cíclica (CV) y la determinación del nivel de banda plana por la ecuación de Mott-Schottky (MS).

El P3HT, CuSCN y Spiro-OMeTAD se depositaron por el método de *spin coating* en función de la concentración de solución, la velocidad y el tiempo de giro de depósito. Se les realizaron mediciones de respuesta fotoconductiva, espectroscopía UV-Vis y los métodos electroquímicos que se realizaron para el CdS.

Los dispositivos fotovoltaicos que se fabricaron se dividieron en aquellos que incorporaron perovskita dentro de su estructura como material absorbedor y aquellas en las que no fue incorporada. Su fabricación, partió con el lavado de sustratos de ITO, seguido del depósito de CdS por CBD y MW. Posteriormente, se incorporó la película de perovskita por *spin coating* y en seguida se le depositó la HTL. Finalmente, se depositaron contactos de oro por el método de evaporación térmica. Los dispositivos terminados fueron evaluados en un simulador solar bajo una irradiancia con potencia de un sol.

Capítulo 1. Fundamentos básicos.

Para poder analizar el funcionamiento de los materiales transportadores de cargas dentro de la estructura de una celda solar híbrida, en este capítulo se presentan los fundamentos básicos de cada uno de los materiales que fueron objeto de estudio en el presente trabajo. Primero, se muestran las características de las celdas solares híbridas, incluyendo las celdas basadas en perovskita como un material emergente en años recientes dentro del marco de las celdas solares híbridas y su ejercicio como absorbedor de luz dentro de su estructura. Posteriormente, se abordarán los tipos de materiales que funcionan como ETM, específicamente el CdS, además de modificaciones que mejoran sus propiedades para su uso en celdas solares. Finalmente, se abarcan los tipos y aplicaciones del P3HT, Spiro-OMeTAD y CuSCN como HTMs en celdas solares.

1.1 Principio de funcionamiento de celdas solares híbridas

El funcionamiento de una celda solar se debe al fenómeno denominado “efecto fotovoltaico”. Este efecto consiste en convertir la luz solar en energía eléctrica dentro de la celda solar conformada de por lo menos dos materiales semiconductores. Estos materiales en contacto hacen posible la conversión de energía gracias a una diferencia de voltaje generada entre ellos de modo que se producen portadores de carga libres llamados electrones y huecos. Estos portadores son recolectados por el campo eléctrico generado en la unión de los dos materiales y finalmente extraídos por unos electrodos en los lados extremos del dispositivo.

La unión de estos semiconductores lleva por nombre “capa activa”. Esta capa activa se conforma generalmente de un semiconductor tipo-n y un semiconductor tipo-p cuyos portadores de carga mayoritarios son los electrones (e^-) y los huecos (h^+), respectivamente[21].

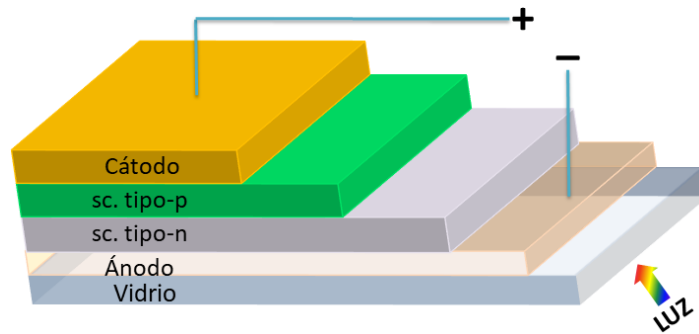


Figura 1. Diagrama de una celda solar básica.

Al momento que un fotón, con energía mayor al E_g de los semiconductores, incide en la capa activa es absorbido y se genera un par electrón-hueco. En un primer paso, la generación del par se lleva a cabo en el semiconductor tipo-p de modo que, en un segundo paso y por el acomodo de los niveles de energía, el e^- se transporta hacia el semiconductor tipo-n. Finalmente, en un tercer paso, ambas cargas generadas son recolectadas por los electrodos [22]. Estos tres pasos se representan en la fig. 2.

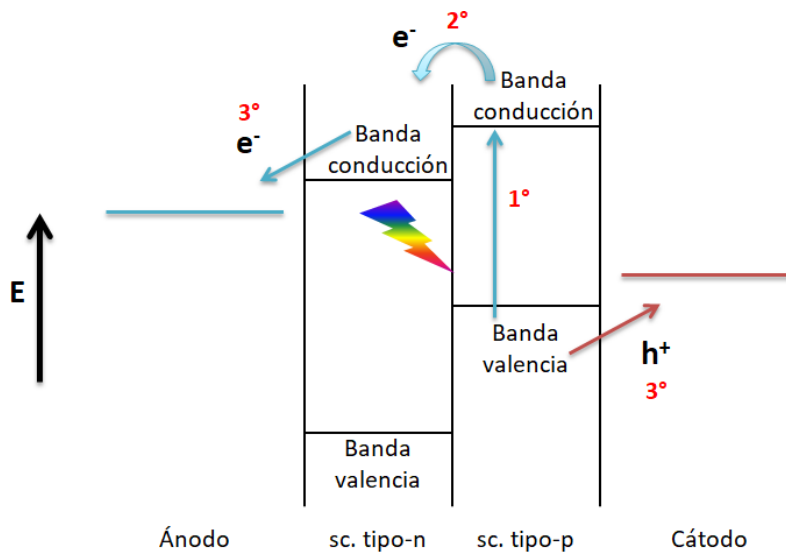


Figura 2. Modo de transporte de cargas en una celda solar básica.

Como se puede apreciar, el semiconductor tipo-p es el que dona el e^- al semiconductor tipo-n, por lo que también lleva el nombre de “donador de electrones”, y como consecuencia, el tipo-n es llamado “aceptor de electrones”.

La importancia del E_g en los semiconductores recae en posibilitar el paso de la luz hacia aquél que funciona como absorbedor. Por lo general, el material donador de electrones funciona como material absorbedor de modo que, si la iluminación se lleva a cabo a través del aceptor y éste tiene un E_g más grande, permite el paso de fotones sin ser absorbidos. Lo que sucede en la mayoría de las combinaciones de este tipo de materiales[23].

En las celdas solares híbridas, la utilización de semiconductores inorgánicos tipo-n con semiconductores orgánicos tipo-p combina las ventajas de la alta conductividad y gran estabilidad de los primeros con el bajo costo, fácil depósito y propiedades ópticas de los segundos[10]. Además, los valores del E_g y la posición de los niveles energéticos son tales que las cargas se separan a través de la interfaz entre el polímero semiconductor y el material inorgánico[24]. De manera sucinta, se presenta la nomenclatura equivalente de los valores energéticos de ambos materiales en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de niveles energéticos de semiconductores orgánicos e inorgánicos.

Semiconductor inorgánico	Semiconductor orgánico
BV (Banda de valencia)	HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)
BC (Banda de conducción)	LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
E_g (Banda prohibida)	E_g (Banda prohibida)

De esta manera, en una celda solar híbrida el efecto fotovoltaico se lleva a cabo como se muestra en la fig. 3.

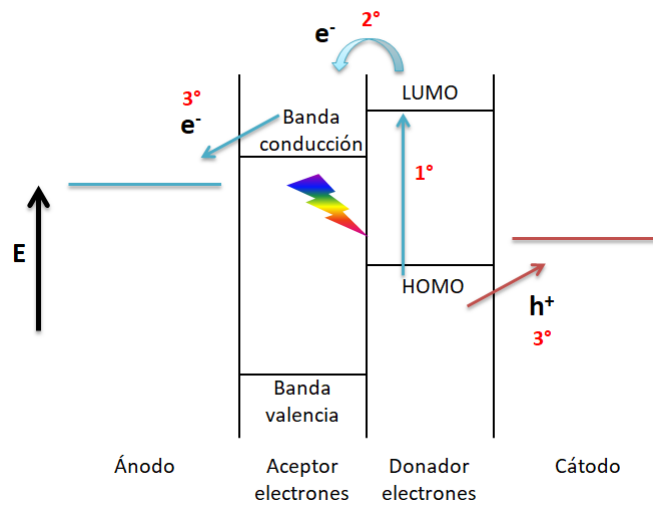


Figura 3. Modo de transporte de cargas en una celda solar híbrida orgánico-inorgánico.

Un ejemplo es la celda híbrida compuesta en su capa activa por el polímero conjugado poli(2-metoxi,5-(2'-etil)-hexiloxi-p-fenilenvinilo) (MEH-PPV) con CdSe como se muestra en la fig. 4, donde la transferencia de cargas puede darse de tres maneras diferentes: a) Absorción en el polímero seguida por la transferencia del electrón hacia el CdSe. b) Absorción en el polímero seguida por la transferencia del excitón hacia el CdSe seguida por transferencia del hueco al polímero. c) Absorción en el CdSe seguida por la transferencia del hueco al polímero [24].

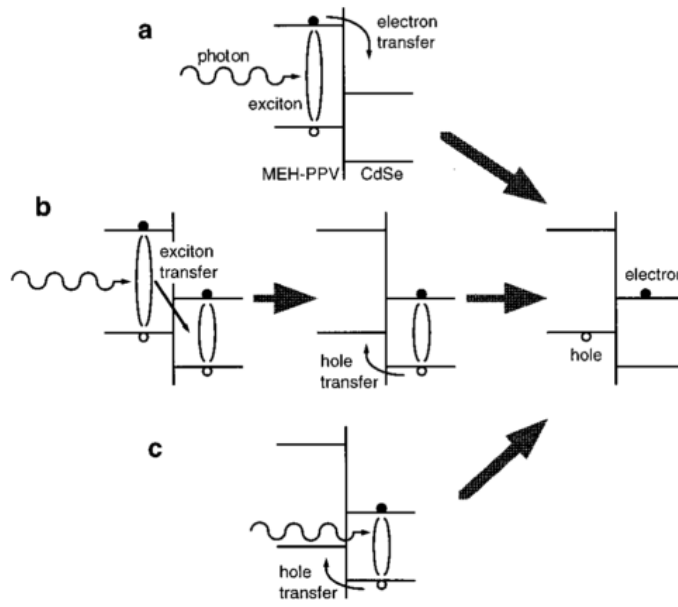


Figura 4. Rutas de transferencia del excitón y de las cargas en una mezcla de MEH-PPV/CdSe[24].

Se puede observar en el caso b) que la transferencia no sería posible si el E_g del semiconductor inorgánico fuese mayor que el del polímero.

Debido a que un par electrón-hueco es generado por cada fotón absorbido, se ha reportado la inserción de un material absorbedor intermedio que funciona como capa activa [13]. Así, al cambiar la estructura del dispositivo con esta nueva capa, el aceptor y el donador de electrones se convierten en ETM y HTM, respectivamente. Esta conversión se ejemplifica en la fig. 5.

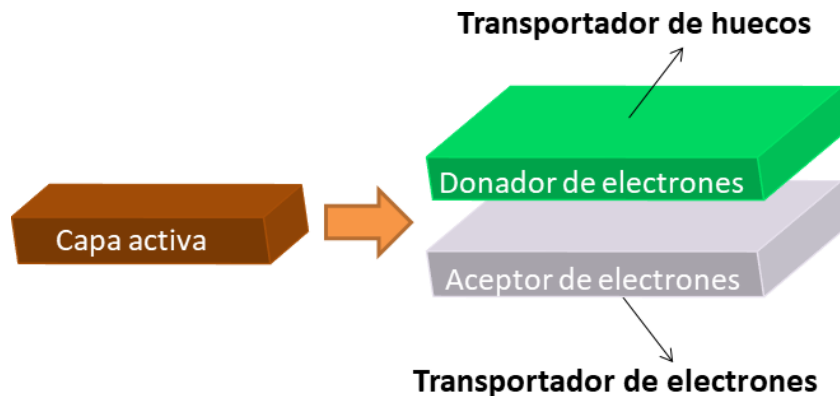


Figura 5. Al incorporar una capa absorbidora entre el aceptor y el donador de electrones, se convierten en transportadores de carga.

El material absorbedor más relevante en los últimos tiempos ha sido la perovskita gracias a su alta capacidad de absorción de luz y sus favorables propiedades electrónicas. Estas propiedades han logrado que se reporten dispositivos basados en este material con eficiencias que han incrementado de 3.8% en 2009 hasta 24.2% en 2019[4], [13]. La estructura de estas celdas queda como se muestra en la fig. 6.

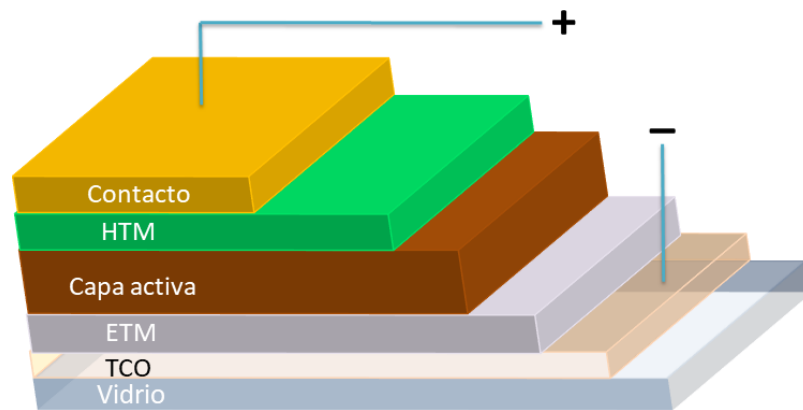


Figura 6. Estructura de una celda solar híbrida con transportadores de cargas.

En las celdas solares híbridas con esta estructura, el efecto fotovoltaico inicia con la absorción de fotones en la capa activa, misma donde se forma el par electrón-hueco. Posteriormente, se transfieren los e^- y h^+ a las capas transportadoras de cargas. Finalmente, los e^- y h^+ se transportan al ánodo y al cátodo, respectivamente, como se muestra en la fig. 7.

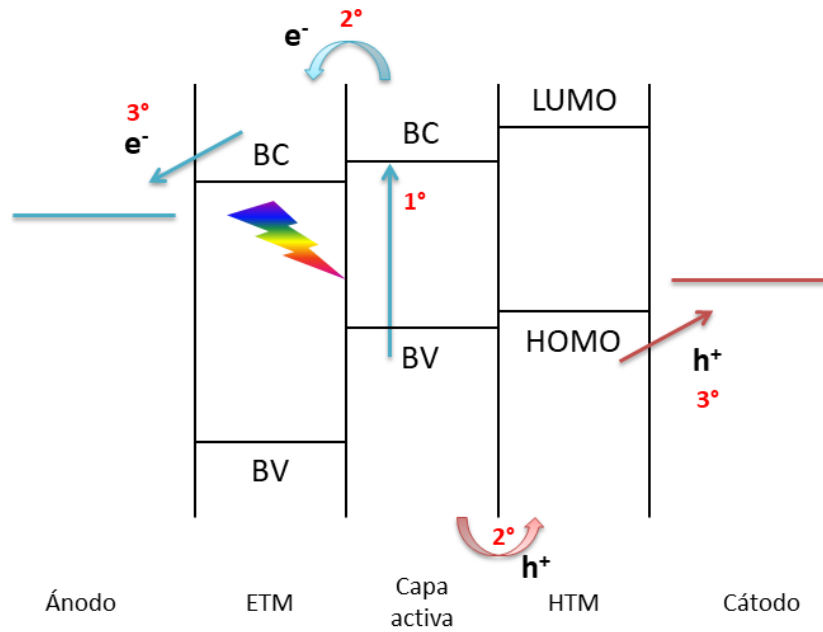


Figura 7. Modo de transporte de cargas en una celda solar híbrida con materiales transportadores de cargas.

Diferentes materiales tienen niveles de energía apropiados para extraer las cargas generadas en la perovskita, como los ejemplos que se muestran en la fig. 8.

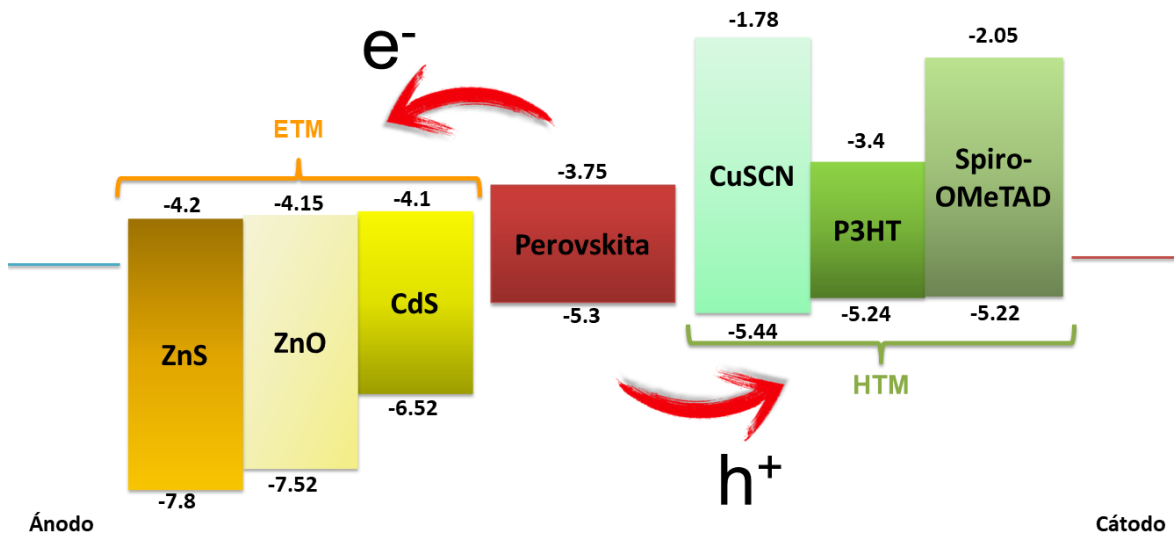


Figura 8. Alineamiento de los niveles de energía de la perovskita con diferentes materiales transportadores de cargas.

La PCE de toda celda solar se mide a través de la determinación de la curva corriente-voltaje (curva I-V) mientras el dispositivo se encuentra en condiciones estándar de iluminación, equivalentes a la luz proveniente del Sol bajo una masa de aire (AM) de 1.5. Esta masa de aire es el espacio comprendido entre la parte externa de la atmósfera terrestre y el nivel del mar a un ángulo de incidencia de 48.2° . La potencia de la luz incidente a una AM=1.5 es de $1,000 \text{ W/m}^2$.

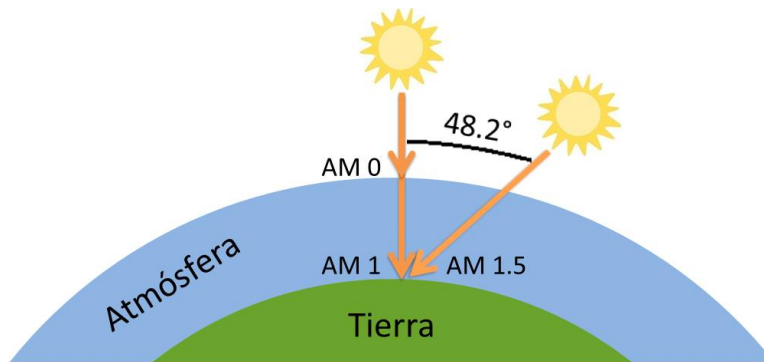


Figura 9. Ángulo de incidencia de radiación solar donde se tiene una AM1.5.

De los parámetros de salida obtenidos de la curva I-V de una celda solar bajo iluminación, son 6 los que determinan la PCE: Potencial a Circuito Abierto (V_{oc}), Corriente Eléctrica a Corto Circuito (I_{sc}), Factor de Llenado (FF), Potencia Máxima (P_{max}), Potencial Máximo (V_{max}) y Corriente Máxima (I_{max}). Además, para poder determinar η , la Potencia Incidente (P_{in}) y el área iluminada (A) deben ser conocidas, cuyas unidades son W/m^2 y m^2 , respectivamente[25].

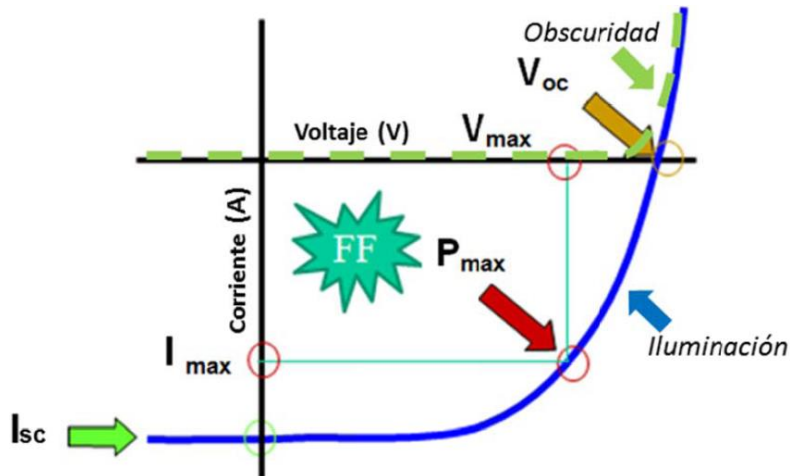


Figura 10. Curva I-V característica de una celda solar bajo iluminación (línea continua azul) y en oscuridad (línea discontinua verde) con los parámetros de I_{sc} , V_{oc} , FF , I_{max} , V_{max} y P_{max} señalados[26].

La P_{max} se obtiene con el producto de I_{max} y V_{max} :

$$P_{max} = I_{max} * V_{max} \quad (1)$$

donde I_{max} y V_{max} son los valores de corriente y voltaje cuyo producto genere el rectángulo de mayor área posible dentro de la curva.

El FF es el cociente resultante de P_{max} entre el producto de la I_{sc} y el V_{oc} :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (2)$$

donde I_{sc} es el valor de la corriente cuando el potencial es igual a cero y el V_{oc} es el valor del potencial cuando la corriente es igual a cero. El valor de FF es adimensional.

Finalmente, la PCE en potencial útil se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in} * A} * 100 = \frac{I_{sc} * V_{oc} * FF}{A * P_{in}} * 100 \quad (3)$$

A través de estas ecuaciones mostradas en esta sección se puede determinar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos con diferentes capas transportadoras de cargas que se elaboraron en esta tesis.

Cuando los materiales semiconductores que conforman la capa activa de una celda solar híbrida entran en contacto se forma una heterounión electrónica. La naturaleza de esta heterounión se clasifica de acuerdo a los valores del E_g , afinidad electrónica (χ) y el potencial de ionización (IP) [23]. Estos tres valores se representan gráficamente en la fig. 11.

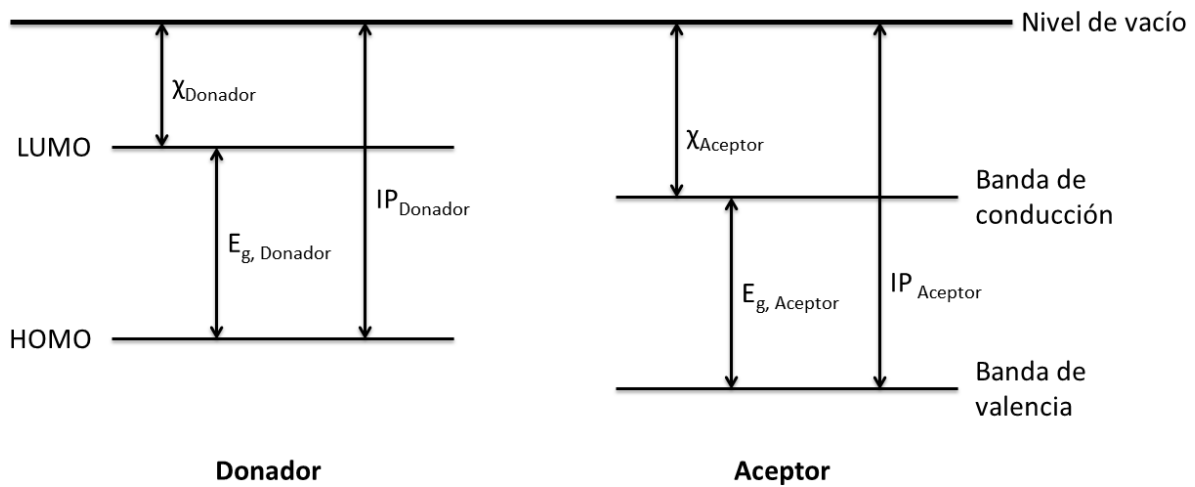


Figura 11. Estructura energética del donador y el aceptor de electrones en una celda solar híbrida con los valores de afinidad electrónica (χ), potencial de ionización (IP) y E_g señalados.

Al momento del contacto entre ambos materiales se lleva a cabo un alineamiento escalonado de bandas de modo que, para el éxito del dispositivo, debe haber un acomodo de niveles de energía en cascada, como se muestra en la fig. 12[23].

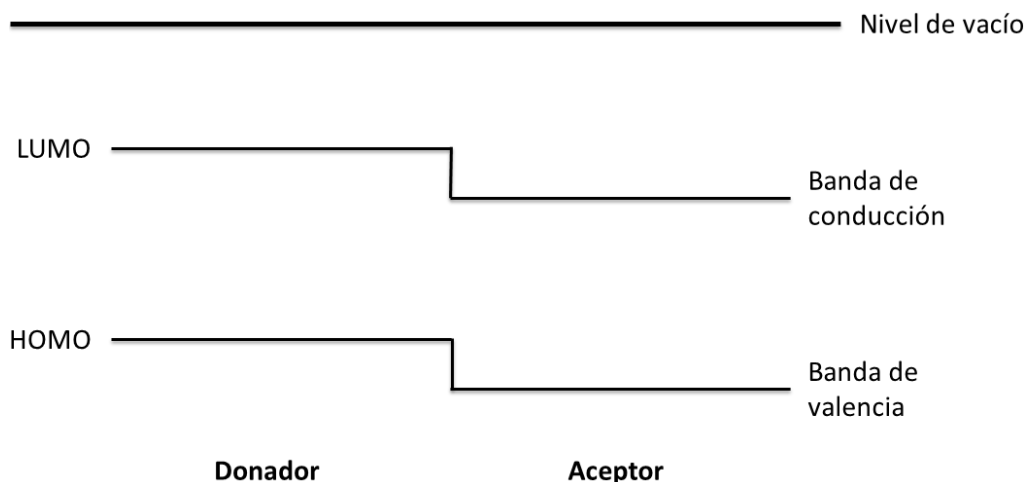


Figura 12. Alineamiento de bandas de forma escalonada en la unión orgánico-inorgánico de una celda solar híbrida.

De esta manera, los e^- pueden ser transportados al cátodo y los h^+ al ánodo del dispositivo. Esta característica electrónica sucede en prácticamente todos los aceptores inorgánicos cuando son acoplados con donadores orgánicos [23].

1.2 Tipos, modificaciones y aplicaciones de semiconductores transportadores de electrones.

Aunque algunos materiales orgánicos tienen buenas propiedades para funcionar como ETMs, la mayoría tiene una absorción de luz limitada y baja estabilidad, reemplazándolos por un material inorgánico pueden superarse estas desventajas además de presentar la posibilidad de ajustar el valor del E_g mediante modificaciones físicas en las dimensiones de sus nanopartículas[23].

Una de las eficiencias más altas obtenidas en años recientes en una celda híbrida orgánica-inorgánica se logró mediante la combinación de puntos cuánticos de CdS y nanocables de P3HT[27]. Esto habla del potencial del CdS para funcionar como ETM, además de la posibilidad de sintetizarlo como capa compacta por el método de baño químico, método solvotermal, en forma de nanopartículas a través de microondas, entre otras. En lo ulterior se abordará más sobre este material

inorgánico y las modificaciones que pueden realizársele para su uso como ETM en la presente tesis doctoral.

1.2.1 Sulfuro de cadmio

Recientemente, se han fabricado celdas solares híbridas con CdS como ETL[10], [28], [29]. Uno de los principales intereses en este material es que presenta una movilidad de electrones mayor que del TiO₂, ZnO y SnO₂, alrededor de 385 cm²/V*s [30]. Para el depósito de películas delgadas de CdS se han aplicado diversos métodos de crecimiento, como lo son evaporación térmica, depósito por baño químico[31], epitaxia de haz molecular y rocío pirolítico[28]. Así, el CdS, como un semiconductor II-VI, es un candidato adecuado para utilizarse en celdas solares híbridas por sus excelentes propiedades fotoactivas y de transporte de carga[12]. Además, el excelente alineamiento de sus niveles energéticos con los niveles de semiconductores orgánicos lo hace un buen candidato como aceptor de electrones acoplado con P3HT como donador de electrones en la capa fotoactiva de una celda solar híbrida[23], también resulta un buen candidato para trabajar como ETM en celdas basadas en perovskita por la alineación de sus bandas de conducción, alrededor de 0.25 eV por debajo, como se puede apreciar en la fig. 8.

De los diferentes métodos de depósito de películas delgadas de CdS, el método por baño químico es el más sencillo, barato y fácil de realizar ya que prácticamente se necesitan un “baño de agua” donde se tenga la temperatura controlada y un vaso donde se pueda preparar la solución precursora. La formación de CdS por CBD puede llevarse mediante dos procesos diferentes[32]:

- Nucleación homogénea inicial en la solución
- Heteronucleación sobre el sustrato

La nucleación en la solución consiste en la formación de agrupaciones o “clúster”, en dicha solución debido a la colisión entre iones o moléculas. Una vez que se forma un clúster, este va creciendo por colisiones con átomos, iones, moléculas e

incluso otros clústeres. Este crecimiento de CdS en la solución precursora provoca la generación de precipitados.

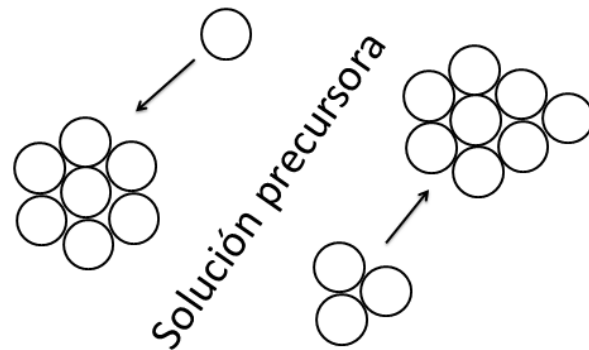


Figura 13. Nucleación y formación de clústeres en la solución precursora de CdS.

En la heteronucleación sobre el sustrato, el crecimiento del CdS se lleva a cabo a partir de un núcleo de crecimiento que es absorbido superficialmente sobre el sustrato o también mediante la absorción de un clúster que se encontraba previamente en la solución, como se muestra en la fig. 14.

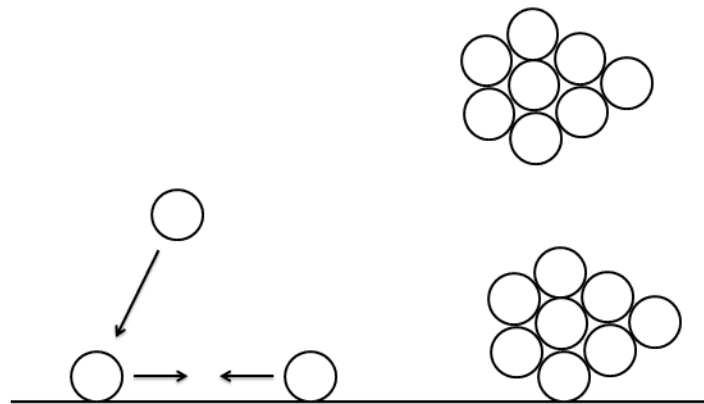


Figura 14. Absorción superficial de iones y clústeres y nucleación en un sustrato inmerso en la solución precursora de CdS.

La absorción superficial de clústeres o iones individuales depende de la química superficial del sustrato, creando un núcleo para la reacción y posteriormente el crecimiento del material. El CdS por CBD normalmente se obtiene con una estructura cristalina hexagonal[33].

Diferentes estrategias se han adoptado para incrementar la PCE en celdas híbridas que utilizan CdS, como incorporar nanopartículas de CdS sobre una película compacta del mismo material y modificar la morfología de esta capa en forma esponjosa con la finalidad de incrementar el área interfacial CdS/polímero[7], [34]. Sin embargo, unos de los caminos interesantes y no muy profundizados para mejorarlo son las modificaciones mediante intercambio iónico para incrementar sus valores de conductividad y modificar sus propiedades ópticas.

1.2.2 Modificaciones catiónicas y aniónicas a películas delgadas de CdS

Para mejorar aún más las características eléctricas, ópticas, estructurales y morfológicas de las películas delgadas de CdS por CBD, una variedad de iones metálicos como Ag[35], Ga[36], B[37], Al[38], Ni[39], Cu [40] y Hg[41] se han introducido como iones dopantes en películas de CdS preparadas por CBD. Por ejemplo, Premarani et al.[39] reporta que la transmisión óptica de las películas de CdS se mejora con la adición de iones Ni^{2+} como dopante y, al mismo tiempo, el valor del E_g disminuye de 2.62 a 2.28 eV debido a la variación en el tamaño de los cristales. Además, la conductividad eléctrica de películas de CdS por CBD muestra un aumento importante cuando se dopan con iones de Hg[41], lo que beneficiaría el rendimiento fotovoltaico de celdas solares híbridas[42], sin embargo no existe un análisis profundo sobre las propiedades físicas y estructurales de películas delgadas de CdS dopadas con Hg^{2+} . Por otro lado, la modificación aniónica o el tratamiento con azufre de películas delgadas de CdS están poco explorados. Recientemente, se ha reportado un proceso de sulfurización que forma un compuesto de CdS a partir de una reacción gas-sólido entre una solución de vapor de H_2S y moléculas de $CdCl_2$ incrustadas en una membrana de polivinilpirrolidona (PVP)[43]. Si el vapor de H_2S se aplica a películas delgadas de CdS, la relación Cd:S así como la química de la superficie y/o las propiedades físicas de las películas podrían modificarse capturando iones S^{2-} libres en la superficie de las películas.

1.3 Tipos, modificaciones y aplicaciones de semiconductores transportadores de huecos.

Los HTMs incluyen materiales semiconductores orgánicos e inorgánicos tipo-p. Los materiales semiconductores inorgánicos como el CuSCN se pueden usar como HTMs debido a su buena conductividad. Otros compuestos orgánicos, como P3HT y Spiro-OMeTAD, son materiales populares para el transporte de huecos en la fabricación de celdas solares de perovskita debido a su alta movilidad y al sencillo proceso de preparación[44].

Independientemente de la elección de los materiales de la capa activa en una celda híbrida, las características de un buen HTM deben ser:

- Fácil depósito y subsiguientes condiciones de post-procesamiento
- Absorción parásita insignificante en todo el espectro solar
- Contacto óhmico con el ánodo y la capa activa
- Niveles de energía apropiados para el bloqueo de electrones provenientes de la capa activa.

Es importante destacar que un HTL eficiente debe conservar estas características de forma razonablemente[45].

Para mejorar la eficiencia en las celdas solares híbridas, usualmente se agregan algunos aditivos a los materiales de transporte de huecos. La sal de litio de bis (trifluorometano) sulfonimida (Li-TFSI) y la 4-terc-butilpiridina (D-TBP) se usan a menudo como aditivos en los materiales orgánicos para el transporte de huecos en las celdas solares de perovskita para mejorar su rendimiento[44]. Se demuestra que el Li-TFSI y el D-TBP podrían mejorar la J_{sc} y el V_{oc} , respectivamente[14].

1.3.1 P3HT

El P3HT es un polímero conjugado con un gran potencial para ser utilizado en dispositivos optoelectrónicos debido a su flexibilidad mecánica, excelente

solubilidad en solventes orgánicos y un E_g ajustable. Tiene distintas aplicaciones en dispositivos como diodos emisores de luz (LEDs), sensores químicos, celdas de combustible y celdas solares fotovoltaicas [35]. Además, este material se ha investigado ampliamente en uniones en forma de películas delgadas con CdS [33] y CdTe [34].

Desde hace casi dos décadas, la investigación en celdas solares híbridas se ha enfocado en el P3HT como el HTM estándar con importantes avances en el entendimiento del funcionamiento y las mejoras asociadas en la PCE del dispositivo[46] y se considera una buena opción por sus excelentes propiedades para formar películas delgadas homogéneas por el método de *spin coating*, buen rendimiento como transportador de huecos y eficiente absorbedor de luz. También se ha demostrado que las moléculas de P3HT se enlazan químicamente a sustratos de plata o cobre a través del enlace del átomo de azufre del anillo de tiofeno.

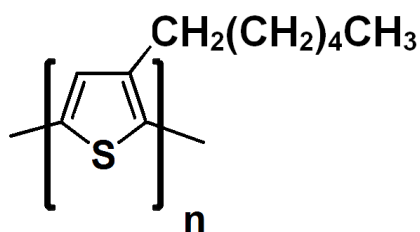


Figura 15. Estructura química del P3HT.

Para mejorar la PCE de las celdas se han agregado algunos aditivos a los HTMs para incrementar su conductividad[47]. En celdas basadas en perovskita, se ha utilizado P3HT dopado con sal de bis-trifluorometanosulfononimida de litio (Li-TFSI) y 4-tert-butilpiridina (TBP)[14].

1.3.2 Tiocianato de cobre

El CuSCN también ha sido utilizado comúnmente en las celdas solares de tercera generación. La principal limitación del uso de CuSCN es el costo y manejo del

solvente necesario para su procesamiento, el sulfuro de dipropilo. Sin embargo, existen reportes muy recientes sobre el desarrollo de solventes alternativos, así como mezclas con clorobenceno e isopropanol[48].

Pese a que el CuSCN contiene carbono dentro de su estructura, varios autores lo consideran como un material inorgánico y, como tal, también presenta propiedades superiores a los HTMs orgánicos[49]. Los primeros reportes del CuSCN como HTM se hicieron en 2014[50][51]. Presenta una conductividad de huecos relativamente alta de $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ [52].



Figura 16. Estructura química del CuSCN[53].

Para mejorar el rendimiento de las celdas con CuSCN como HTM, hay reportes donde han modificado su morfología mediante el uso de diferentes solventes[48], diferentes tratamientos térmicos[52], variando métodos de depósito[54] y utilizado diferentes espesores[55].

La forma más sencilla y comúnmente utilizada para realizar depósitos de películas delgadas de CuSCN en celdas híbridas ha sido por *spin coating* a partir de una solución de CuSCN en sulfuro de dipropilo[56].

Recientemente, se ha considerado al CuSCN como un material de bajo costo y un eficiente HTM en celdas solares híbridas[55] con PCEs que han superado el 17% en celdas basadas en perovskita[54].

La estabilidad química del CuSCN combinada con sus propiedades electrónicas únicas y su naturaleza económica lo convierten en un candidato ideal para su aplicación en celdas solares híbridas de gran volumen[45].

1.3.3 Spiro-OMeTAD

El spiro-OMeTAD se utilizó inicialmente con la finalidad de reemplazar el electrolito líquido en celdas sensibilizadas con tinte (DSSC) [57]. El spiro-OMeTAD tiene una baja movilidad de carga y pobre conductividad cuando se encuentra en estado puro, sin embargo; se utilizan los dopantes Li-TFSI y TBP de modo que suprimen la recombinación de las cargas así como mejoran el contacto entre el absorbedor y el HTM[17].

Se ha reportado la utilización de este material en celdas híbridas basadas en ZnO con estructura invertida en una mezcla con P3HT para funcionar como HTM alcanzando una PCE de 1.24% [19], además se ha utilizado en celdas con TiO₂/Sb₂S₃ y una PCE de 1.83% [58].

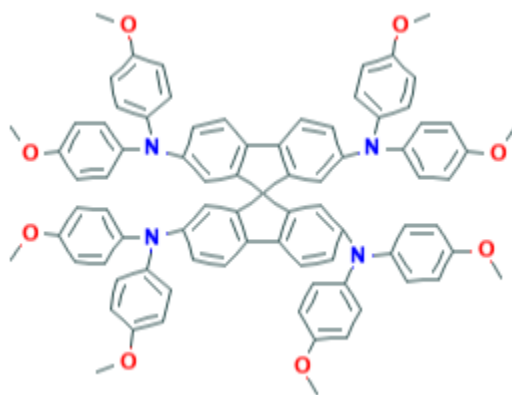


Figura 17. Estructura química del spiro-OMeTAD[59].

Por otro lado, su utilización en celdas basadas en perovskita ha mostrado mejores resultados que aquellas que utilizan HTMs basados en tiofenos, alcanzando PCEs >19% [60]. Este material tiene la ventaja de formar películas delgadas con una alta homogeneidad cuando se depositan por el método de *spin coating*.

Capítulo 2. Metodología y desarrollo experimental

En este capítulo se presentan los procesos seguidos para la elaboración de las diferentes películas delgadas transportadoras de cargas. Inicialmente se muestra el depósito de las películas de CdS y sus posteriores modificaciones, además del depósito por el método de microondas. Posteriormente se muestran las condiciones de depósito de las HTLs. Finalmente se indican las técnicas de caracterización de las películas obtenidas y los dispositivos fabricados.

2.1 Elaboración de películas delgadas transportadoras de electrones

2.1.1 Depósito de películas de CdS por baño químico

Los parámetros de depósito de las películas de CdS depositadas en el resto de esta tesis se concentran en el siguiente diagrama:

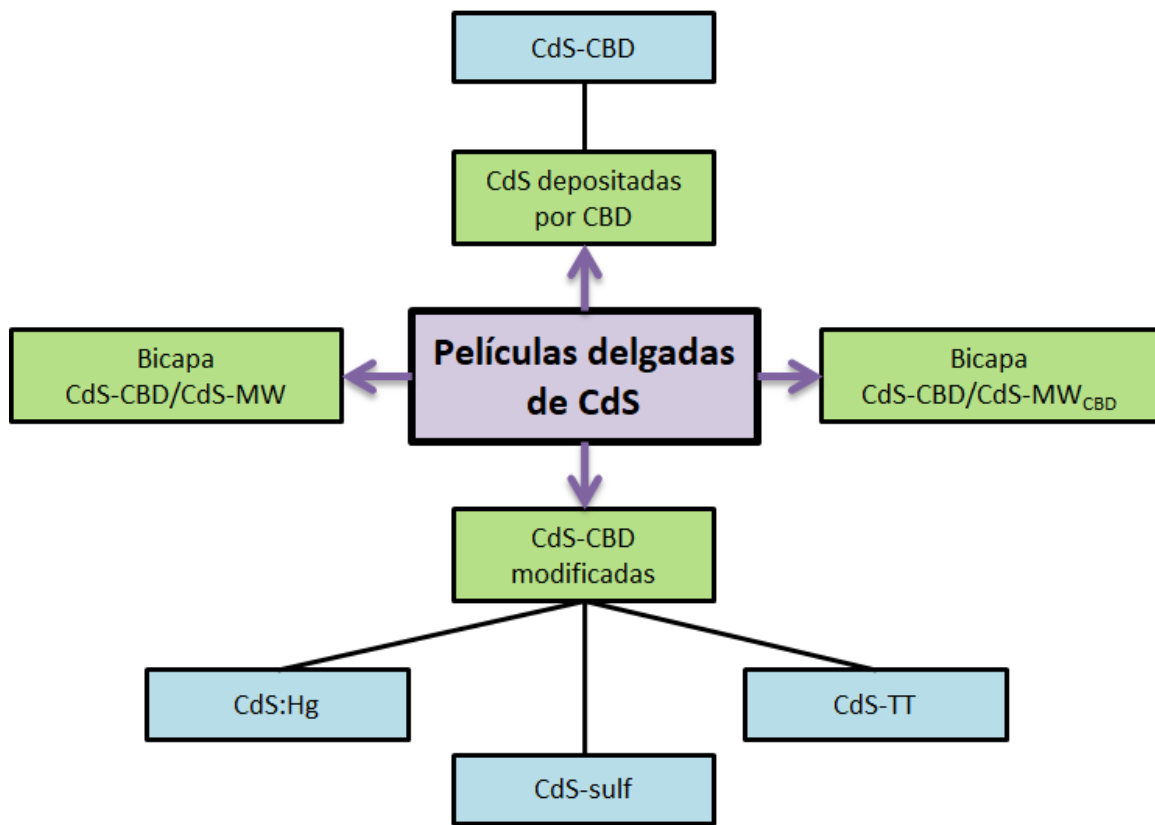


Figura 18. Diagrama de las diferentes películas de CdS.

El depósito de CdS por baño químico se hizo con el procedimiento reportado por Nair et al.[31]. Estas películas fueron depositadas con el propósito de que funcionen como ETL.

Se utilizaron sustratos de ITO grabado, estos sustratos fueron lavados con detergente, enjuagados con agua destilada y secados con aire. Las películas fueron depositadas inicialmente por medio de una solución que contenía las soluciones precursoras con las concentraciones de los reactivos que se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de CdS por CBD

Reactivos	Concentración	Volumen (ml)
Nitrato de cadmio: $Cd(NO_3)_2$	1M	1.25
Citrato de sodio: $HOC(COONa)(CH_2COONa)_2$	1M	7.5
Hidróxido de amonio: NH_4OH	28-30%	1
Tiourea: $(NH_2)_2CS$	1M	2.5
Agua destilada	---	37.75
Volumen Total		50

Los sustratos de ITO se sumergieron en la solución a 60°C durante 120 min.

Debido a que en los primeros depósitos se obtuvieron películas de mala calidad (polvosas, demasiado delgadas y no homogéneas) se inició un proceso de variaciones en la preparación de solución, procedimiento y parámetros utilizados.

Este proceso exhaustivo para obtener las mejores películas de CdS se resume en la tabla 3.

Tabla 3. Variables utilizadas para el depósito de CdS por CBD

Síntesis	Descripción de síntesis	Nit. Cd 1M	Cit. Na 1M	NH ₄ OH	Tu 1M	H ₂ O	T solución (°C)/ t depósito (min)
1	Solución convencional	1.25 ml	7.5 ml	1 ml	2.5 ml	37.75 ml	60/120
2	Tiourea de diferente lote	1.25 ml	7.5 ml	1 ml	2.5 ml*	37.75 ml	
3	Tiourea y Nit. de Cd diferentes lotes	1.25 ml*	7.5 ml	1 ml	2.5 ml*	37.75 ml	
4	Mayor cantidad de Tiourea	1.25 ml*	7.5 ml	1 ml	4 ml*	36.25 ml	80/60
5	Mayor cantidad de NH ₄ OH	1.25 ml*	7.5 ml	1.5 ml	2.5 ml*	37.25 ml	
6	Tiourea y Nit. de Cd dif. lote.	1.25 ml*	7.5 ml	1 ml	2.5 ml*	37.75 ml	
7	Mayor cantidad de tiourea	1.25 ml*	7.5 ml	1 ml	3 ml*	37.25 ml	
8	Cit. de Na de diferente marca	1.25 ml*	7.5 ml (Reasol)	1 ml	2.5 ml*	37.75 ml	
9	Cit. de Na de diferente marca	1.25 ml*	7.5 ml (P.Q.M.)	1 ml	2.5 ml*	37.75 ml	
10	Solución convencional con pH=11.3	1.25 ml	7.5 ml	1 ml	2.5 ml	37.75 ml	
11	Solución convencional con pH=11.02	1.25 ml	7.5 ml	1 ml	2.5 ml	37.75 ml	80/30

La solución para el depósito de CdS por baño químico debe tener un valor ideal de pH=11[61] (regulado por el hidróxido de amonio), sin embargo este valor solo se verificaba mediante cintas reactivas (tiras de pH), por lo tanto este valor era aproximado.

El pH de la solución precursora fue regulado con la adición de hidróxido de amonio hasta que la lectura en el pH-metro estuviera cercano al valor de 11, como se hizo con las síntesis No. 10 y 11 de la tabla 3.

2.1.2 Modificación catiónica de películas de CdS con HgCl₂.

Con la finalidad de mejorar la conductividad de las películas de CdS obtenidas por CBD, se llevaron a cabo procesos de dopado con HgCl₂ basados en la receta reportada por Nair et al. [41] mediante la siguiente secuencia:

1. Inmersión de la película de CdS en una solución de HgCl₂ en agua destilada a una concentración de 0.01M durante 15 min.

2. Enjuagada con agua destilada y sacada con aire.
3. Tratamiento térmico a 200°C durante 15 min.

El proceso se resume en la fig. 17:



Figura 19. Proceso de impurificación de CdS con HgCl_2 .

También se elaboraron películas de CdS-CBD solo con tratamiento térmico a 200°C por 15 min nombradas CdS-TT para comprobar que las diferencias con el CdS:Hg se debe efectivamente al impurificado con Hg y no al tratamiento térmico.

2.1.3 Modificación aniónica de películas de CdS con H_2S .

El proceso de sulfurización de las películas de CdS se basó en el reportado por Castelo-Gonzalez et al.[62] a través de una reacción sólido-gas.

El proceso se lleva a cabo con dos reactores comunicados entre sí mediante 2 tubos y controlados a través de válvulas. El proceso se desarrolla en los siguientes pasos:

1. En el reactor 1 se colocan los sustratos con las películas de CdS-CBD y se calientan a 200°C.
2. En el reactor 2 se colocan 6.5 ml de ácido clorhídrico (HCl) a 4.5 M a temperatura ambiente bajo agitación magnética.
3. Se inyectan 6 ml de sulfuro de sodio (Na_2S) a 1.13 M dentro del reactor 2 a una tasa de 1ml/min.

4. La reacción química entre el HCl y el Na₂S produce gas de sulfuro de hidrógeno (H₂S), el cual funciona como fuente de iones S²⁻. Esta reacción dura alrededor de 15 min.
5. Después de ese tiempo, se abre las llaves que comunican con el reactor 1 de modo que el CdS-as prep se expone a la atmósfera de H₂S durante 180 min.
6. Finalmente, se neutraliza el posible remanente de HCl a través de la inyección de 6 ml de hidróxido de sodio (NaOH) al reactor 2.

El proceso de sulfurización se resume en la fig. 18.

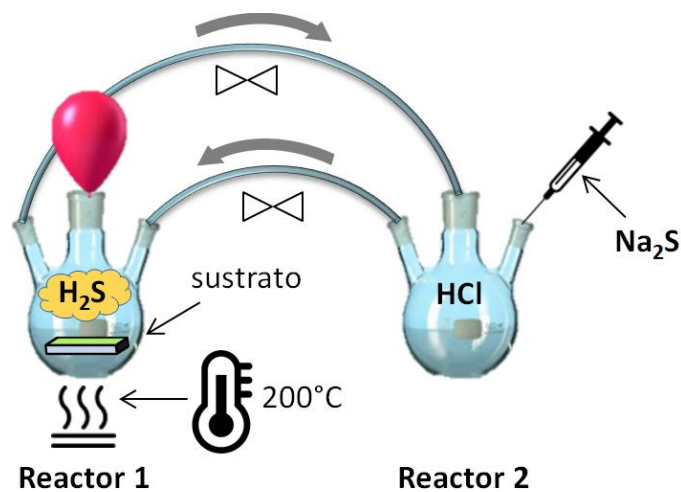


Figura 20. Proceso de sulfurización de películas de CdS con H₂S mediante una reacción solido gas.

2.1.4 Depósito de películas CdS-MW y CdS-MW_{CBD}

Se depositaron películas de CdS mediante el método de síntesis de nanopartículas asistida por microondas reportado por Martínez et al. [7] sobre películas de CdS-CBD.

Se preparó una solución precursora con las concentraciones de los reactivos presentados en la tabla 4.

Tabla 4. Reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de CdS por MW con receta para nanopartículas.

Reactivos	Concentración	Volumen (ml)
Cloruro de cadmio: CdCl_2	0.03M	19
Citrato de sodio: $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$	0.1M	9
Hidróxido de potasio: KOH	0.1M	1.5
Tiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0.3M	19
Agua destilada		1
Volumen Total		49.5

Las películas de CdS-CBD se fijan con un soporte ideado para mantenerlas de canto levemente inclinadas dentro de un reactor. Después de fijarlas se ingresa la solución precursora de modo que queden totalmente sumergidas.

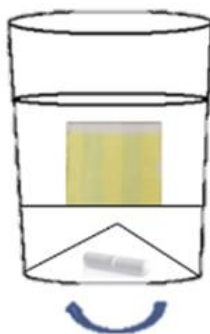


Figura 21. Esquema de una película de CdS inmersa en solución precursora para CdS-MW soportada sobre una base, bajo agitación magnética, dentro de un reactor.

Posterior a la inmersión, se sella el reactor y se ingresa al equipo de microondas donde la reacción se lleva a cabo a 140°C durante 30 min.

El objetivo es depositar una capa de CdS-MW sobre una capa compacta de CdS-CBD y formar una bicapa CdS-CBD/CdS-MW con el fin de posibilitar el crecimiento de una estructura esponjosa tridimensional que incremente el área de contacto con la siguiente capa en una celda solar y facilite el transporte de cargas,

esta idea fue basada en el reporte hecho por Ling et al.[34] donde reportan una estructura esponjosa obtenida por el método solvotermal.

El sustrato con la película obtenida se destruyó para realizar mediciones de SEM. Se realizó el depósito de otra película de CdS-MW_(pH=11) con una variación en la solución para nanopartículas optimizando el pH de la solución precursora mediante la adición de KOH de forma que se obtuviera un valor muy aproximado de pH=11, emulando el procedimiento realizado en la capa de CdS-CBD. Mediante el control de la adición de KOH por medio de pH-metro se obtuvo un pH=11 con una cantidad total de 1.42 ml extra a la solución preparada con la receta de nanopartículas.

Además, también se hicieron depósitos por microondas utilizando la misma solución precursora convencional utilizada para el CdS-CBD, mostrada en la tabla 2. Estas películas fueron nombradas como CdS-MW_{CBD}.

2.1.5 Pasivación de películas de CdS con óxido de grafeno reducido (rGO)

Se hicieron pruebas con películas de rGO sobre CdS para funcionar como capa pasivadora que evite la migración de iones de cadmio hacia la perovskita y así detener su degradación prematura.

Estas películas delgadas se depositaron por el método de *spin coating* bajo las condiciones que se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de depósito de capa pasivadora de rGO por *spin coating*.

Parámetros de depósito	
Modo	Estático
Velocidad	2,000 r.p.m.
Aceleración	2,000 r.p.m./s
Tiempo	20 s
Cantidad	70 μ l
Concentración	1 mg/ml
Solvente	Clorobenceno

2.2 Elaboración de películas delgadas transportadoras de huecos

2.2.1 Depósito de películas de P3HT

Con la finalidad de probar diferentes capas de P3HT en celdas, se depositaron películas por distintos métodos y además se incorporaron sulfuro de bismuto y sulfuro de antimonio como sulfuros metálicos (SM) para mejorar las propiedades de estas películas gracias el aporte de sus propiedades eléctricas y absorbedoras[63]. Se hicieron 5 tipos de películas diferentes que se describen a continuación:

- Optimización de película de P3HT por *spin coating* [P3HT_(sc)]

Anteriormente dentro del grupo de trabajo, los depósitos de películas de P3HT se realizaban utilizando diclorobenceno como solvente a una concentración de ~15mg/ml.

Se propuso el uso de triclorobenceno (TCB) como solvente para depositar películas de P3HT, por el método de *spin coating* como se muestra en la fig. 20.

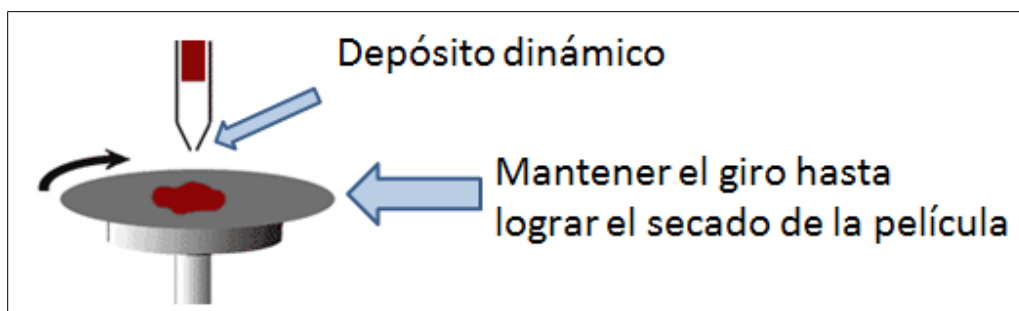


Figura 22. Método de depósito de películas de P3HT por *spin coating* con TCB como solvente.

La película depositada sufre un rápido cambio de color de naranja a verde metálico indicativo de que está seca.

Para determinar las condiciones óptimas de preparación de películas de P3HT en TCB, se variaron condiciones, tanto para la preparación de la solución como para el proceso de depósito.

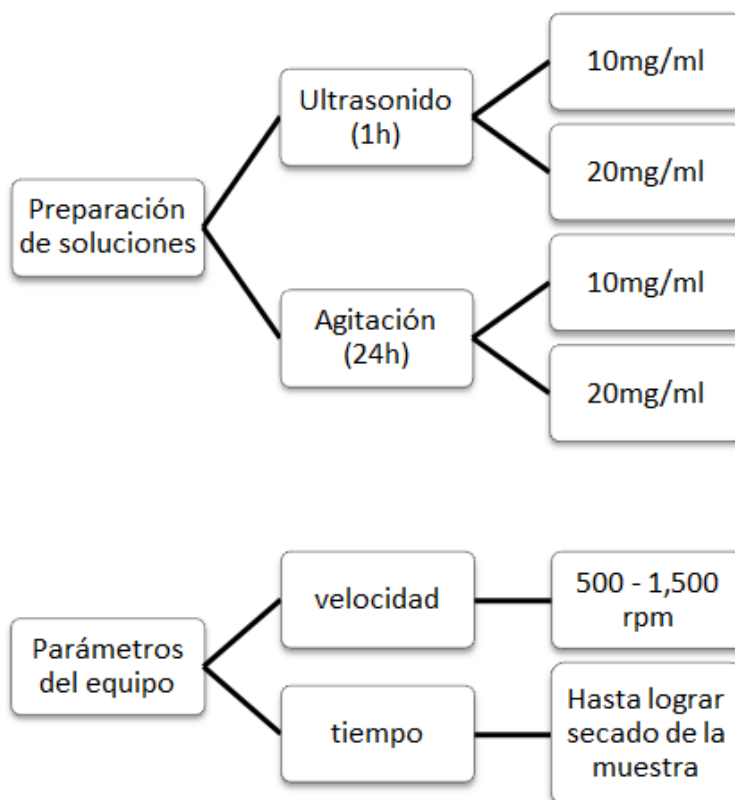


Figura 23. Condiciones de depósito de películas de P3HT por *spin coating*.

Se realizaron pruebas sobre sustratos de vidrio Corning limpios para determinar las condiciones óptimas. Los recubrimientos más homogéneos se obtuvieron con una solución concentrada de 20 mg/ml diluida por agitación magnética durante 24 horas, posteriormente depositada a una velocidad de 600 rpm durante un tiempo de giro de 8 min y 30 s, que fue el tiempo que tardó la película en secarse. La cantidad vertida fueron 200 μ l.

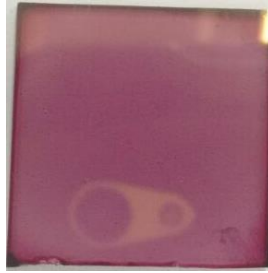


Figura 24. Películas de P3HT obtenida por *spin coating* a 600 rpm durante 8 min con 30 s.

- Depósito de película de P3HT por goteo ($P3HT_{(g)}$)

Se prepara una solución de P3HT diluido en diclorobenceno mediante agitación por 24 horas (DCB) a una concentración de 4 mg/ml. Posteriormente, se gotean 0.5 ml sobre el sustrato que se desea depositar de manera homogénea, el sustrato se debe encontrar sobre una parrilla previamente calentada a 150°C. Se mantiene el calentamiento durante 30 min.

- Depósito de películas de Bi_2S_3 y Sb_2S_3 por *spin coating* ($SM_{(sc)}$)

Para depositar la película de los SM por *spin coating* se partió de una solución de SM/etanol a una concentración de 20 mg/ml dispersada por ultrasonido. El depósito se hizo vertiendo 0.5 ml de solución de forma estática, con una velocidad de giro posterior de 1,000 rpm durante 18 s.

- Depósito de películas de heterouniones de Bi_2S_3 y Sb_2S_3 con P3HT por el método de spray ($SM:P3HT_{(sp)}$) con relaciones de 1:1, 1:3 y 1:5.

Las capas de SM:P3HT por spray se depositaron a partir de soluciones de P3HT en DCB a una concentración de 20 mg/ml, agitadas por 24 horas, con polvos de

los SM en cantidades necesarias para que quedaran relaciones SM:P3HT de 1:1, 1:3 y 1:5. Los depósitos se realizaron sobre un sustrato precalentado sobre una parrilla a 150 °C por medio de un aerógrafo a partir de las soluciones previamente preparadas. La cantidad depositada es de 1 ml.

- Depósito de capa de Bi_2S_3 por el método de Doctor Blade ($\text{Bi}_2\text{S}_{3(\text{DB})}$)

El depósito del Bi_2S_3 por Doctor Blade se hizo por medio de una pasta preparada a partir de 30 mg del polvo del sulfuro metálico con 3 gotas de propilenglicol, mezclado en un mortero de ágata. Esta pasta se tomó con la punta de una espátula pequeña para luego formar una línea transversal sobre el sustrato a depositar, en seguida se posiciona un agitador de vidrio sobre la pasta y sin presionar demasiado fuerte se recorre a lo largo de la superficie del sustrato en una sola intención.

- Capa de Bi_2S_3 por el método de spray ($\text{Bi}_2\text{S}_{3(\text{sp})}$)

Las películas de Bi_2S_3 se utilizaron para preparar bicapas de $\text{Bi}_2\text{S}_{3(\text{sp})}/\text{P3HT}_{(\text{sc})}$. Primero se depositó una capa de Bi_2S_3 por spray a partir de una solución compuesta por partículas de este material disperso en etanol a una concentración de 20 mg/ml sobre un sustrato caliente a 60°C. La cantidad depositada fue de 1 ml. Después del depósito de esta película polvosa se depositó una película de P3HT por el método de *spin coating* antes descrito.

Todos estos tipos de películas de P3HT fueron incorporados directamente en celdas solares.

2.2.2 Depósito de películas de CuSCN

Se elaboraron películas a partir de una solución con CuSCN *as received* disperso en sulfuro de dipropilo a una concentración de 20 mg/ml. La solución se agitó durante 15 horas y se dejó reposar por lo menos 3 horas más para que el material no disuelto se precipite.



Figura 25. CuSCN precipitado después de recuperar el material disuelto.

Posteriormente se recuperó la solución disuelta y se filtró. Las películas se depositaron por *spin coating* sobre sustratos de vidrio Corning de manera dinámica a una velocidad de 800 rpm durante 60 s. Las películas obtenidas se trataron térmicamente a 100, 150 y 200 °C, durante una hora, para luego medir su conductividad y así determinar la temperatura óptima para el tratamiento térmico.

2.2.3 Depósito de películas de Spiro-OMeTAD

Para depositar películas delgadas de Spiro-OMeTAD, primero se preparan dos soluciones:

Solución **A**. Se incorporan 50 mg de Spiro-OMeTAD en 500 μ l de clorobenceno, sin agitación.

Solución **B**. Se disuelven 258 mg de sal de Li-TFSI en 500 μ l de acetonitrilo por agitación magnética vigorosa durante 20 min.

Una vez obtenida la solución **B**, se vierten 10 μ l de ésta y 18 μ l de TBP en la totalidad de la solución **A**. Finalmente se mezclan por agitación magnética vigorosa durante 20 min.

La solución final obtenida se deposita por el método de *spin coating* de modo estático, con un tiempo de infiltración de 40 s y se gira a una velocidad de 5,000 rpm durante 30 s.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Determinación de fotoconductividad

Para realizar mediciones de conductividad eléctrica, se pintaron un par de líneas paralelas de pintura de plata con una longitud y separación de 5 mm en su superficie. El potencial aplicado fue de 5 V y se iluminaron con una lámpara Philips de 100 W a una distancia de 17 cm en todas las muestras.

La conductividad eléctrica de los cuatro tipos de películas de CdS se obtuvo por medio de mediciones de fotorespuesta utilizando las siguientes fórmulas de resistividad y conductividad:

$$\rho = \frac{V}{I}d \quad , \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4,5)$$

donde ρ es la resistividad de la película, V es el voltaje aplicado, I es la corriente que se genera, d es el espesor de la película y σ es la conductividad del material. La medición se realizó mediante la aplicación de un voltaje de 5V mientras la película se encontraba 10s en oscuridad, 10s bajo iluminación y 10s en oscuridad nuevamente.

2.3.2 Difracción de Rayos X

Las propiedades estructurales se determinaron por medio de patrones de XRD con un difractómetro de rayos X Rigaku DMAX-2200 utilizando radiación α Cu-k ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) a un ángulo de haz rasante (0.5°).

2.3.3 Espectroscopía Raman

También se obtuvieron espectros Raman por medio de un espectrofotómetro Horiba iHR550 con un láser de longitud de onda de 515 nm y una microscopía de 60x. Las muestras se midieron en forma de película delgada.

2.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Los análisis morfológicos de las superficies de las muestras se realizaron mediante (SEM) en un microscopio JEOL JSM-7800F. Los sustratos de las películas que se midieron se cortaron con dimensiones de 2 mm x 5 mm. Se obtuvieron imágenes con aumentos hasta de 150,000 acercamientos.

2.3.5 Espectroscopía UV-Vis

Se obtuvieron espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 en un rango de longitudes de onda de 300-1,000 nm para las películas de CdS. A partir de estos espectros y utilizando la ley de Lambert-Beer modificada para películas delgadas semiconductoras semitransparentes, puede obtenerse el coeficiente de absorción (α) de películas de CdS con espesor d como se muestra a continuación [64]:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (6)$$

Además, se obtuvieron espectros de absorbancia en un rango de 250-2,500 de películas de CuSCN depositadas sobre sustratos de cuarzo para determinar su E_g .

2.3.6 Espectrometría de dispersión de energía de rayos-X

Con este mismo equipo se realizaron mediciones de EDS en un área de alrededor de $12 \mu\text{m}^2$.

2.3.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X

Se realizaron análisis de XPS usando un analizador de energía electrónica Phoibos Wal y una fuente de luz monocromática Al K α 1 (1486.7 eV) marca Specs. Para eliminar el fenómeno de carga, el espectro obtenido fue corregido desde la señal C 1S (284.6 eV).

2.3.8 Determinación de propiedades electroquímicas

Mediciones de EIS se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Los electrodos de trabajo fueron las películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio recubiertos de ITO. Como referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (0.1 M TBACl) con un valor de potencial determinado de 0.845 V en la escala de ferrocinio/ferroceno (Fc⁺/Fc). El potencial medido respecto al par redox Fc⁺/Fc fue recalculado a la escala de nivel de vacío asumiendo una energía de Fc⁺/Fc vs valor de vacío de -5.1 eV[65]. Una barra de grafito fue utilizada como contraelectrodo. El electrolito que se utilizó fue preparado utilizando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en acetonitrilo a una concentración de 0.1 M y la solución fue burbujeada con N₂ durante 10 min antes de cada medición. Las mediciones de EIS se realizaron a potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz. El nivel de banda plana de una película (E_{fb}) es obtenido del análisis de las gráficas de MS:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \right) \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (7)$$

las cuales fueron obtenidas a partir de mediciones de capacitancia de carga espacial (C) de películas de CdS después de inducirles el potencial E_{OCP} para estabilizar las interfaces[66]. Aquí ϵ es la constante dieléctrica del material semiconductor en estudio, ϵ_0 es la permitividad del vacío, A es el área medida, N_D es la densidad de donadores, e es la carga del electrón, V es el potencial aplicado, K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Se seleccionaron tres frecuencias de voltaje en el intervalo al que el efecto capacitivo de la interface ITO-semiconductor se observó, como se ejemplifica en el diagrama de Bode para la muestra CdS-CBD.

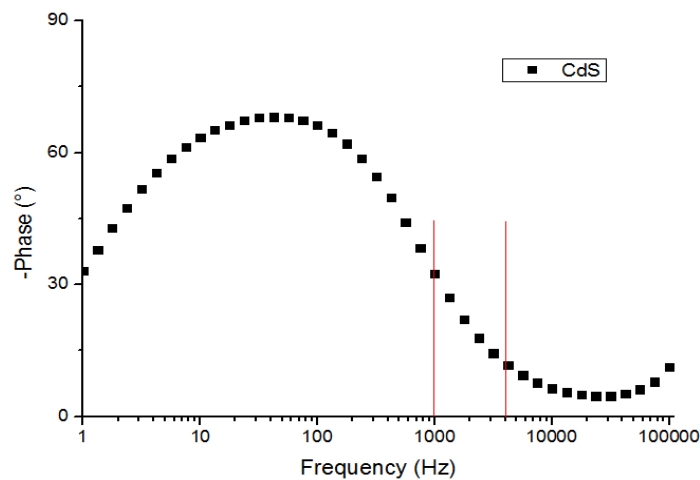


Figura 26. Curva de ángulo de fase en función de la frecuencia para el CdS son sección donde se presentan los procesos capacitivos (líneas rojas).

La caracterización se realizó en un rango de potenciales en el que aparecen solo las corrientes capacitivas. Para encontrar esta ventana de potencial, se hizo un estudio voltamperométrico (fig. 25) y se eligió el rango a partir de donde se oxidaba o reducía el material hacia la izquierda o derecha dependiendo si presentaba conductividad tipo-p o tipo-n, respectivamente, donde la reacción farádica no aparece en la película.

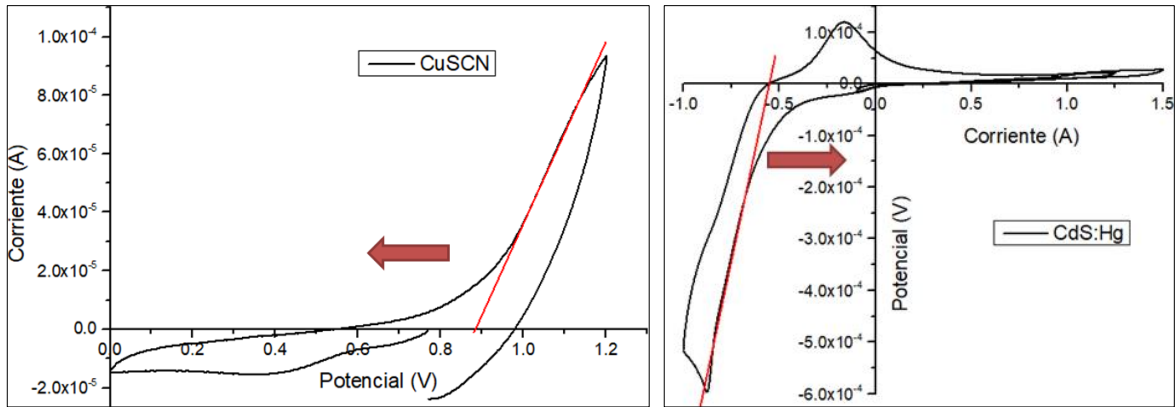


Figura 27. Voltamperogramas de CuSCN y CdS:Hg para determinar el rango de barrido en las mediciones de determinación del nivel de banda plana.

Por último, el E_{fb} se determina trazando una pendiente en el gráfico resultante de $1/C_2$ vs potencial, como se ejemplifica en la fig. 26.

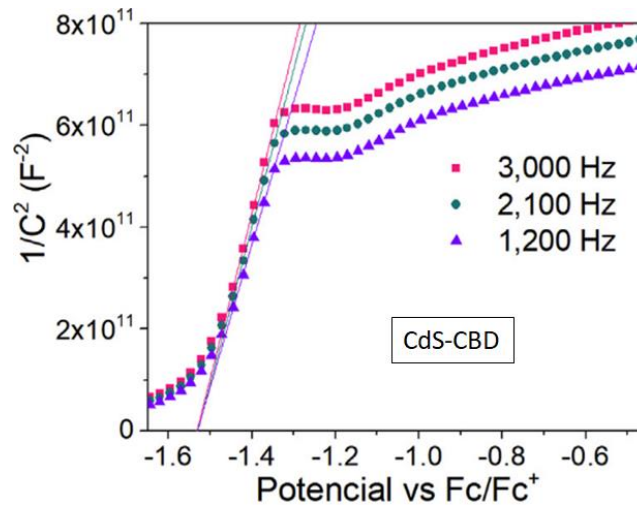


Figura 28. Gráfico M-S de CdS-CBD para determinar el potencial de banda plana.

Una vez obtenido el valor del E_{fb} , se ajusta el valor obtenido para finalmente ubicarlo en la escala de energía de vacío.

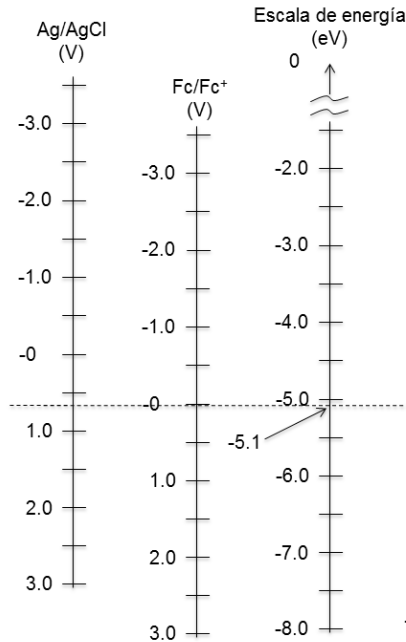


Figura 29. Comparación de escalas de energía del electrodo de Ag/AgCl vs Fc/Fc⁺ vs la escala del vacío.

2.3.9 Medición de espesores de películas delgadas

El espesor de las películas fue medido mediante un perfilómetro marca Alpha-Step modelo Ambios XP 200 con punta de diamante bajo los siguientes parámetros: rango 10 μm , fuerza de aguja 5 mg, longitud 1 mm y una velocidad de escaneo de 0.05 mm/s.

2.3.10 Determinación del desempeño fotovoltaico de celdas solares

Las curvas de corriente-voltaje (I-V) de las celdas solares híbridas se midieron en un simulador solar marca Oriel modelo 81174 bajo una iluminación equivalente a un Sol a AM 1.5, es decir, a 1,000 W/m². Las mediciones se realizaron con la luz incidente a través del sustrato en condiciones ambientales.

También se realizaron mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) que representa el número de electrones extraídos de la celda por la cantidad de

fotones incidente mediante un barrido de longitudes de onda que ilumina la celda con luz monocromática conocida registrando la corriente de cortocircuito que se genera. La EQE se defina como muestra la ec. 8.

$$EQE = \frac{\text{Número de electrones}}{\text{Número de fotones incidentes}} = \frac{J_{SC} hc}{\lambda e} = \frac{1,240 J_{SC}}{P_{in}\lambda} \quad (8)$$

donde J_{sc} es la corriente a corto circuito, λ la longitud de onda conocida de la luz incidente, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y P_{in} la potencia de la luz incidente.

Capítulo 3. Propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas de películas delgadas transportadoras de cargas.

3.1 Películas delgadas de CdS por baño químico (CdS-CBD)

La película obtenida con la solución precursora con valor de pH=11 controlado por pH-metro fue la mejor obtenida hasta ese momento (fig. 28). La película se depositó sobre un sustrato de ITO grabado. El espesor de esta película es de 200 nm.

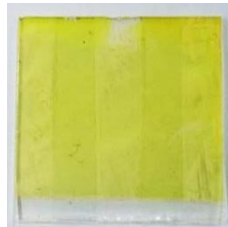


Figura 30. Película de CdS por CBD con pH=11.3, depositada a una temperatura de 80°C durante 60 min.

El segundo depósito que se hizo con la regulación del pH=11.02 resultó en una película con espesor de 98 ± 3 nm. Estos parámetros son lo que usarán en los futuros depósitos que se realicen para fabricar las celdas solares por su buena homogeneidad y el menor espesor que representaría una menor resistencia en serie respecto de las películas de 200 nm. Se caracterizará la morfología en la película depositada sobre el ITO por SEM.



Figura 31. Película de CdS por CBD con pH=11.02, depositada a una temperatura de 80°C durante 30 min.

3.1.1 Morfología de CdS-CBD

La morfología de las películas de CdS-CBD mostradas en la fig. 30 presenta una apariencia homogénea, rugosa y compacta. Se ha reportado que este tipo de morfología es apropiada para favorecer la movilidad de cargas, reducir la recombinación de portadores de carga y finalmente mejorar el PCE de una celda solar[67]. Sobre estas películas se depositarán las películas de CdS obtenidas por microondas.

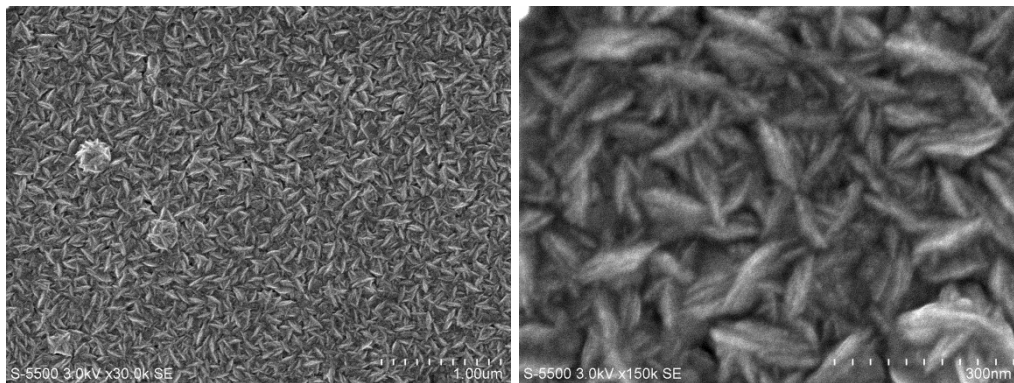


Figura 32. Micrografías de películas de CdS-CBD.

3.2 Modificaciones superficiales de películas de CdS-CBD

Las modificaciones superficiales catiónicas (dopado Hg^{2+}) y aniónicas (dopado S^{2-}) de las películas delgadas de CdS se pueden lograr mediante la reacción sólido-líquido y sólido-gas, respectivamente. El efecto de tales modificaciones se refleja claramente en las propiedades ópticas, eléctricas, estructurales y morfológicas de las películas modificadas de CdS y se correlaciona con los cambios químicos y de estructura electrónica en las mismas películas. Los valores de banda plana de las películas CdS preparadas y modificadas, obtenidas por el método de Mott-Schottky, son consecuencia de la modificación en la química de superficies.

3.2.1 Propiedades eléctricas, cristalinas, morfológicas y ópticas de películas delgadas de CdS modificadas

La fotosensibilidad se define como la razón de la fotoconductividad con la conductividad en oscuridad de la misma muestra.

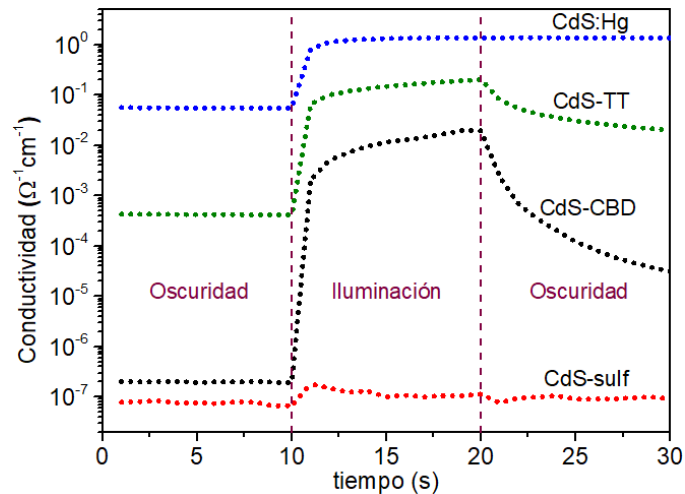


Figura 33. Conductividad eléctrica en función del tiempo de medición en oscuridad (primeros 10 s), bajo iluminación (de 10 a 20 s) y nuevamente en oscuridad (de 20 a 30 s) de las películas delgadas de CdS.

La fig. 31 muestra que las conductividades más altas, tanto en oscuridad como en iluminación, se observan en la muestra CdS:Hg, siendo cinco ordenes de magnitud más alta que en el CdS-CBD, tal como fue reportado anteriormente[41]. La muestra de CdS-TT tuvo la segunda conductividad más alta en luz y oscuridad. La tercera de estas es la muestra de CdS-CBD y, finalmente, la muestra de CdS sulfurizado tiene el valor más bajo de todos. Después de comparar entre las muestras CdS:Hg y CdS-TT, se puede decir que la mejora en la conductividad eléctrica en la muestra CdS:Hg no proviene principalmente del tratamiento térmico. Por lo tanto, en la mayor parte de los siguientes análisis no se incluye la muestra CdS-TT por simplicidad.

La alta fotosensibilidad de las películas de CdS es un fenómeno bien conocido, y el incremento de la conductividad en oscuridad por el intercambio iónico o el tratamiento térmico está siempre acompañado por pérdida en la fotosensibilidad

debido al crecimiento de la densidad de impurezas[41]. Sorpresivamente, el proceso de sulfurización no solo no mejoró la conductividad sino que también mitigó la fotosensibilidad de la película de CdS-CBD. La química superficial de la muestra de CdS-sulf debió cambiar de dicho proceso.

La fig. 32 muestra los patrones de rayos X de los cuatro tipos de películas de CdS. Los patrones de difracción exhiben los picos de reflexión de la fase greenockita hexagonal del CdS, de acuerdo al PDF No. 41-1049, con un crecimiento preferencial del cristal en los planos (100) y (110), la posición de los picos se ubican alrededor de $2\theta=24.80^\circ$ y 43.68° , respectivamente. Además, los picos con menor intensidad correspondientes a los planos (002), (101), (112), (201) y (004) de esta misma estructura se observaron a $2\theta=26.50^\circ$, 28.18° , 51.82° , 52.79° y 54.58° , respectivamente. Como era de esperarse, el tratamiento térmico a 200°C no originó alguna fase cristalina adicional en el CdS.

Sin embargo, con la previa inmersión en solución de HgCl_2 y el tratamiento térmico bajo las mismas condiciones, la muestra de CdS:Hg presenta picos adicionales que corresponden al clorato de mercurio hidratado ($\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y lavrentievita ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$). Además, el tratamiento térmico en un horno cerrado a 200°C durante 15 min en aire reduce ligeramente las intensidades relativas de los planos cristalinos preferenciales (100) y (110) en las muestras tanto de CdS-TT como de CdS:Hg. Esto sugiere que la pasivación superficial de las películas de CdS debería reducirse ligeramente después del tratamiento térmico, lo que podría, al mismo tiempo, ayudar a una liberación parcial del elemento de azufre y aumentar la concentración de portadores de carga en las muestras, como se observa en su conductividad eléctrica (fig. 31).

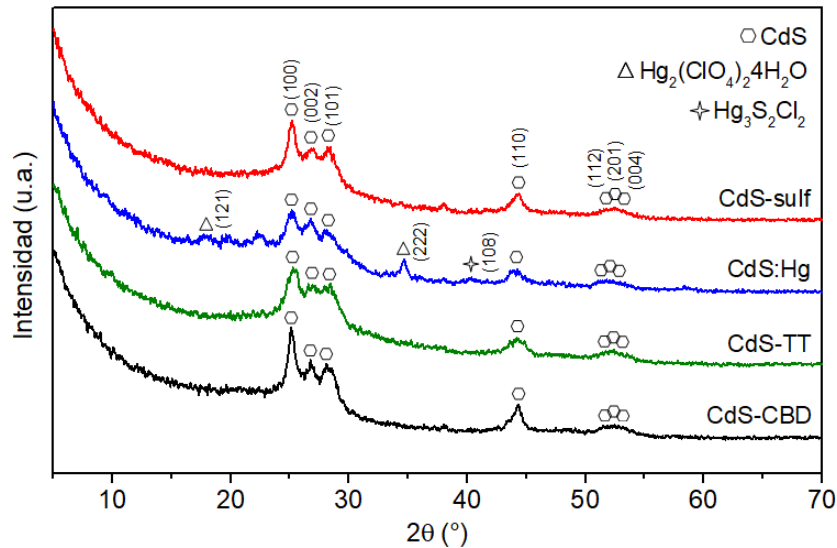


Figura 34. Patrones de difracción de rayos-X de CdS-CBD, CdS:Hg y CdS-sulf. Posición de picos de difracción de CdS fase greenockita (hexágono, PDF 41-1049), clorato de mercurio hidratado (triángulo, PDF 19-0803) y lavrentievita (estrella, PDF 41-0606).

En el caso de CdS sulfurizado (curva roja en la fig. 32), el patrón de XRD es muy similar al del CdS-CBD; no se han encontrado nuevas fases ni cambios en las intensidades relativas de los picos. Se repitió la medición de DRX en la misma muestra con un ángulo de detección más bajo (0.3°) y se observó el mismo patrón. Al parecer la modificación por sulfurización ocurre muy superficialmente en la muestra de CdS-sulf.

Los espectros de Raman de las muestras de CdS-CBD, CdS:Hg y CdS-sulf se muestran en la fig. 33. Reportes previos ubican el modo vibracional 1LO aproximadamente a 305 cm^{-1} en películas delgadas de CdS depositadas químicamente con estructura hexagonal[68], a 300 cm^{-1} depositadas por láser pulsado y 297 cm^{-1} por evaporación térmica[69]. Los valores del modo vibracional 1LO medido en este estudio para las películas CdS-CBD y CdS-sulf están alrededor de 297 cm^{-1} , similar a los reportados en la literatura. Por otro lado, la película de CdS:Hg muestra un valor del modo vibracional 1LO de 292 cm^{-1} , desplazamiento de 5 cm^{-1} con respecto a los otras dos muestras. El modo vibracional 2LO está en 615 cm^{-1} en los tres casos. Un tercer pico Raman ubicado alrededor de 390 cm^{-1} en los tres casos corresponde a una difracción multi-

fonónica. Esta banda se conoce como un modo vibracional $1LO+2E_2$ [70] y está reportada en 394 cm^{-1} [71]. En este caso, la energía E_2 podría detectarse con experimentos Raman de baja frecuencia, o simplemente deducirse numéricamente de la mitad de la diferencia entre los valores de $1LO+2E_2$ y $1LO$, es decir, de la siguiente manera $[(1LO + 2E_2) - 1LO] / 2$. Así se encuentra que $E_2 = (390-297) / 2 = 46.5\text{ cm}^{-1}$ para las muestras de CdS-CBD y CdS-sulf.

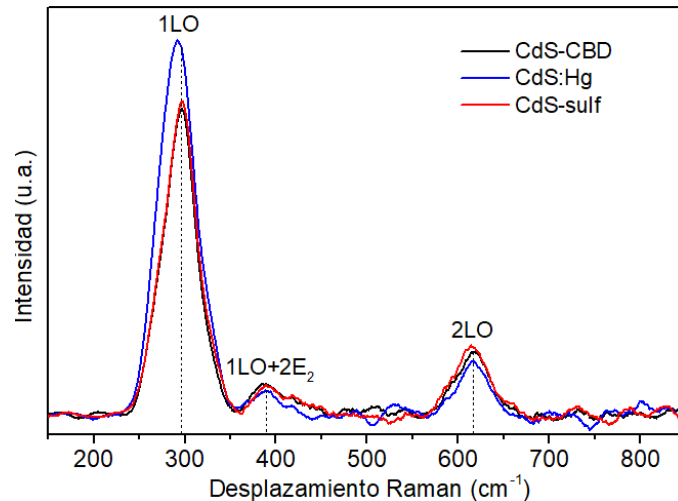


Figura 35. Espectros Raman de películas de CdS-CBD, CdS:Hg y CdS-sulf. Los valores $1LO$, $2LO$ y $1LO+2E_2$ para la muestra de CdS-as prep se localizan en 297 , 390 y 615 cm^{-1} , respectivamente.

Por otro lado, Kumar et al. reporta que el aumento de los tamaños de partículas de CdS está relacionado con la disminución de la intensidad máxima de $1LO$ y el aumento de la intensidad máxima de $2LO$ [70]. Dado que nuestra película de CdS dopada con $HgCl_2$ muestra un incremento en $1LO$ junto con una disminución en los picos de intensidad de $2LO$, sugiere que debería haber una reducción de los tamaños de partículas en esa muestra, lo que se puede demostrar en imágenes SEM (fig. 34).

El estudio morfológico de la muestra de CdS-CBD (fig. 34a) revela la existencia de una superficie continua, libre de grietas y muy compacta formada por "hojuelas" homogéneas. Las dimensiones promedio de las hojuelas son aproximadamente de 98.22 y 30.44 nm de largo y ancho, respectivamente, aunque hay partículas más

grandes de 217 ± 52 nm de diámetro en la superficie que podrían formarse por precipitación durante la reacción de CBD. Por otro lado, el proceso de dopado con HgCl_2 modifica notablemente la morfología del CdS (fig. 34b): cambia de "hojuelas" compactas a nanocristales monodispersos compactos de 64.77 nm de diámetro promedio y bordes más definidos. La reducción del tamaño de partícula se corrobora con los resultados de Raman. Se observan grupos más grandes en la superficie, con tamaños más pequeños (menos de 200 nm) e integrados a la morfología de "rocas" de la película. En el caso de la muestra CdS-sulf (fig. 34c), la morfología no mostró ninguna modificación en comparación con la muestra CdS-CBD.

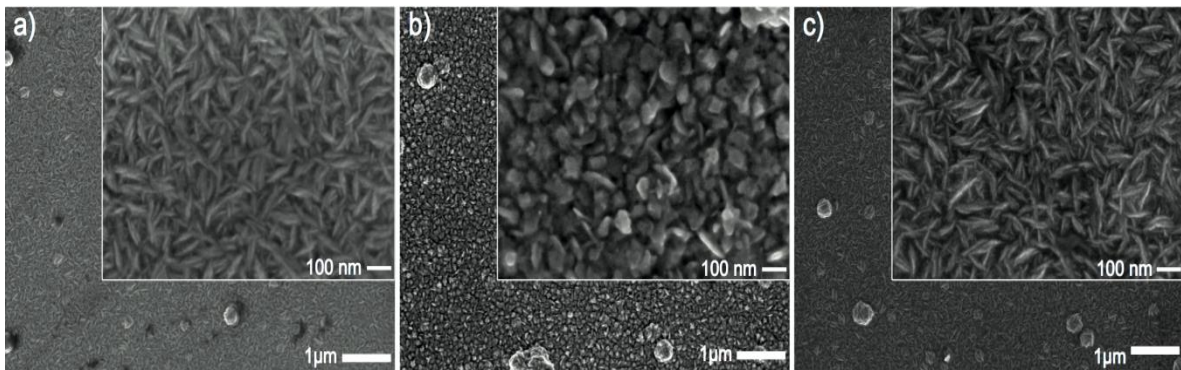


Figura 36. Micrografías SEM de a) CdS-CBD, b) CdS:Hg y c) CdS-sulf.

A pesar de la gran diferencia en la conductividad eléctrica, las propiedades ópticas de las muestras CdS-CBD, CdS-TT (no mostradas) y CdS-sulf son similares. Teniendo en cuenta los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) de las películas de CdS y la ecuación (6), se obtuvieron los espectros del coeficiente de absorción óptica (α) de las muestras de CdS y se muestran en la fig. 35 como curvas semi-logarítmicas de α vs energía de fotones ($h\nu$). La extrapolación de cada curva hacia cero puede considerarse como el valor de la banda de energía prohibida (E_g) de cada muestra de CdS. Se observa que el valor de E_g para CdS-CBD y CdS-sulf es aproximadamente 2.6 eV, muy cerca de los valores reportados en la literatura[42], [64], [72], [73]. Sin embargo, la gráfica de la película CdS:Hg

muestra una doble caída: una cerca de los 2.6 eV como el resto de las demás, y la otra a una energía menor de alrededor de 2.15 eV.

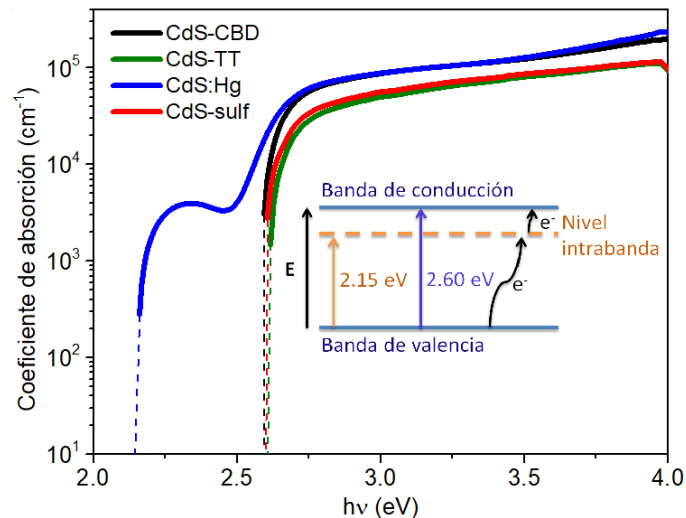


Figura 37. Espectro del coeficiente absorción óptica de películas de CdS. Recuadro: Niveles de energía electrónica de películas de CdS. Un nivel de energía intrabanda es propuesta en la muestra de CdS:Hg.

Al reunir las propiedades eléctricas, estructurales y ópticas, se propone que hay un nuevo nivel de energía dentro del E_g de la película CdS:Hg medida a 2.15 eV desde su banda de valencia (ver recuadro en la fig. 35). Este nuevo nivel de energía intrabanda debe estar relacionado a las fases de las impurezas observadas en su patrón de DRX (fig. 32) y podría tener dos funciones:

1. Permite la absorción de fotones con energía entre 2.15 y 2.6 eV y, como resultado, ensancha el espectro de absorción y aumenta la fotoconductividad;
2. Retiene los electrones provenientes de la banda de conducción después de apagar la luz, lo que ralentiza la caída de la conductividad eléctrica (fig. 31).

Para la muestra de CdS-sulf, sin embargo, el análisis elemental y de superficie es necesario para correlacionar su baja conductividad eléctrica con la posible incorporación de azufre en la superficie de CdS y la formación de un compuesto de CdS más estequiométrico.

3.2.2 Análisis químico y elemental por medio de EDS y XPS de películas de CdS modificadas

La composición cualitativa de elementos de las muestras de CdS se obtuvo utilizando dos voltajes diferentes en las mediciones de EDS (tabla 6). El voltaje aplicado determina la profundidad de detección del elemento desde la superficie de la muestra. Por lo tanto, una medición de voltaje más alta da una composición de elementos promedio de una capa más gruesa, es decir, una composición más "volumétrica", que una más baja. Por ejemplo, al utilizar 5 V, la muestra de película delgada de CdS preparada presenta una concentración de Cd mucho mayor que de S, lo que arroja una relación atómica de Cd/S = 1.57. Sin embargo, con un voltaje mucho mayor de 25 V, la relación atómica de Cd/S alcanza un valor más estequiométrico (1.12). Como el dopado con HgCl₂ es un proceso volumétrico, se eligió 25 V como el voltaje aplicado, y los resultados muestran 10% de iones de Hg en la muestra de CdS:Hg. Para la muestra de CdS-sulf, por otro lado, se realizó un análisis de EDS más superficial con 5 V. Los resultados muestran un ligero aumento de S (0,74%) en la muestra de CdS-sulf respecto al CdS-CBD, como se esperaba.

Tabla 6. Porcentajes atómicos por EDS de los elementos S, Cd y Hg en muestras CdS-CBD, CdS:Hg y CdS-sulf, medidos a dos voltajes diferentes: 25 V y 5 V.

Muestra	S(% atómico)	Cd (% atómico)	Hg (% atómico)
25 V			
CdS	47.01	52.99	-
CdS:Hg	44.11	46.23	9.66
5 V			
CdS	38.78	61.22	-
CdS-sulf	39.52	60.48	-

Afortunadamente, un análisis cuantitativo superficial con una profundidad de aproximadamente 10 nm se puede extraer a partir de un análisis XPS, que identifica los estados de oxidación de cada elemento. En los espectros de estudio

(fig. 36a), las tres películas CdS muestran las señales de Cd (~405 eV), S (~160 eV), C (~284 eV), O (~531 eV) y Cl (~198). eV). La presencia de los últimos tres elementos podría originarse por trazas de impurezas en la superficie de los productos de CdS o pueden provenir del aire[74]. La señal de Hg (~101 eV) se encuentra solo en la muestra de CdS:Hg y corresponde al compuesto de HgS[75]. En los espectros de alta resolución, el CdS-CBD muestra señales de S 2p_{3/2} (fig. 36b) y Cd 3d_{5/2} (fig. 36c) a 160.9 y 405.3 eV, respectivamente, correspondientes a los compuestos del CdS[76]–[78]. La muestra de CdS-sulf proporciona espectros ligeramente diferentes que necesitan un análisis más cuidadoso.

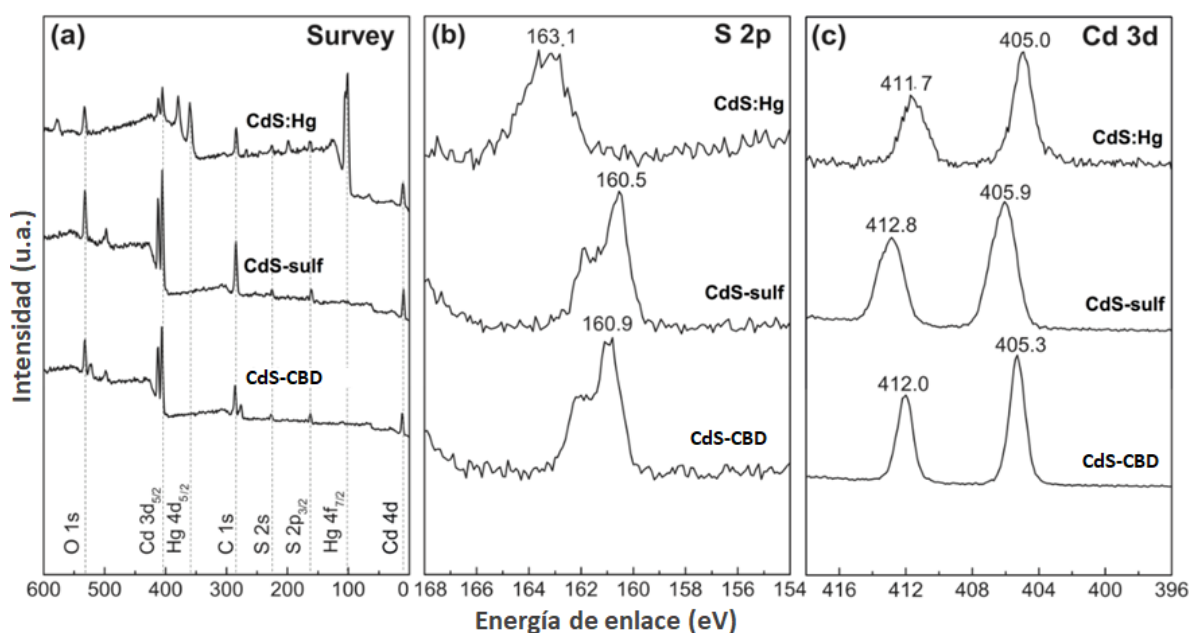


Figura 38. (a) espectros de estudio XPS y espectros de alta resolución en las regiones de (b) S y (c) Cd de muestras CdS-CBD, sulfurizadas e impurificadas con mercurio.

La fracción atómica (o concentración) de azufre en la superficie de una película de CdS, C_s , se puede calcular utilizando el factor de sensibilidad atómica (A) y la intensidad de la señal (I) de cada elemento: $C_s = (I_s/A_s) / [(I_s/A_s) + (I_{Cd}/A_{Cd})]$. Los valores de los factores de sensibilidad atómica para el azufre (A_s) y el cadmio (A_{Cd}) se tomaron de los datos empíricos reportados anteriormente [78], y las intensidades de señal correspondientes de la fig. 36b y 36c. Los resultados de C_s

se muestran en la tabla 7 y son cualitativamente consistentes con los de EDS (tabla 6).

Tabla 7. Energías de enlace y porcentajes atómicos de S y Cd por XPS.

Muestra	S 2p _{3/2} (eV)	Cd 3d _{5/2} (eV)	S(% atómico, XPS)	Cd(% atómico, XPS)
CdS	160.9	405.3	0.33	0.67
CdS:Hg	163.1	405.0	0.40	0.60
CdS-sulf	160.5	405.9	0.46	0.54

Los resultados de EDS y XPS indican que las fracciones atómicas de Cd son más grandes que las de S. Sin embargo, XPS muestra un aumento de 1.73 veces en la relación S/Cd después de la sulfurización. Esta relación S/Cd se obtiene dividiendo el % atómico del azufre entre el % atómico del cadmio, donde la relación pasó de S/Cd= 0.49 en el CdS-CBD a S/Cd= 0.85 en el CdS-sulf. Además, un ligero desplazamiento de la señal de Cd 3d_{5/2} a una energía más alta (405.9 eV) (fig. 36c) también sugiere la formación de un CdS más estequiométrico en la superficie del CdS sulfurizado, consistente con un material de conductividad eléctrica más bajo (fig. 31). Por último, la formación de azufre elemental (163.9 eV) se descarta en la superficie de la muestra de sulfato de CdS.

En el caso de la muestra CdS:Hg, la señal Cd 3d_{5/2} se desplaza ligeramente a una energía más baja (405.0 eV, fig. 36c), mientras que la señal S 2p_{3/2} se desplaza a una energía más alta (163.1 eV, fig. 36b). Dado que la señal de Hg 4f_{7/2} se ubica a 101.5 eV, indica que el compuesto de HgS se forma en la superficie de la muestra después del proceso de dopado con HgCl₂ [76]. El intercambio iónico es posible en este caso debido a la diferencia de electronegatividad entre Hg y Cd. En la escala de Pauling, la electronegatividad de Hg es 2.0 y la de Cd, 1.69, por lo tanto, el Hg tiene mayor capacidad para atraer electrones que el Cd. Además, la intensidad mucho mayor de la señal de Hg (fig. 36a) indica una mayor concentración de Hg que de Cd en la superficie de la muestra de CdS:Hg considerando incluso el factor de sensibilidad atómica de ambos elementos (5.79 para Hg y 3.44 para Cd). Finalmente, los resultados de EDS (tabla 6), XRD (fig.

32) y conductividad eléctrica (fig. 31) apoyan firmemente que la sustitución de Cd por Hg se produce no solo en la superficie sino también en el volumen de las muestras de CdS:Hg.

3.3 Niveles energéticos de CdS-CBD, CdS:Hg y CdS-sulf

Las gráficas de Mott-Schottky (M-S) de tres tipos de películas de CdS se presentan en la fig. 37, se realiza una regresión lineal en la región donde caen los valores de C^{-2} . En todos los casos, se obtienen pendientes positivas, un indicador de que se trata de un semiconductor tipo-n[66].

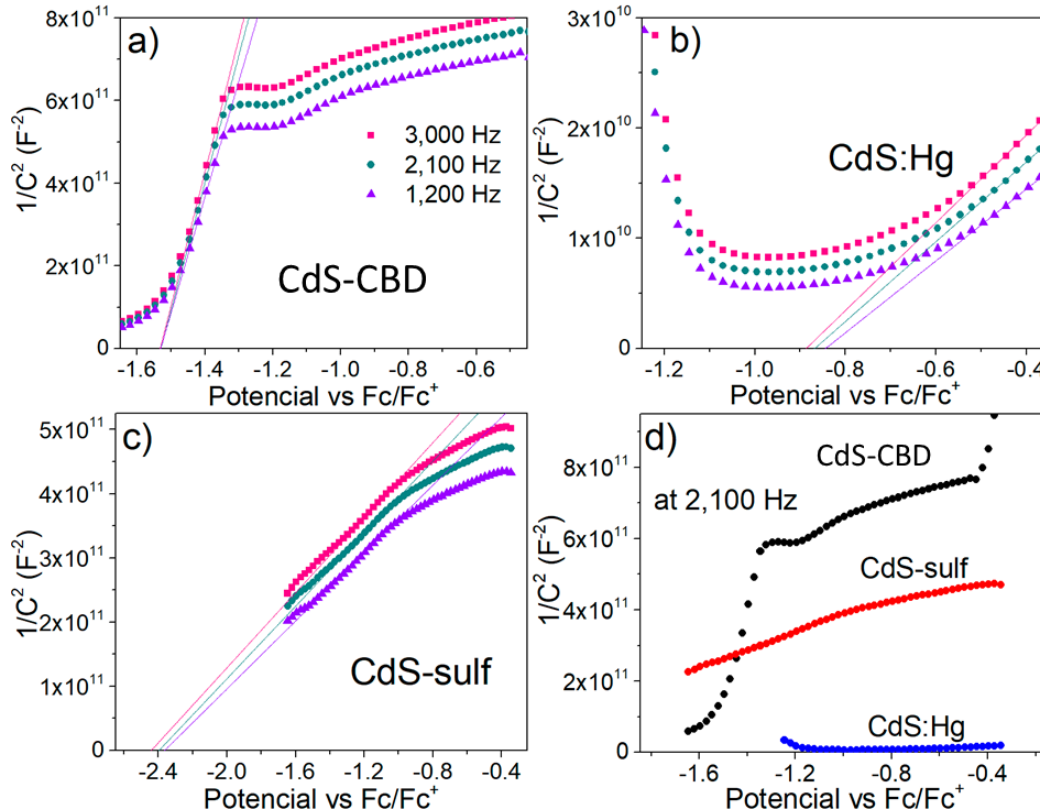


Figura 39. Curvas de capacitancia C^{-2} (F^{-2}) vs potencial E (V) obtenidas a tres diferentes frecuencias para (a) CdS-CBD, (b) CdS:Hg y (c) CdS-sulf. (d) comparación de las curvas C^{-2} vs E a 2 y 100 Hz.

Sin embargo, las intercepciones de esas líneas rectas en el eje de voltaje arrojan valores bastante diferentes entre sí (V_{fb} en tabla 8): 3.6 eV para CdS-CBD, 4.2 eV

para CdS:Hg y 2.7 eV para CdS-sulf. Además, a partir de los valores de las pendientes, las densidades de los portadores donantes (N_D) se calculan tomando una constante dieléctrica de 3.0 para las tres películas delgadas de CdS[79]: La muestra CdS:Hg tiene el valor de N_D más alto de $2.08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, dos órdenes de magnitud más grandes que la muestra CdS-CBD, y un orden de magnitud más grande que la muestra CdS-sulf.

Tabla 8. Niveles de energía y concentración de portadores de carga (donadores) (N_D) en películas de CdS.

Muestra	V_{fb} (eV)	E_g (eV)	E_v (eV)	N_D (cm^{-3})
CdS	-3.6	2.6	-6.2	2.44×10^{18}
CdS:Hg	-4.2	2.1	-6.3	2.08×10^{20}
CdS-sulf	-2.7	2.6		2.67×10^{19}

Este incremento en el número de estados energéticos debajo de la banda de conducción del CdS:Hg se debe a la incorporación de iones de Hg en el material durante el tratamiento químico, y es el responsable de la mejora de la conductividad es oscuridad de la muestra CdS:Hg observada en la fig. 31. Además, la disminución en el tamaño de partícula (ver fig. 34) también podría contribuir al incremento de la densidad de donadores de carga, debido al incremento en las fronteras de grano en la película.

En la literatura, el concepto de electronegatividad (EN) de Mulliken para elementos se puede extender para deducir la EN o el nivel de Fermi de semiconductores inorgánicos intrínsecos[80], [81]. Al tomar la afinidad electrónica (EA) del cadmio y del azufre: EA (Cd) = -0.725 eV, EA (S) = 2.077 eV, respectivamente[82], y el primer potencial de ionización (IP) de estos dos elementos como: IP (Cd) = 8.9939 eV, IP (S) = 10.36 eV[83], respectivamente, se encuentra que el nivel de EN de un CdS intrínseco debería estar en aproximadamente 5.07 eV. Si tomamos 2.41 eV como el valor de su E_g , el nivel de energía más bajo en la banda de conducción (E_c) de un CdS intrínseco debería estar en aproximadamente 3.86 eV, y el nivel de energía más alto en la banda de valencia (E_v) del mismo material a 6.28 eV.

Por otro lado, el nivel de Fermi de un CdS tipo n se reporta de 4.7 eV y una E_C de 3.6 eV, medidos por métodos físicos[84]. Con un E_g de 2.41 eV, el nivel de E_V (o IP) en ese caso debería ser de 6.01 eV. Se concluye que el método Mulliken proporciona niveles de E_C y E_V aproximados para CdS tipo-n.

El valor de V_{fb} más pequeño obtenido por MS, 3.6 eV, de las películas CdS-CBD puede explicarse de dos maneras:

1. La discrepancia entre el método físico de ultra alto vacío y el electroquímico sólido/líquido para el nivel de Fermi o banda plana medición;
2. Las películas delgadas de CdS depositadas por baño químico están fuertemente dopadas, como sugiere su gran valor de N_D .

Al tomar 3.6 eV como un nivel aproximado de E_C y 2.6 eV como el E_g , el nivel E_V de CdS-CBD es de 6.2 eV (tabla 8, fig.38), cercano al valor deducido del método de Mulliken y otros resultados reportados[85].

En los casos de tratamientos con Hg^{2+} y S^{2-} , es importante recordar que los métodos electroquímicos son muy sensibles a la química de la superficie de las películas sólidas delgadas. El cambio descendente y cambio ascendente del V_{fb} en las muestras de CdS:Hg y CdS-sulf, respectivamente, debe estar relacionado con la creación de estados de energía localizada superficial después de la modificación catiónica y aniónica del CdS. Teniendo en cuenta la gran conductividad eléctrica (fig. 31) y la densidad portadores de carga superficial ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), se deduce que el valor medido de 4.2 eV de V_{fb} para la muestra CdS:Hg debe corresponder al nivel intrabanda sugerido en las mediciones ópticas. Los niveles de E_C y E_V propuestos para la muestra de CdS:Hg son similares a los del CdS-CBD (fig. 38).

Para el CdS sulfurizado, el valor obtenido para V_{fb} de 2.7 eV está cerca de la afinidad electrónica del elemento de azufre (2.07 eV)[81]. Con la evidencia de una mayor concentración de iones de azufre en la superficie de la muestra de CdS-sulf (tablas 6 y 7), se sugiere que el nivel de 2.7 eV representa el estado de impurezas presente en la superficie del CdS por el exceso de iones de azufre (fig. 38).

Aunque el proceso de sulfurización aumentó un orden de magnitud la densidad de los portadores de carga en comparación con el CdS-CBD, no ayudó a incrementar la conductividad eléctrica de la muestra CdS-sulf (fig. 31). La explicación posible a esto es que hay un exceso de iones de azufre en la superficie de las películas delgadas de CdS-sulf que lo hacen insensible a la luz, tal como lo es el elemento azufre.

En la fig. 38 se muestra una representación de los niveles energéticos de las películas CdS-CBD, CdS:Hg y CdS-sulf.

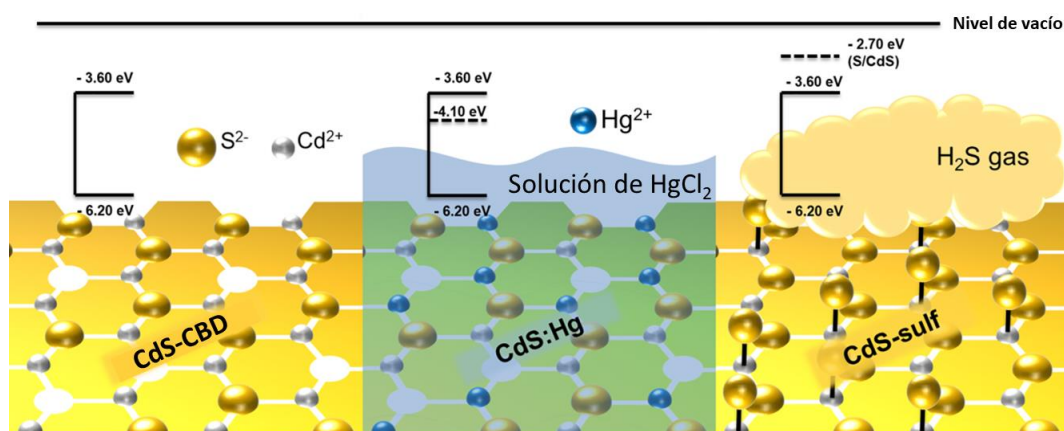


Figura 40. Representación de niveles energéticos en películas modificadas por intercambio iónico.

3.4 Películas de CdS-MW

En la película de CdS-MW_(pH=11) se desprendió el CdS-CBD que se encontraba en la superficie de vidrio Corning, sin embargo se conservó sobre la superficie de ITO, como se representa en la fig. 39 pero con un tono más oscuro. El espesor resultante fue de 100 ± 9 nm, lo que significa que no hubo ningún depósito de CdS-MW_(pH=11).

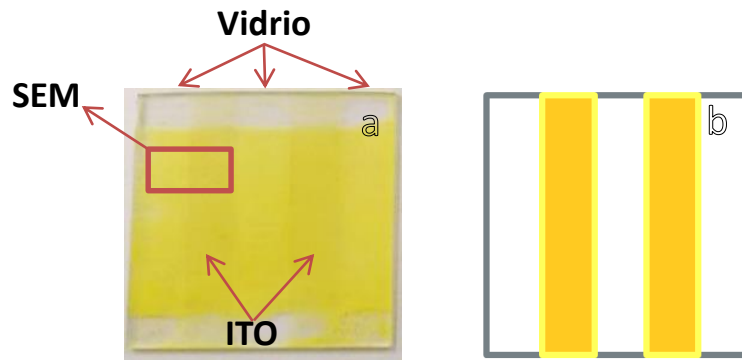


Figura 41. Película de CdS-MW con solución para nanopartículas sobre una capa compacta de CdS- CBD a), esquema de la película de CdS-MW(pH=11) donde el material de CdS-CBD que se encontraba sobre el vidrio se removió.

3.4.1 Morfología de bicapa CdS-CBD/CdS-MW

En las imágenes de SEM se puede observar a detalle el depósito de las películas de CdS-CBD /CdS-MW que existe sobre las superficies de vidrio Corning e ITO. En la fig. 40 se aprecia la frontera entre ambas superficies, el límite está indicado con la línea naranja. En la parte del vidrio se observan huecos sin presencia de CdS.

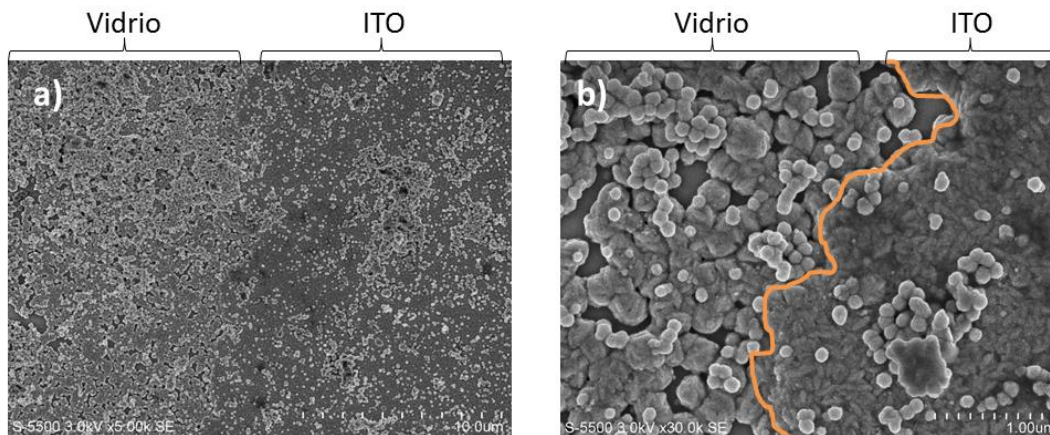


Figura 42. Micrografía de una capa de Cd-f/CdS-MW en la frontera vidrio-ITO

Se realizó un análisis por Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) en la zona marcada de la fig. 41 para comprobar que efectivamente no hay presencia de CdS en esos huecos que se observan.

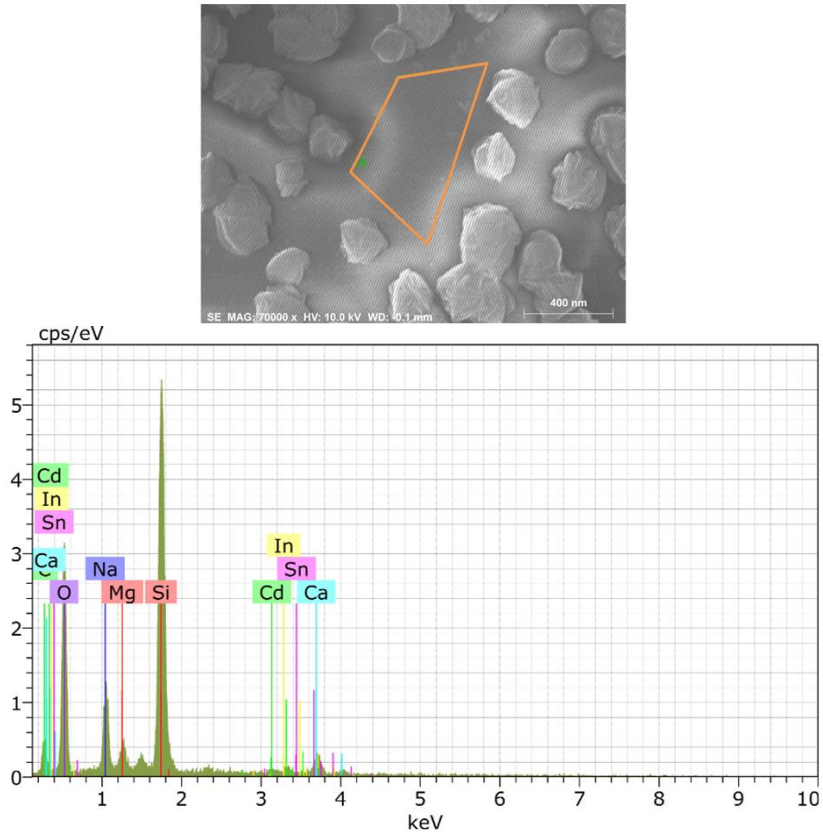


Figura 43. Análisis EDS de una zona no cubierta por CdS.

En el espectro de EDS se observa la presencia principal de silicio, seguido de oxígeno, sodio y calcio, que son los componentes del vidrio Corning. No se observan picos que indiquen la presencia de indio, estaño, cadmio y azufre, lo que quiere decir que esa parte está libre de ITO y CdS y solo está compuesta por vidrio.

En la imagen de SEM de la fig. 42a) se muestra el depósito sobre la superficie del ITO, se puede observar una capa compacta, rugosa y homogénea con partículas sobre su superficie. Las partículas y aglomerados que se observan en la superficie son el resultado del depósito de CdS-MW, en la fig. 42b) se puede apreciar más de cerca un aglomerado de CdS-MW con el CdS- CBD al fondo.

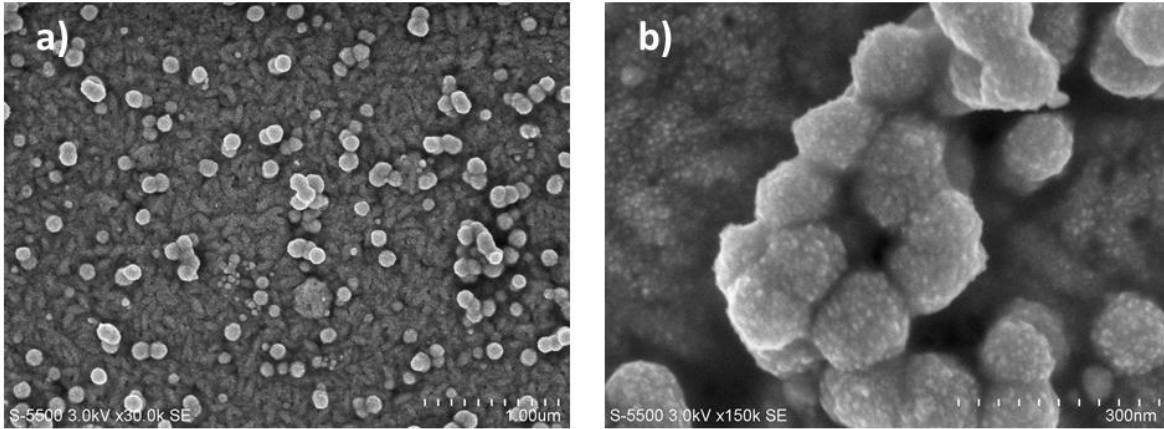


Figura 44. Micrografía de CdS- CBD con partículas de CdS-MW.

Esta capa compacta es la película de CdS-CBD, esto se comprobó nuevamente con un análisis de EDS sobre la superficie indicada en la fig. 43.

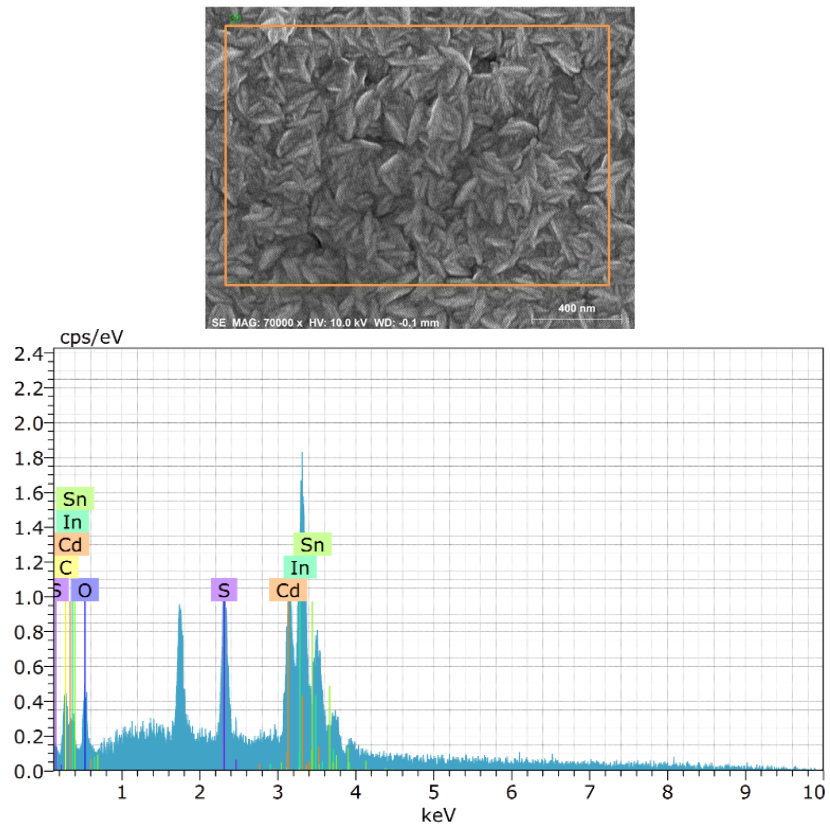


Figura 45. Análisis de EDS de capa compacta de CdS por CBD.

En este análisis se observan picos de estaño, indio y oxígeno que sugieren la presencia del ITO, además de los picos bien definidos de cadmio y azufre indicando así la existencia de la capa de CdS-CBD.

En la fig. 44 se muestra una micrografía de otro depósito de CdS-CBD/CdS-MW donde se puede apreciar más claramente la presencia de las nanopartículas de CdS que resultaron de la reacción por microondas.

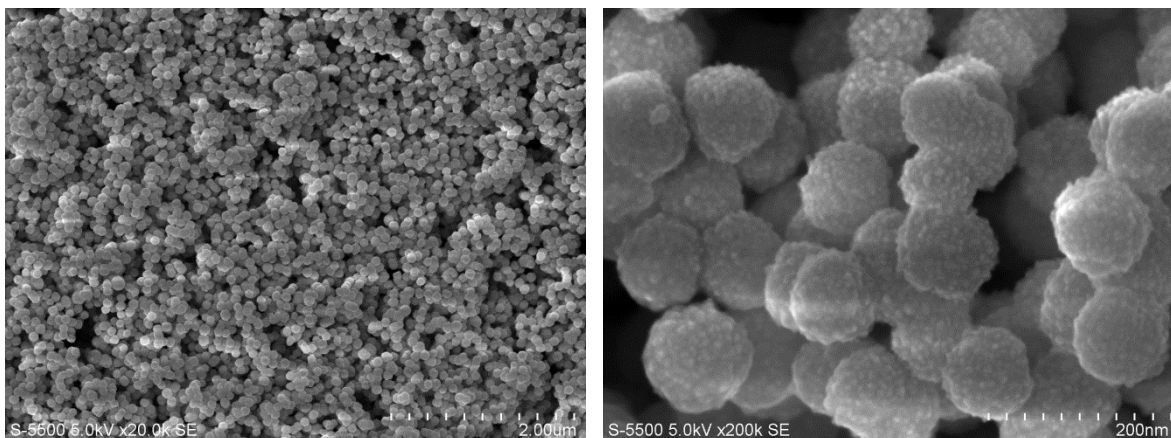


Figura 46. Nanopartículas de CdS resultantes de la reacción por microondas con solución para nanopartículas.

Es claro que no se obtuvo una película con una estructura esponjosa como se esperaba en un inicio, solo se formaron nanopartículas de CdS tal y como se reportó anteriormente y se adhirieron a la superficie del CdS-CBD. Este tipo de depósito también se puede obtener sintetizando las nanopartículas por separado e incorporándolas a la superficie por algún otro método[7].

3.5 Películas de CuSCN

Se obtuvieron películas de CuSCN homogéneas y transparentes como se ha reportado anteriormente[48], [54], [56].

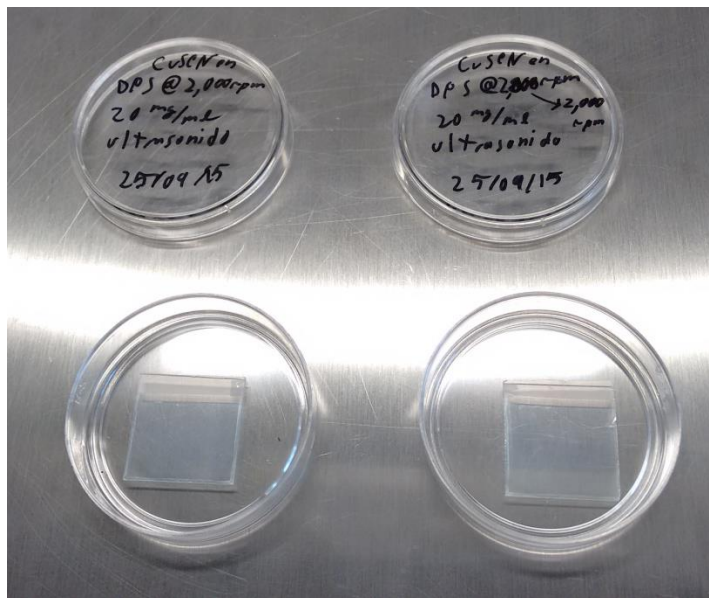


Figura 47. Películas de CuSCN obtenidas por *spin coating* a 2,000 rpm.

El espesor de las películas obtenidas fue de 160 nm. Los tratamientos térmicos que se les dieron a diferentes temperaturas variaron su conductividad, como se puede observar en la fig. 46.

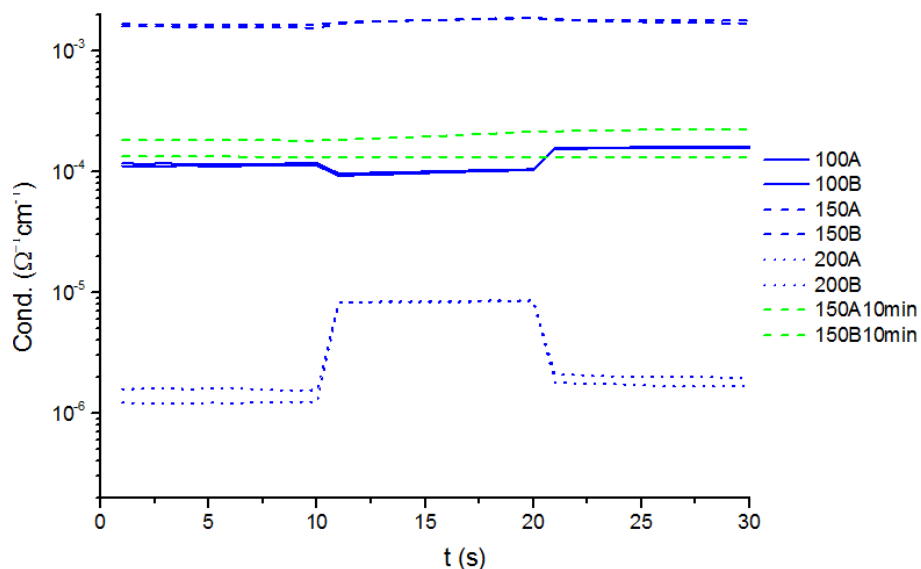


Figura 48. Conductividades del CuSCN con diferentes tratamientos térmicos.

La mejor conductividad se obtuvo con el tratamiento térmico a 150°C. Esta temperatura se utilizó para tratar las películas utilizadas en los dispositivos elaborados.

Se calculó el valor del E_g mediante el espectro de absorbancia de una película de CuSCN (fig. 47).

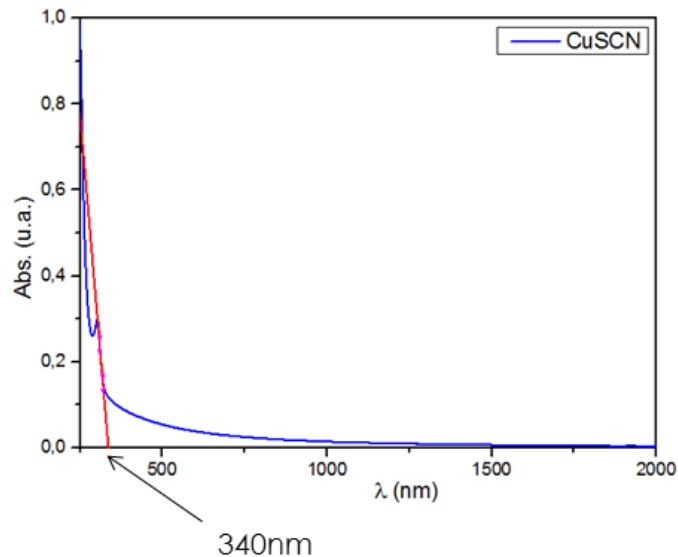


Figura 49. Espectro de absorbancia de una película de CuSCN depositada por *spin coating*.

El valor del E_g calculado mediante el espectro de absorbancia fue de **3.66 eV**.

También se realizó una medición de difracción de rayos X a la película tratada a 150°C. En el difractograma se muestra la fase de CuSCN, aunque con unos picos poco definidos, debido probablemente al poco espesor de la película.

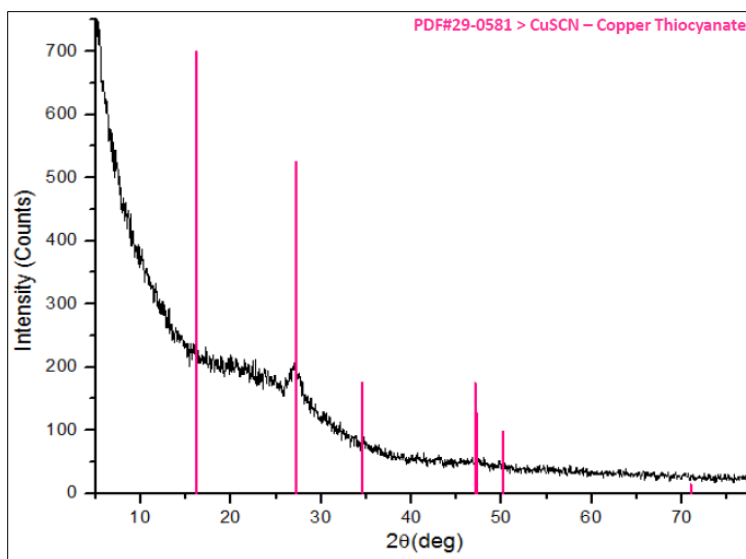


Figura 50. Difractograma de películas de CuSCN por *spin coating*.

3.6 Niveles energéticos de HTMs

Se determinó el valor del potencial de banda plana, equivalente al HOMO, de películas de CuSCN por el método de Mott-Schottky. Para determinar el valor del LUMO se utilizó el valor del E_g determinado mediante el espectro de absorbancia. Los valores obtenidos se muestran en la fig. 49.

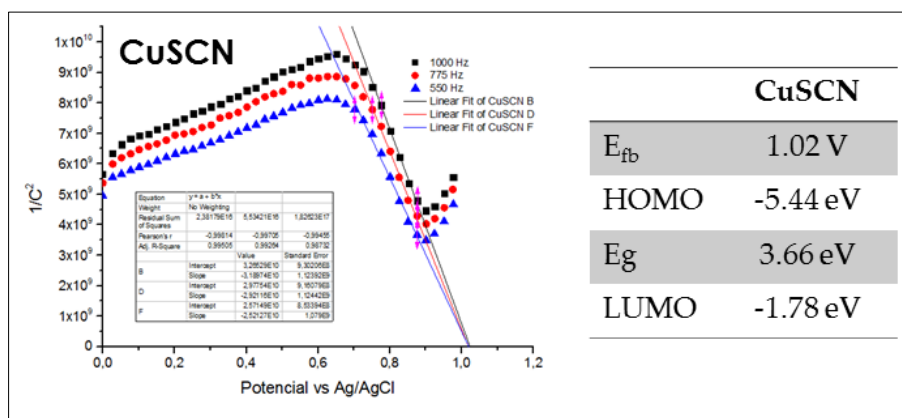


Figura 51. Determinación del valor del potencial de banda plana para el CuSCN.

Los valores de HOMO y LUMO del P3HT se obtuvieron mediante métodos

electroquímicos en un trabajo en colaboración, [65] cuyos valores se muestran en el diagrama que incluye también la ubicación de los niveles obtenidos del CuSCN.

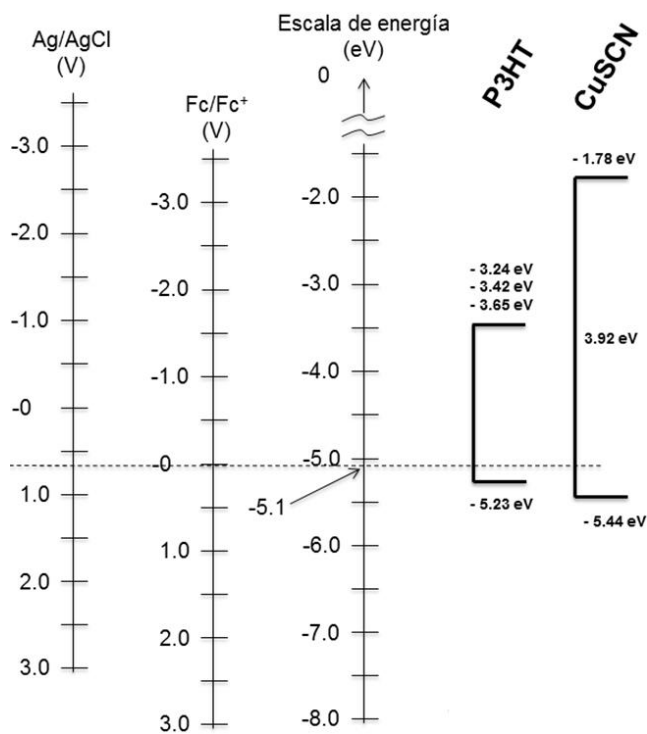


Figura 52. Diagramas de niveles de energía del P3HT y CuSCN comparado con los niveles del electrodo de Ag/AgCl vs Fc/Fc⁺ vs la escala del vacío.

Capítulo 4. Dispositivos fotovoltaicos con distintos materiales transportadores de cargas.

4.1 Evaluación de ETMs en dispositivos basados en perovskita

Se fabricaron celdas basadas en perovskita que incorporaron los diferentes tipos de películas de CdS que se desarrollaron. Se utilizaron dos tipos de perovskita: 1) Depositada por el método de un paso y 2) Depositada por el método de dos pasos, como se muestra en la fig. 51.

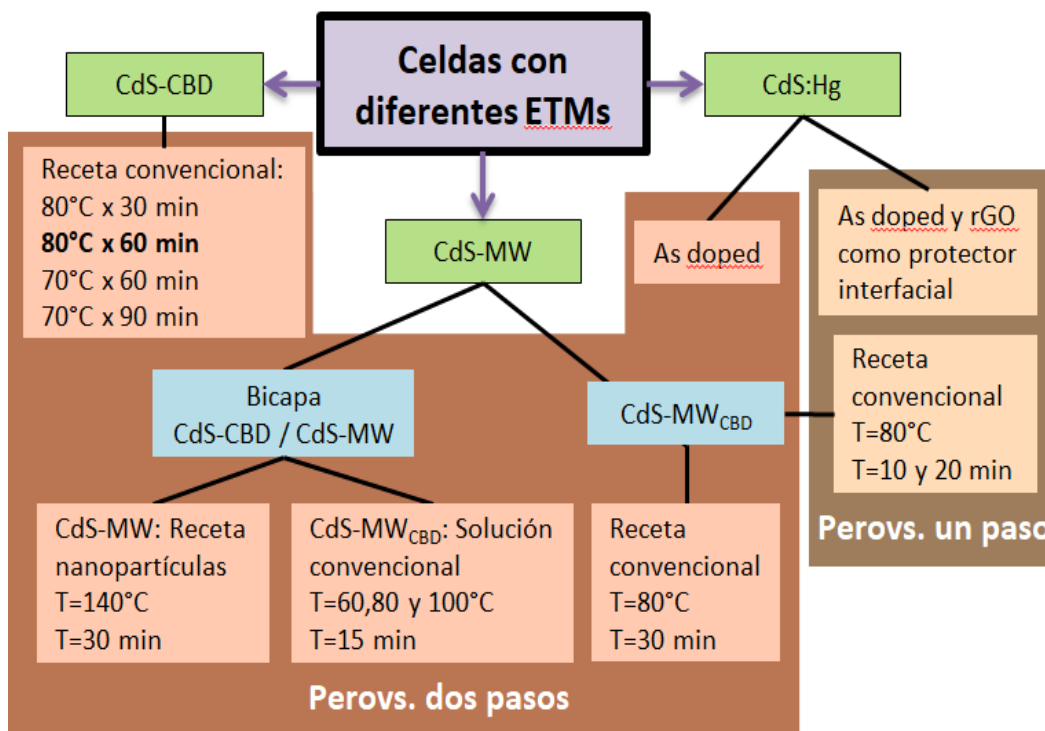


Figura 53. Diagrama de celdas solares híbridas elaboradas con los diferentes ETMs obtenidos.

A lo largo de este capítulo, las celdas serán nombradas como sigue:

Tabla 9. Nomenclatura de celdas solares elaboradas.

Tipo de ETL utilizada	Nombre de celda
CdS convencional con tratamiento térmico a 70 y 80 °C (T) por 30, 60 y 90 min (t)	CdS-CBD _{Txt}
Bicapa de CdS-CBD/CdS por MW con receta de nanopartículas	CdS-CBD/CdS-MW
Bicapa de CdS-CBD/CdS por MW con receta convencional a 60, 80 y 100 °C (T) x 15 min (t)	CdS-CBD/CdS-MW _{CBD Txt}
CdS por MW con receta convencional a 80 °C (T) x 30 min (t)	CdS-MW _{CBD Txt}
CdS:Hg	CdS:Hg
CdS:Hg y rGO como pasivador	CdS:Hg/rGO

La celda que será tomada como referencia en la mayor parte de esta sección incorpora CdS a 80 °C por 30 min y será nombrada solo como CdS-CBD.

4.1.1 CdS-CBD con diferentes condiciones de depósito

Las condiciones de depósito de las diferentes capas de CdS por CBD que se utilizaron para la fabricación de celdas se muestran en la tabla 10 y con la estructura mostrada en la fig. 52.

Tabla 10. Diferentes parámetros de depósito de capas de CdS.

Temperatura	Tiempo
80°C	30 min
80°C	60 min
70°C	60 min
70°C	90 min

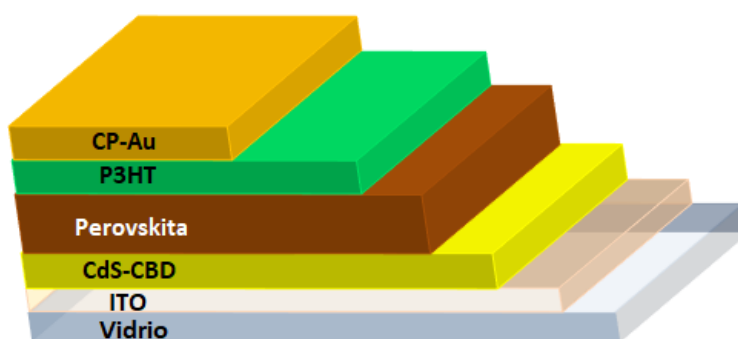


Figura 54. Estructura de celda basada en perovskita con CdS-CBD como ETM

Las celdas se hicieron por duplicado y se fabricaron sobre sustratos de ITO grabado con 4 contactos cada uno, por lo tanto se obtuvieron 8 mediciones por celda con diferente película de CdS.

Los parámetros de salida de las celdas fabricadas con las diferentes capas de CdS obtenidas por CBD se muestran en la fig. 53 y los 4 contactos se identificaron como 1C1-1C4 y 2C1-2C4 en cada celda.

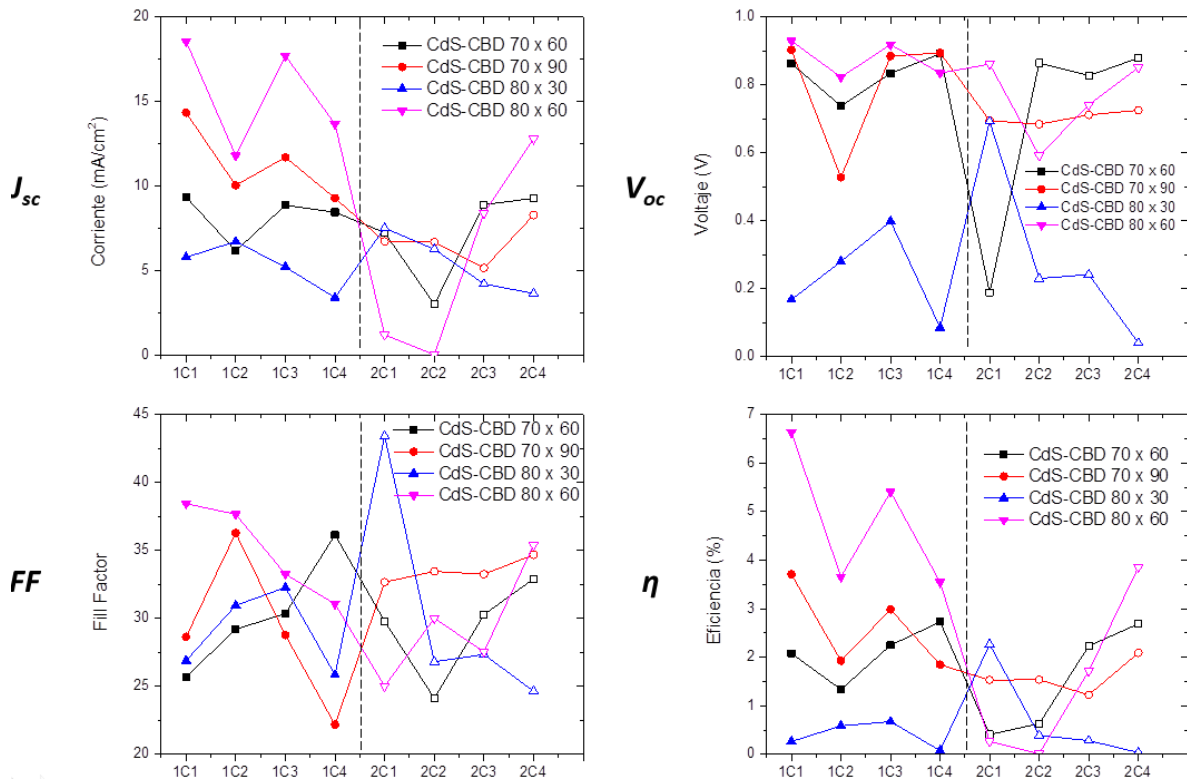


Figura 55. Parámetros de salida de celdas fabricadas con diferentes capas de CdS.

Los mejores parámetros de cada celda se muestran en la tabla 11:

Tabla 11. Parámetros de salida de celdas con diferentes capas de CdS.

ETM	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CdS _{70x60}	8.46	0.89	36.15	2.72
CdS _{70x90}	14.34	0.90	28.63	3.71
CdS _{80x30}	5.23	0.40	32.27	0.67
CdS_{80x60}	18.56	0.93	38.45	6.63

La celda que incorporó la película de CdS-CBD_{80x60} arrojó los mejores valores de J_{sc} , factor de llenado y PCE, alcanzando el 6.63% a pesar de tener un espesor de ~200 nm.

4.1.2 CdS-CBD vs CdS:Hg en celdas con perovskita de 1 y 2 pasos

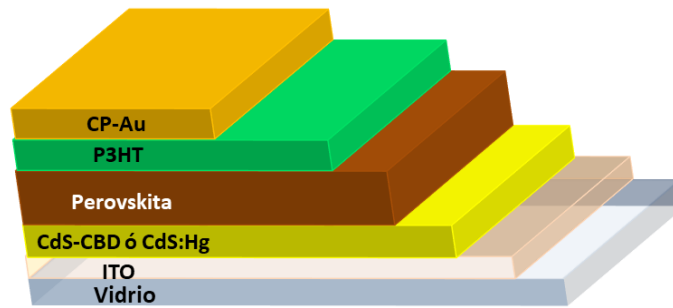


Figura 56. Estructuras de celdas de perovskita con CdS-CBD vs CdS:Hg como ETMs.

- Un paso

En este grupo de celdas se compararon los rendimientos de las celdas con CdS-CBD y con CdS:Hg como ETMs, ambas se hicieron por duplicado y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Parámetros de salida de segundo grupo de celdas.

ETM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
CdS-CBD	0.916	6.99	47.7	3.06
	0.57	1.98	46.9	0.53
	0.90	5.21	47.7	2.25
CdS-CBD	0.11	2.56	25.6	0.07
	0.94	3.13	61.3	1.8
	0.93	2.82	61.4	1.62
CdS:Hg	0.23	6.21	24.5	0.04
CdS:Hg	0	0	0	0

A pesar de que la perovskita depositada en este grupo de celdas se mostró brillante y de muy buen calidad, las celdas 1PCdS:Hg presentan corto circuito en prácticamente todos los contactos, mientras que las celdas 1PCdS-CBD arrojaron PCEs menores que el grupo anterior. Esta disminución en la eficiencia se debió a que, para realizar los depósitos de CdS en el centro del vaso, se utilizaron clips de papelería metálicos para fijar los sustratos como se muestra en la fotografía de la

fig. 63. En este grupo se utilizaron los mismo clips que en el grupo anterior, lo cual favoreció la generación de óxido en su superficie y contaminó la solución, de modo que la solución final tuvo un color café oscuro, muy diferente al amarillo verdoso brillante obtenido normalmente. Por lo tanto, estos resultados sólo son útiles para fines comparativos entre las dos diferentes capas de CdS utilizadas en este grupo.

El corto circuito presente en todos los contactos de las celdas 1PCdS:Hg pudo deberse a que el dopado con iones de Hg hizo que éstos migraran hacia la perovskita degradándola muy rápidamente. Esta degradación se observó de manera muy clara 5 días después, cuando se la descomposición de la perovskita se hizo presente exactamente en el área de iluminación de la celda cuando se realizó la medición en el simulador solar. La degradación se puede observar muy claramente en la fig. 63,

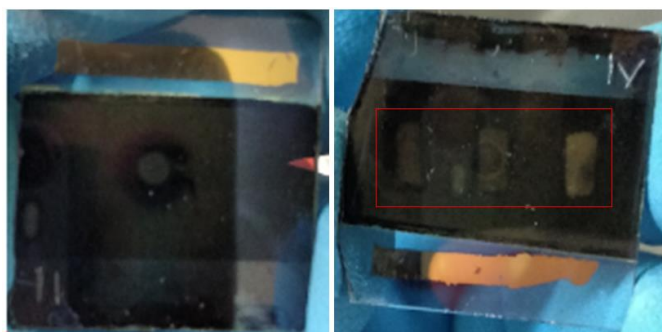


Figura 57. Celdas 1PCdS-CBD (izquierda) y 1PCdS:Hg (derecha) 5 días después de su fabricación.

Con la intención de evitar la migración de iones de Hg hacia la capa de perovskita, se realizó un tercer grupo de celdas donde se optó por utilizar una capa muy delgada de óxido de grafeno reducido (rGO) como un protector interfacial que evite el contacto tan directo del CdS:Hg y la capa de perovskita.

- Dos pasos

Se fabricaron celdas con estructura ITO/CdS-CBD o CdS:Hg/PVK/spiro-OMeTAD/CP-Au y se monitorearon a lo largo de tres semanas para estudiar la

aportación de estas dos capas de CdS en la estabilidad de la perovskita depositada por dos pasos.

Los parámetros de salida se muestran en la fig. 64:

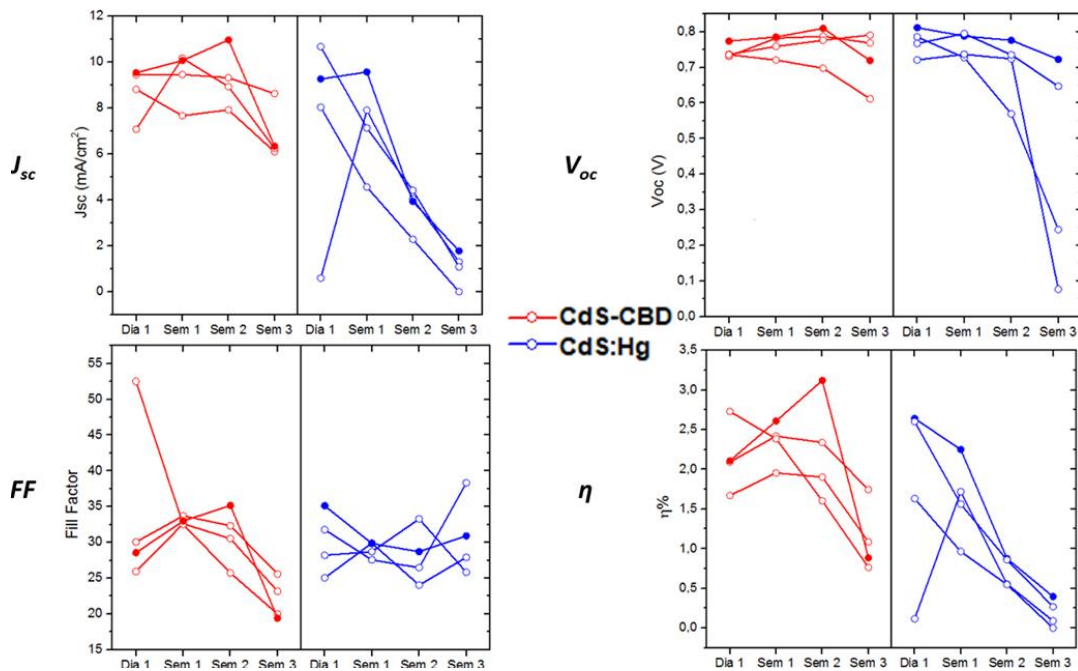


Figura 58. Parámetros de salida semanales de celdas CdS-CBD y CdS:Hg durante 3 semanas.

Se observa una mayor estabilidad en la celda que incorpora el CdS sin impurificar, mientras que la celda con CdS:Hg muestra una clara disminución en los valores de J_{sc} desde la primera semana, la cual es el factor principal de su disminución en la PCE.

Las curvas I-V de los contactos con los parámetros de salida más altos de cada celda se muestran en la fig. 65:

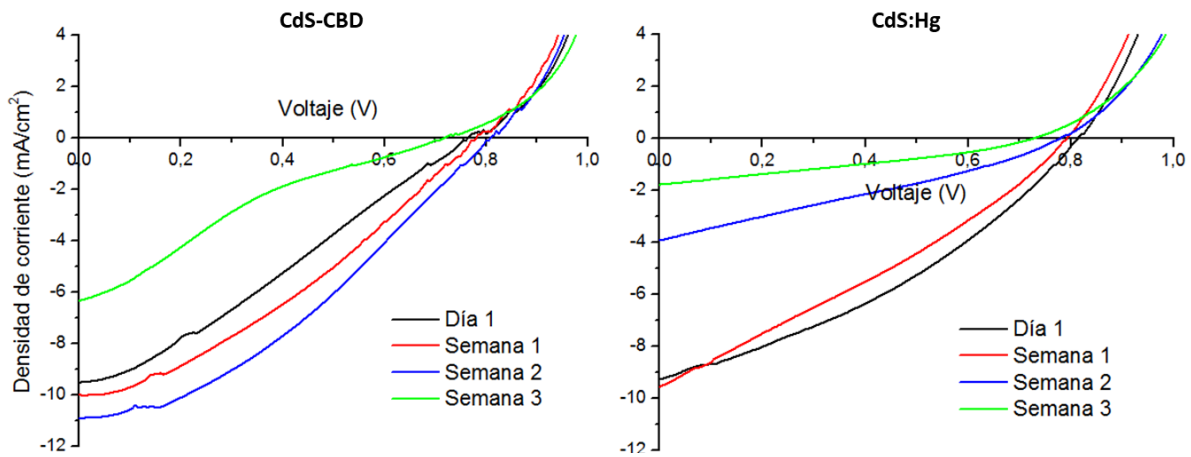


Figura 59. Curvas I-V de las celdas CdS-CBD y CdS:Hg.

4.1.3 rGO como capa pasivadora de CdS-CBD y CdS:Hg

Debido a la posible migración de iones de mercurio desde la película de CdS:Hg hacia la capa de perovskita, se incorporó una capa interfacial de óxido de grafeno reducido (rGO) entre ambos materiales para que funcione como una capa protectora que tenga la capacidad de evitar la migración de iones mientras transporta las cargas generadas en el material absorbedor. También se elaboró una muestra con CdS-CBD en el mismo grupo de celdas para poder compararlas. Se utilizó perovskita de un paso y los resultados se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Parámetros de salida de celdas 1PCdS-CBD/rGO y 1PCdS:Hg/rGO.

ETM	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	Espesor CdS
CdS-CBD/rGO	0.82	3.00	48.9	1.21%	~100nm
	0.82	2.98	47.9	1.18%	
	0.82	3.03	45.9	1.14%	
CdS:Hg/rGO	0.02	4.84	24.9	0.03%	~100nm
	0.02	7.26	24.8	0.04%	
	0.22	6.91	28.0	0.43%	

En la celda 1PCdS-CBD/rGO hubo un decremento en la PCE respecto a las celdas 1PCdS-CBD de los grupos anteriores con perovskita de un paso (tablas 12 y 13) provocado principalmente por la disminución en los valores de J_{sc} , aunque incrementó su factor de forma. A pesar de este decremento, los tres contactos de la celda se muestran mucho más homogéneos, producto quizá de la adición de rGO.

En los parámetros de salida de la celda 1PCdS:Hg se aprecia que no hubo ninguna aportación del rGO como protector interfacial, por lo tanto se descarta su futura utilización para la elaboración de celdas basadas en perovskita.

4.1.4 CdS-CBD vs CdS-MW

Dentro de la fabricación de estas celdas se incorporaron las diferentes capas de CdS-CBD, CdS-MW y CdS-MW_{CBD} obtenidas. Para el estudio de las ETLs se hicieron comparativas como se muestra en la fig. 54:

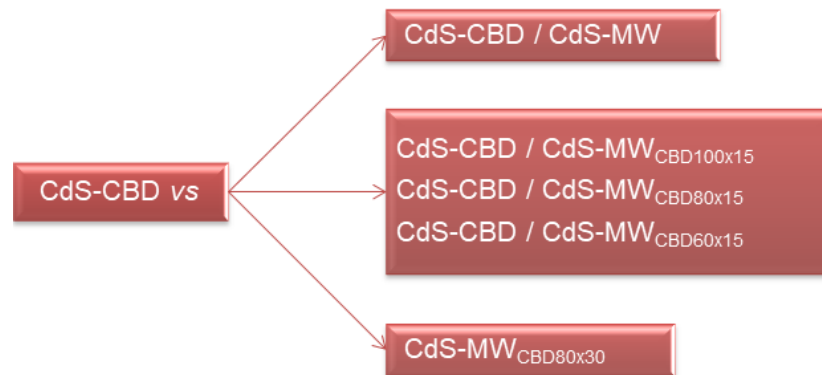


Figura 60. Comparaciones de celdas con diferentes capas de CdS.

La celda que incorpora sólo la capa compacta de CdS-CBD (fig. 55a) fue tomada como referencia para analizar el aporte de las diferentes capas de CdS-MW (fig. 55b). La última comparativa indica que se depositó una película de CdS-MW_{80x30} directamente sobre el sustrato de ITO, es decir, esta celda no tiene capa de CdS-CBD (fig. 55c).

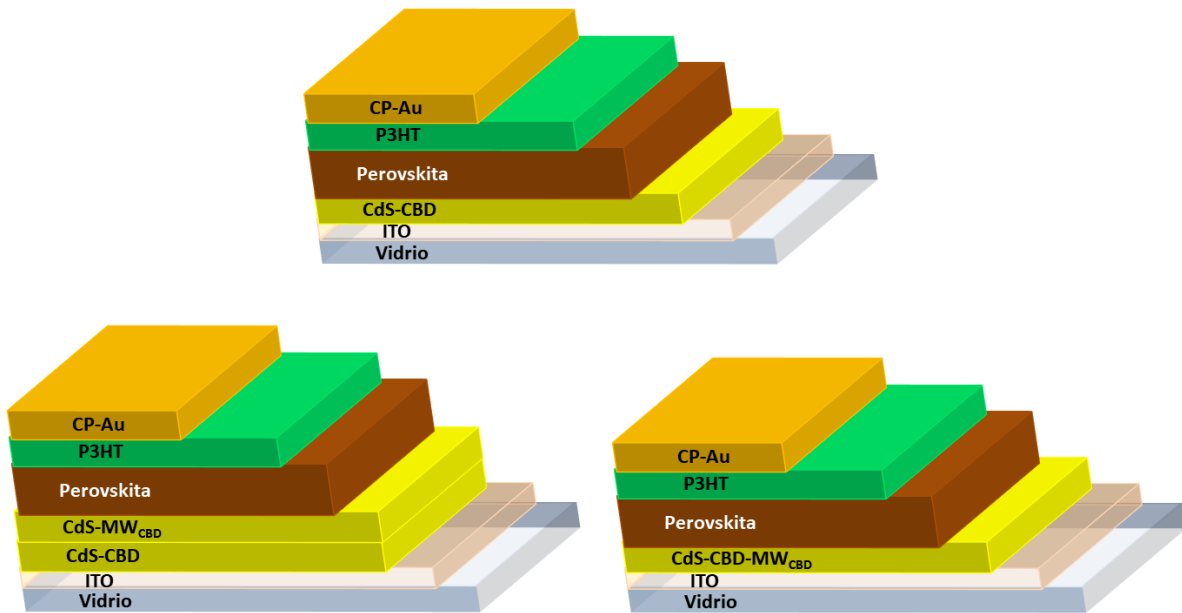


Figura 61. Estructuras de celdas de perovskita con las diferentes ETMs a) con CdS-CBD, b) con CdS-CBD/CdS-MW_{CBD} y c) con CdS-MW_{CBD80 x 30}.

- CdS-CBD vs. celda con CdS-CBD/CdS-MW.

A la celda de referencia y la celda con CdS/ CdS-MW les fueron depositados cuatro contactos para realizar las mediciones de curvas I-V.

La síntesis de microondas que se realizó con la receta de nanopartículas regulando el pH=11 solo modificó la película de CdS-CBD depositada previamente, esto se deduce por un cambio en su coloración y con mediciones de espesor (~100 nm) el cual no incrementó. Las curvas obtenidas se muestran en la fig. 56.

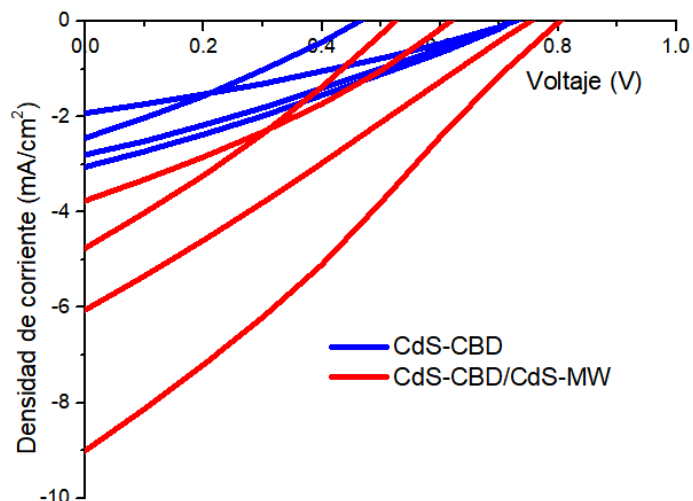


Figura 62. Curvas I-V de celdas con CdS-CBD vs CdS-CBD/CdS-MW.

La modificación que tuvo lugar en esta película incrementó principalmente los valores de J_{sc} , y el valor del V_{oc} incrementó ligeramente (tabla 14). La mejor PCE de estas celdas fue del 2.04% con la celda con CdS-MW.

Tabla 14. Parámetros de salida de la celda con CdS-CBD vs CdS-CBD/CdS-MW.

ETM	J_{sc} (mA/cm ₂)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CdS-CBD	2.444	0.463	27.637	0.313
CdS-CBD	1.925	0.726	29.856	0.417
CdS-CBD	2.795	0.717	28.029	0.562
CdS-CBD	3.052	0.721	28.197	0.620
CdS-CBD/CdS-MW	6.047	0.752	26.153	1.19
CdS-CBD/CdS-MW	4.753	0.523	28.445	0.708
CdS-CBD/CdS-MW	3.76	0.617	30.013	0.696
CdS-CBD/CdS-MW	8.999	0.802	28.252	2.04

- CdS-CBD vs celda con CdS-CBD/CdS-MW_(CBD 100, 80 y 60°C por 15 min)

Se comparan los parámetros de salida de las celdas con las diferentes capas de CdS-MW_(CBD) a diferentes temperaturas de reacción (fig. 57).

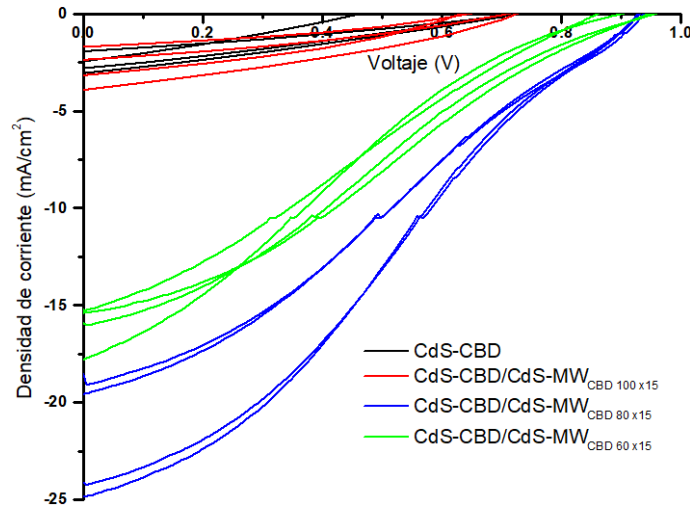


Figura 63. Curvas I-V de celdas con CdS-CBD vs CdS-CBD/CdS-MW_(CBD) a diferentes temperaturas de reacción.

Los mejores parámetros de salida de cada celda se muestran en la tabla 15. La celda que incorporó la película con CdS-MW a 100°C tuvo parámetros de salida muy parecidos a la celda de referencia, con incrementos en los valores de J_{sc} y factor de llenado, incrementando así la PCE de la celda.

La película de CdS-MW a 80°C incrementó de manera significativa la J_{sc} y el V_{oc} de la celda obteniendo una PCE de **6.83%**, un orden de magnitud más que la celda de referencia. Esta eficiencia fue la más alta obtenida dentro del grupo de trabajo en ese momento.

La celda que incorporó la película de CdS-MW a 60°C incrementó nuevamente los valores de J_{sc} y V_{oc} respecto a la celda de referencia, sin embargo estos valores son menores a los obtenidos con la película a 80°C.

Tabla 15. Parámetros de salida de las celdas con diferentes capas de CdS-MW_{CBD} a diferentes temperaturas de reacción.

ETM	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CdS-CBD	3.052	0.721	28.197	0.620
CdS-CBD/CdS-MW _{100x15}	3.91	0.724	32.102	0.909
CdS-CBD/CdS-MW_{80x15}	24.83	0.92	29.9	6.83
CdS-CBD CdS-MW _{60x15}	15.41	0.94	29	4.21

Estos valores indican que existe un valor óptimo dentro del rango de temperatura de reacción entre 60 y 100 °C. Cuanto mayor es la temperatura de reacción mayor es el espesor de la película obtenida.

Los altos valores obtenidos en la celda CdS-CBD/CdS-MW_{80 x 15} son comparables con la celda más eficiente obtenida anteriormente capa de CdS-CBD_{80 x 60}. Esta comparación se puede observar en la fig. 58.

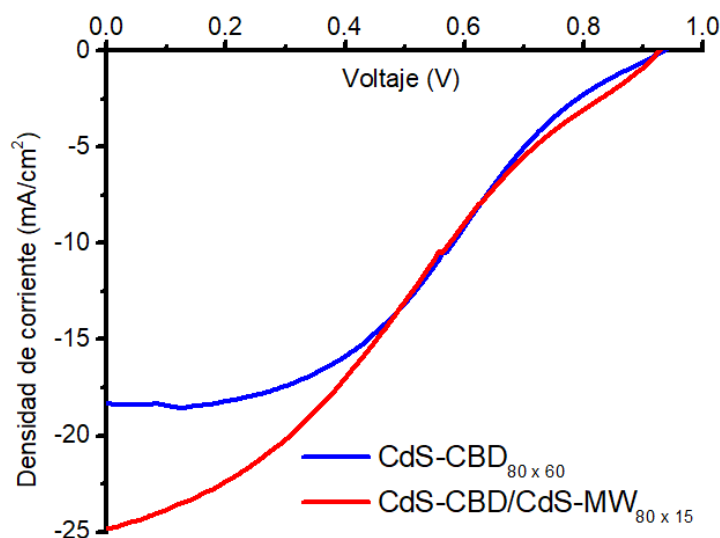


Figura 64. Curvas I-V de las mejores celdas obtenidas hasta el momento.

Los parámetros de salida de ambas celdas se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Parámetros de salida de las mejores celdas obtenidas hasta el momento.

ETM	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CdS-CBD/CdS-MW _{80x15}	24.83	0.92	29.9	6.83
CdS-CBD _{80x60}	18.56	0.93	38.4	6.63

Se hace más evidente la aportación de la película de CdS-MW en el incremento de J_{sc} lo que indica una mejor extracción de cargas. Sin embargo, el factor de llenado disminuye, tal vez por tratarse de una película más gruesa y representa una resistencia en serie mayor.

- CdS-CBD vs CdS-MW_{CBD80x30}

Como los mejores valores obtenidos hasta el momento se dieron en la celda que incorporó la película de CdS-MW_{CBD80x30}, se utilizó esta misma receta para depositarla directamente sobre el sustrato de ITO y así compararla contra el CdS-CBD (estructura de la fig. 55a vs fig. 55c).

A pesar de la dispersión en los valores obtenidos con la celda con CdS-MW_{CBD80x30}, los resultados muestran un incremento en la PCE de la celda respecto a la referencia.

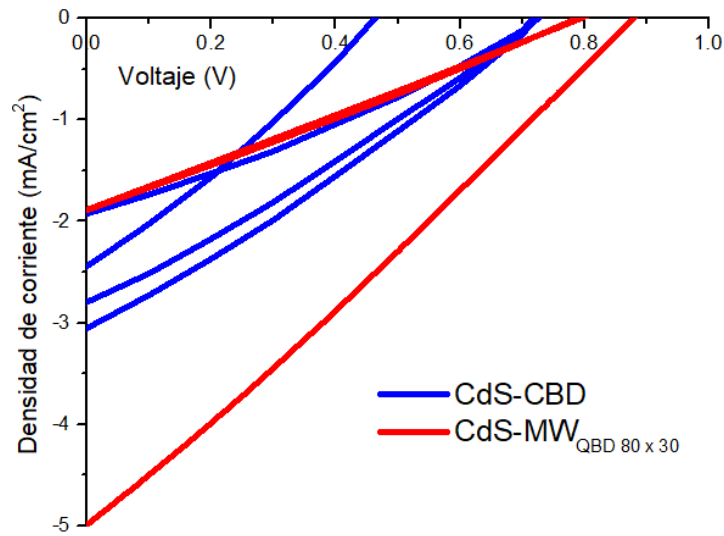


Figura 65. Curvas I-V de celdas con CdS-CBD vs CdS-MW_{CBD80x30}.

El logro principal de este estudio radica en la comprobación del sellado de la película de CdS sintetizada por microondas, es decir, puede funcionar sin la necesidad de una película compacta de CdS-CBD previamente depositada.

Tabla 17. Parámetros de salida de las celdas con CdS-CBD vs CdS-MW_{CBD 80x30}.

ETM	J_{sc} (mA/cm ₂)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
CdS-CBD 1	2.444	0.463	27.637	0.313
CdS-CBD 2	1.925	0.726	29.856	0.417
CdS-CBD 3	2.795	0.717	28.029	0.562
CdS-CBD 4	3.052	0.721	28.197	0.620
CdS-MW _{CBD80x30} 1	1.89	0.79	25.5	0.38
CdS-MW_{CBD80x30} 2	4.99	0.88	26.6	1.17
CdS-MW _{CBD80x30} 3	1.89	0.79	26.5	0.39

- Celda con CdS-CBD vs CdS-MW_{CBD80x10} y CdS-MW_{CBD80x20} con perovskita de un paso

Las celdas fabricadas con perovskita de un paso serán nombradas de la misma manera que las anteriores pero adicionando “1P” al nombre para evitar el trastoque de nombres.

Se fabricaron dos dispositivos con CdS-MW_{CBD80x10}, CdS-MW_{CBD80x20} y se comparó su desempeño contra CdS-CBD en celdas elaboradas con perovskita depositada por el método de un paso como material absorbedor. Los resultados se muestran en la tabla 18.

Tabla 18. Parámetros de salida de celdas con CdS-MW.

ETM	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ₂)	FF	η(%)	Espesor CdS
CdS-CBD	0.81	13.11	34.2	3.63	~100nm
	0.73	14.78	33.3	3.58	
	0.68	12.43	33.2	2.82	
CdS-MW _{CBD80x10}	0.08	4.34	25.1	0.10%	~108nm
	0.90	4.60	59.1	2.44%	
	0.81	3.61	54.7	1.60%	
CdS-MW _{CBD80x20}	0.88	7.81	43.4	2.99%	~220nm 104 °C
	0.87	12.6	34.0	3.72%	
	0.89	7.28	29.4	1.90%	

En el caso de la celda 1PCdS-MW_{CBD80x10}, con un espesor de ETM similar a las muestras de 1PCdS-CBD, se obtuvieron menores PCEs que la celda con CdS-CBD del grupo anterior, sin embargo tuvo mejores valores de V_{oc} y de factor de forma, esto da indicios de un mejor contacto interfacial CdS-MW/perovskita y de una menor resistencia en serie en la capa de CdS, respectivamente.

En la muestra 1PCdS-MW_{CBD80x20} las PCEs se asemejan a las obtenidas en la celda 1PCdS-CBD, sin embargo se tuvo un espesor de CdS de ~220 nm, lo cual

representa una resistencia en serie muy grande. Además, en esta celda se depositó una capa de perovskita el doble más gruesa que en el resto del grupo. De lo dicho anteriormente se puede deducir que, a pesar del gran espesor de esta película de CdS, se obtuvieron valores de J_{sc} mayores en este grupo debido a que se trata de celdas planares y no cuentan con una estructura tridimensional como lo es el caso de las celdas de perovskita que utilizan materiales mesoporosos.

4.1.5 Eficiencia cuántica de celdas con CdS-MW

Con la intención de estudiar la degradación en celdas basadas en perovskita con CdS-MW, se midió EQE una celda ITO/CdS-CBD/CdS-MW_(80°C)/Perovskita/P3HT/CP-Au. Las mediciones se realizaron un día después de su fabricación y después de 40 días.

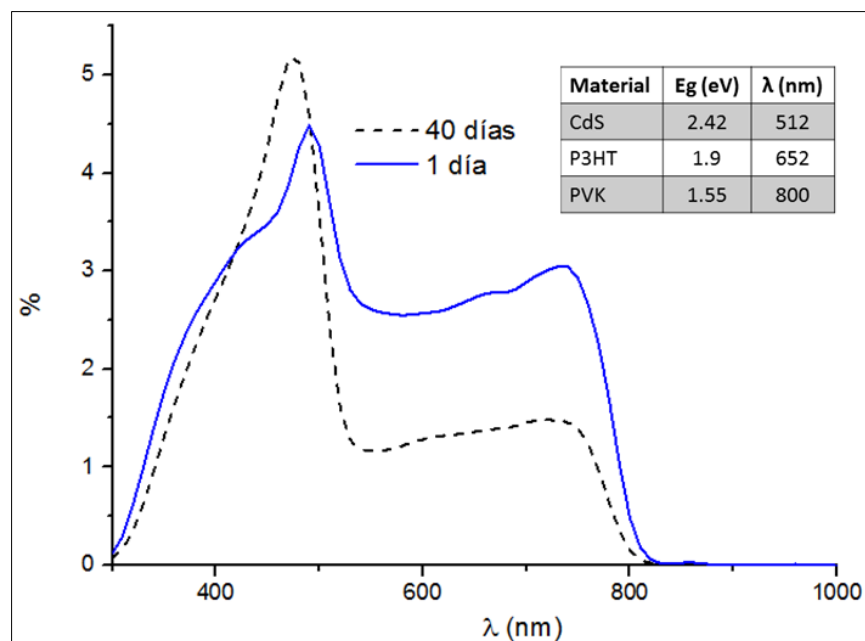


Figura 66. Espectros de EQE de celdas con perovskita medidas uno y 40 días después de su fabricación.

De acuerdo a los valores del E_g de los materiales en la celda solar, en medición de 40 días después hay una reducción considerable dentro del rango correspondiente

a la absorción de perovskita (a partir de 800nm). Por otro lado, dentro del rango de absorción del CdS (a partir de 512 nm) hubo una reducción mucho menor.

Además de estas estructuras, también se hicieron mediciones de EQE a una celda sin perovskita y otra sin la capa de CdS-MW, esto para comparar las aportaciones de estos dos materiales en la PCE.

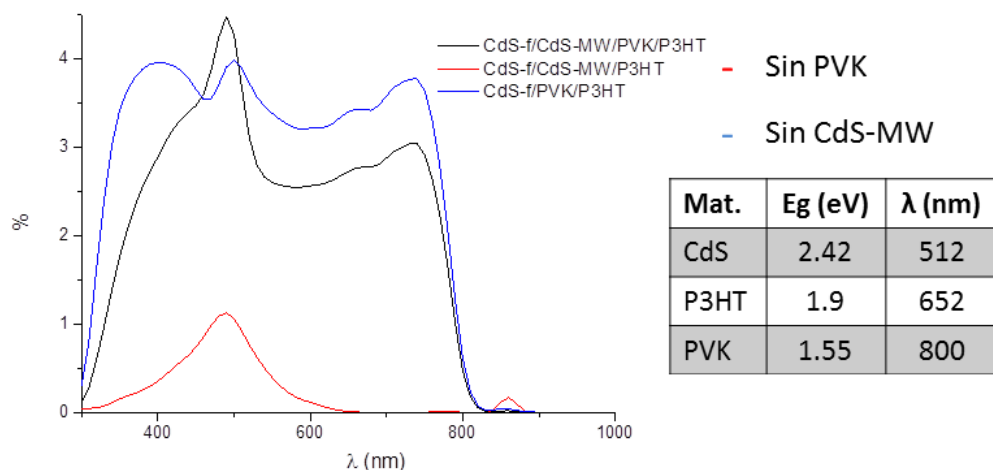


Figura 67. Espectros de EQE de celdas con/sin perovskita y con/sin CdS-MW.

La celda sin perovskita muestra la principal aportación por parte el CdS (línea roja de la fig. 61). Comparando este espectro con el de la celda que sí contiene perovskita (línea negra de la fig. 61) se puede observar que este material da la principal aportación a la PCE de la celda.

En la comparación de las celdas con y sin CdS-MW (líneas negra y azul) se puede concluir que esta capa entorpece la absorción de luz en la perovskita, sin embargo se observa una mayor aportación en el rango que comprende la absorción del CdS.

4.2 Evaluación de HTMs en dispositivos fotovoltaicos

4.2.1 P3HT vs CuSCN en dispositivos sin perovskita

Las celdas fabricadas sin perovskita se dividen en 3 grupos. Se adicionaron sulfuros metálicos (SM) en su estructura con la finalidad de incrementar su eficiencia. Los grupos son los siguientes

1. Capa activa con heterouniones: $\text{TiO}_2/\text{SM}/\text{HTMs}$ (sándwich)
2. Capa activa con heterouniones: $\text{TiO}_2/\text{P3HT}:\text{Bi}_2\text{S}_3$ y diferentes métodos (sándwich)
3. Celdas con estructura convencional y pruebas TiO_2 vs CdS

Los SM utilizados en el primer grupo de celdas son sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) y sulfuro de antimonio (Sb_2S_3). En los 2 grupos posteriores solo se utilizó Bi_2S_3 debido a su mayor viabilidad de síntesis dentro del laboratorio.

- **Capa activa con heterouniones: $\text{TiO}_2/\text{SM}/\text{HTMs}$. Celdas con estructura de sándwich.**

Los niveles energéticos de las celdas quedan alineados como se muestra en la fig. 66.

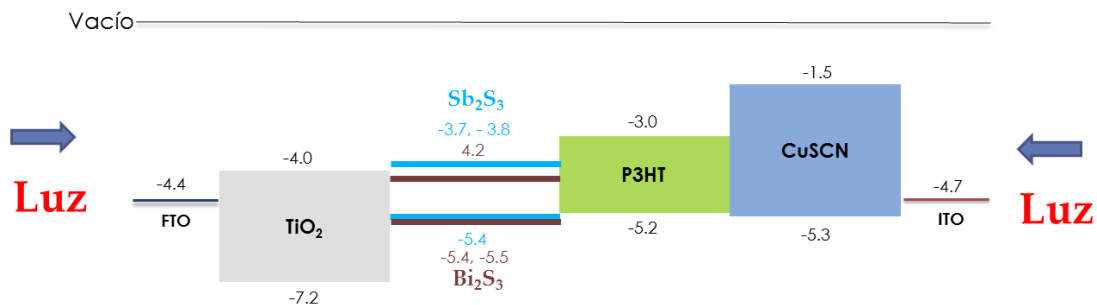


Figura 68. Diagrama de energías de celdas con P3HT y CuSCN como HTMs en celdas con SMs.

Se hicieron 5 estructuras diferentes con cada SM depositado por el método de *spin coating* (sc). El P3HT se depositó por el método de drop casting o goteo (g).

Las estructuras utilizadas como referencias no incorporan SM:

1. FTO / TiO₂ / **P3HT** (g) – **CuSCN** / ITO
2. FTO / TiO₂ / **P3HT** (g) – ITO
3. FTO / TiO₂ – **CuSCN** / ITO

Las estructuras con SM son las siguientes:

1. FTO / TiO₂ / SM (sc) / **P3HT** (g) – **CuSCN** / ITO
2. FTO / TiO₂ / SM (sc) / **P3HT** (g) – ITO
3. FTO / TiO₂ / SM (sc) – **CuSCN** / ITO
4. FTO / SM (sc) / **P3HT** (g) – **CuSCN** / ITO
5. FTO / TiO₂ / SM:**P3HT** 1:3 (sp) – **CuSCN** / ITO

Adicional a las comparaciones, se fabricó una estructura sin TiO₂ para probar si los SM podían funcionar como ETM. También se probó una heterounión en volumen SM:P3HT con una relación en peso 1:3 depositada por el método de spray (sp).

Las celdas se midieron iluminándolas por ambos lados para observar si hay variación en su rendimiento y se identifican como "ITO" y "FTO" dependiendo de cada caso.

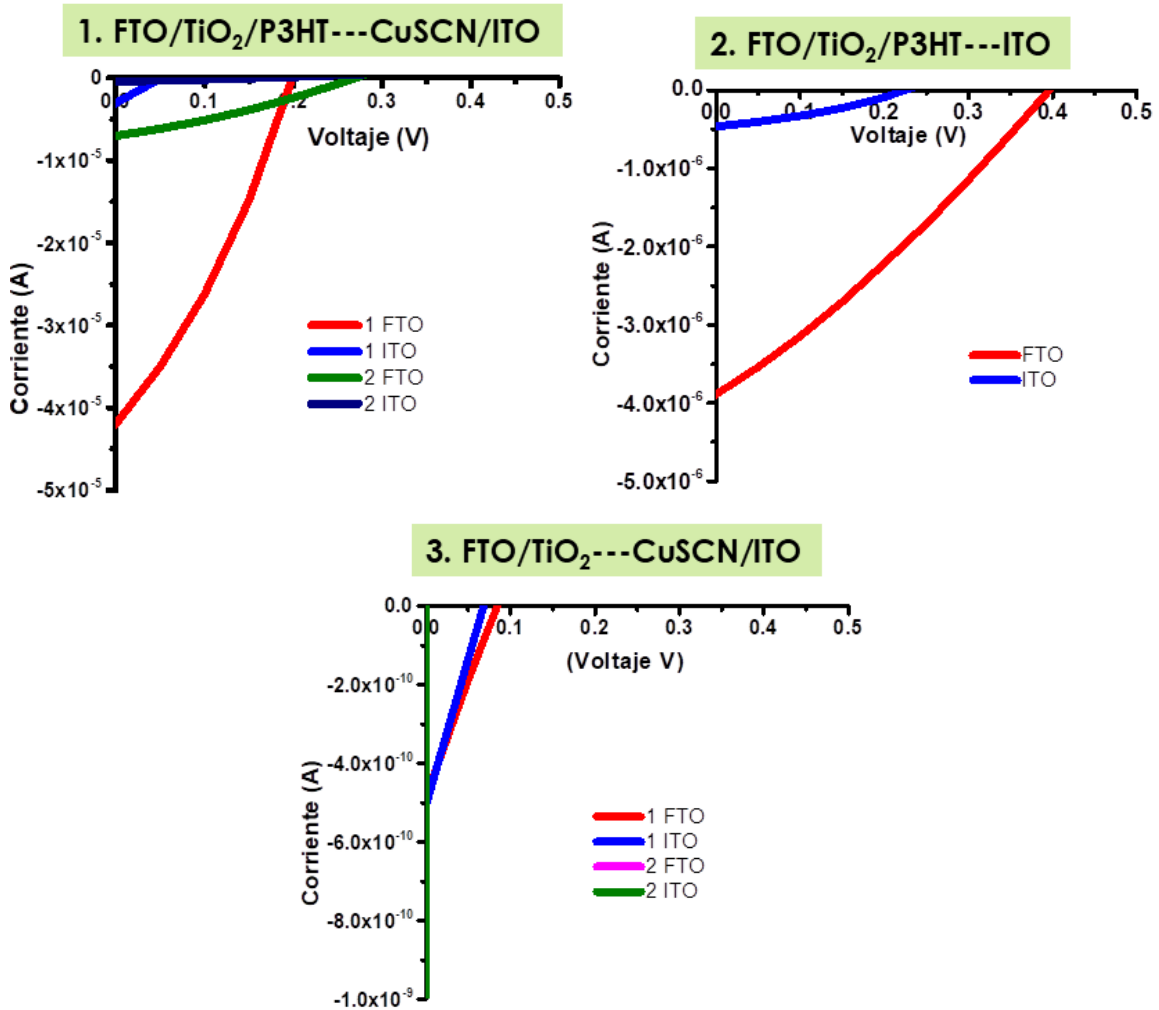


Figura 69. Curvas J-V de celdas sin SMs tomadas como referencias.

A primera vista se puede observar que la celda FTO/TiO₂---CuSCN/ITO no tuvo efecto fotovoltaico, esto es evidente por la carencia de un material absorbedor, es decir, el dispositivo es totalmente transparente.

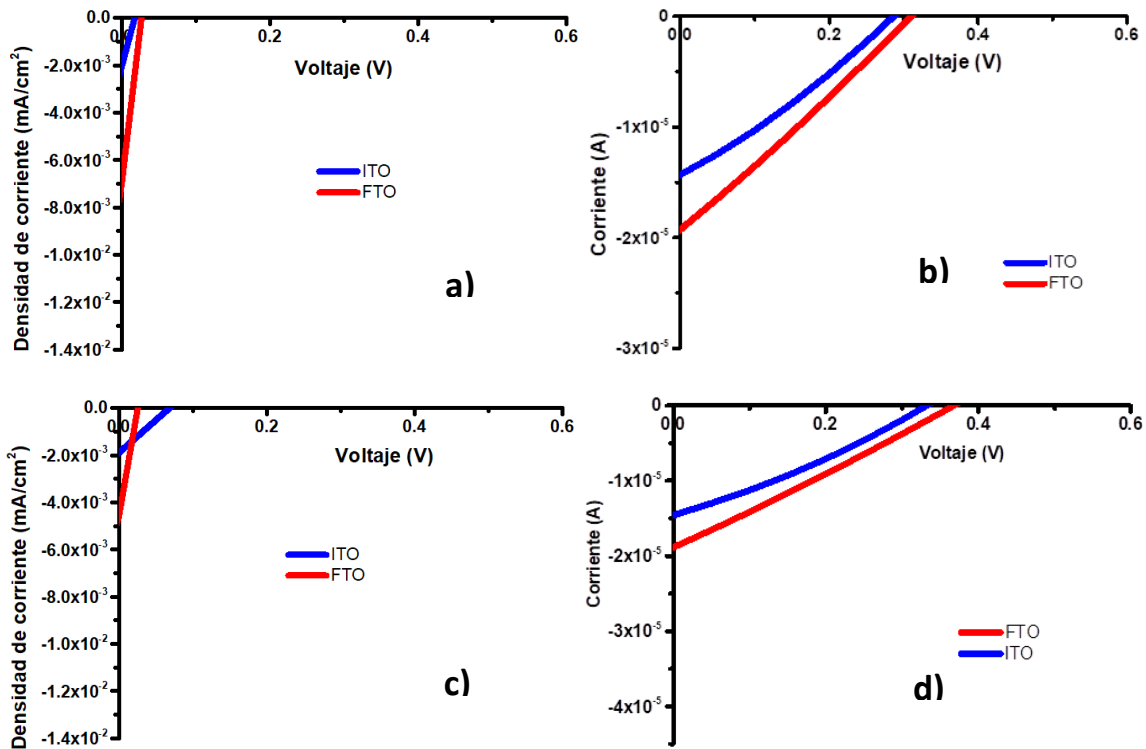


Figura 70. Curvas I-V de celdas con: a) Bi_2S_3 y P3HT, b) Sb_2S_3 y P3HT, c) Bi_2S_3 y P3HT/CuSCN y d) Sb_2S_3 y P3HT/CuSCN

Los dispositivos con Bi_2S_3 obtuvieron valores de V_{oc} y J_{sc} muy pequeños, sin embargo se pueden observar que el valor de la corriente es mayor al iluminar por el lado del FTO, además de un incremento en el V_{oc} con la capa de CuSCN.

En los dispositivos con Sb_2S_3 se puede observar el mismo comportamiento de incremento en los valores de corriente al iluminar por el FTO y el mismo ligero incremento en el V_{oc} con la capa de CuSCN.

Este incremento en el voltaje puede deberse a la posición de los niveles de energía del CuSCN respecto a ambos SM.

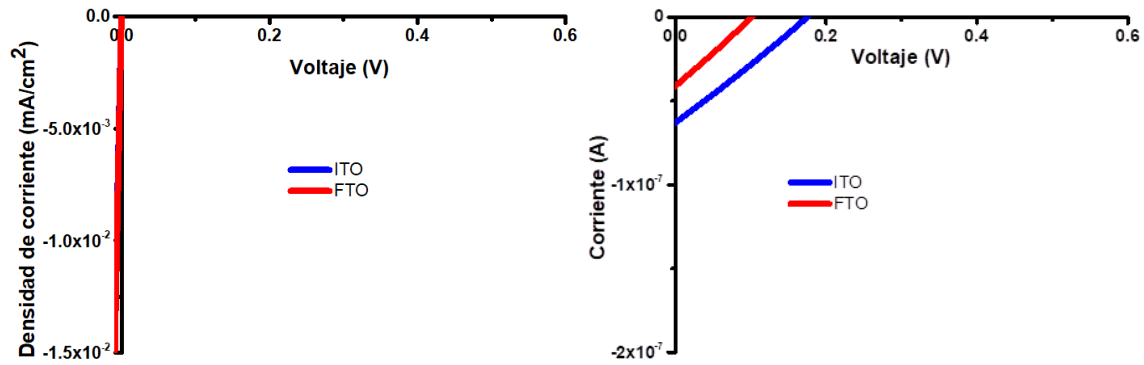


Figura 71. Curvas I-V de celdas FTO / TiO₂ / SM – CuSCN / ITO, Bi₂S₃ (izquierda) y Sb₂S₃ (derecha), con CuSCN.

En el dispositivo con Bi₂S₃ sin capa de P3HT se observa que pasa por cero, perdiendo con esto la respuesta fotovoltaica y en el caso del Sb₂S₃ disminuyó considerablemente el valor de la corriente, además del voltaje, a valores muy pequeños. Esto se puede deber al pobre soporte mecánico de los polvos de los SM y el pobre contacto superficial con las capas de TiO₂ y CuSCN.

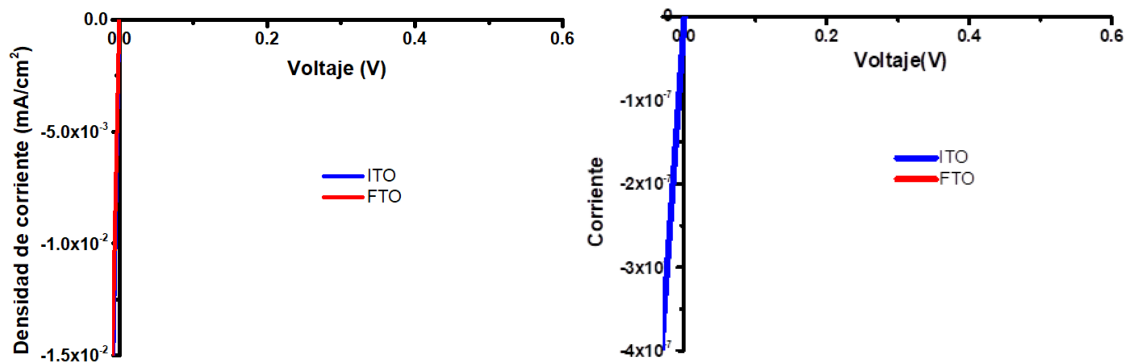


Figura 72. Curvas I-V de celdas FTO/ SM / P3HT – CuSCN / ITO, Bi₂S₃ (izquierda) y Sb₂S₃ (derecha), sin TiO₂

En los dispositivos sin TiO₂ no hubo respuesta fotovoltaica.

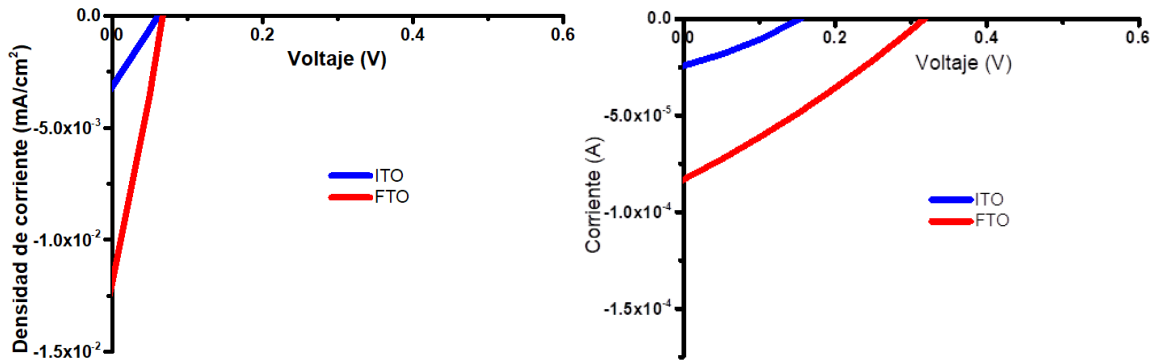


Figura 73. Curvas I-V de celdas FTO / TiO₂ / SM:P3HT(1:3) – CuSCN / ITO, Bi₂S₃ (izquierda) y Sb₂S₃ (derecha)

En los dispositivos con heterounión en volumen de SM y P3HT con relación 1:3 se hacen más evidentes los valores mayores de V_{oc} y J_{sc} al ser iluminados por el lado del FTO.

En todos los casos se observa un mejor rendimiento en las celdas que fueron iluminadas por el lado del FTO. Esto puede deberse a que al iluminar directamente sobre el Bi₂S₃ se da una mejor absorción de luz que con el P3HT por ser un material totalmente oscuro.

- **Capa activa con heterouniones: TiO₂/P3HT:Bi₂S₃ y diferentes métodos. Celdas con estructura de sándwich.**

Se probaron heterouniones en volumen Bi₂S₃:P3HT con relaciones 1:1 y 1:5 por el método de spray, además de una bicapa Bi₂S₃/P3HT, donde el Bi₂S₃ se depositó por el método de Dr. Blade (DB) y el P3HT por goteo.

Las estructuras probadas son las siguientes:

1. FTO / TiO₂ / Bi₂S₃:P3HT 1:1 (sp) – CuSCN / ITO
2. FTO / TiO₂ / Bi₂S₃:P3HT 1:5 (sp) – CuSCN / ITO
3. FTO / TiO₂ / Bi₂S₃ (DB) / P3HT (g) – CuSCN / ITO

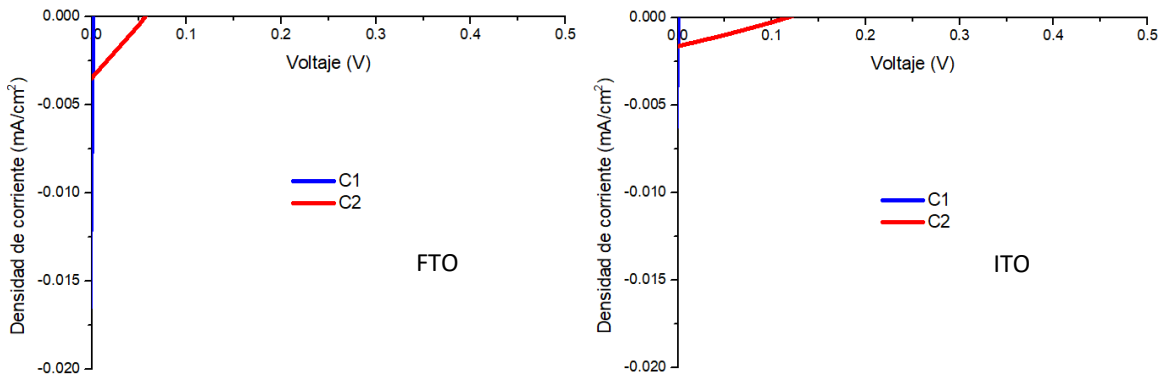


Figura 74. Curvas I-V de celdas con heterounión en volumen Bi_2S_3 :P3HT 1:1.

El dispositivo con heterounión en volumen de Bi_2S_3 :P3HT y relación 1:1 tiene valores de V_{oc} y J_{sc} menores a la celda con relación 1:3 del grupo anterior, esto se puede deber a que la cantidad de Bi_2S_3 no es suficiente para hacer una aportación como material absorbedor y solo disminuye la continuidad del P3HT.

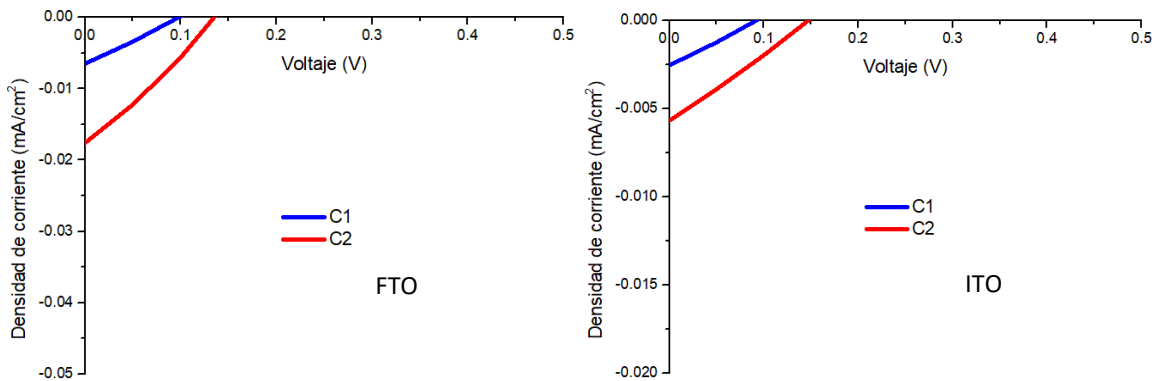


Figura 75. Curvas I-V de celdas con heterounión en volumen Bi_2S_3 :P3HT 1:5.

En el dispositivo con la heterounión en volumen de relación 1:5 tiene mayor J_{sc} que las heterouniones en volumen anteriores. Esto por indica que la mayor presencia de Bi_2S_3 favorece la absorción de luz.

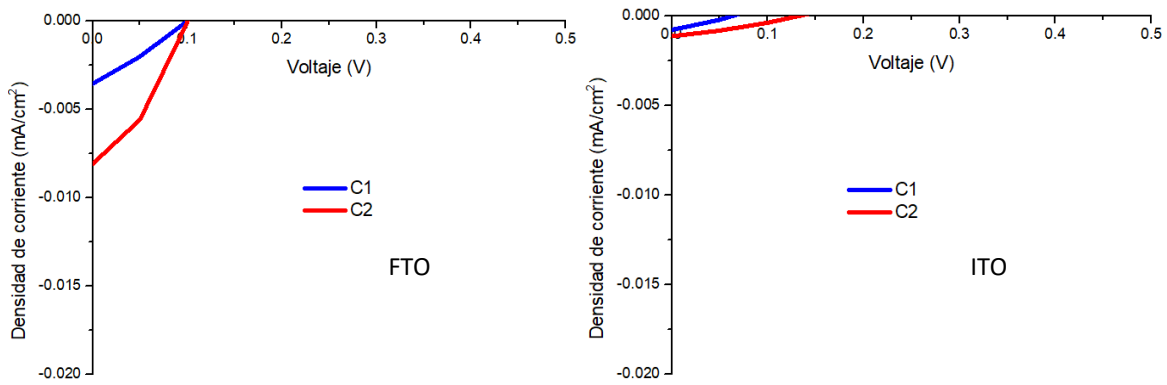


Figura 76. Curvas I-V de celdas con heterounión en bicapa Bi₂S₃/P3HT.

Los dispositivos con Bi₂S₃ depositado por Dr. Blade muestran un mayor factor de llenado, sin embargo los valores J_{sc} son aún muy pequeños.

- **Celdas con estructura convencional y pruebas TiO₂ vs CdS**

Se fabricó con una estructura convencional para probar heterouniones en volumen y bicapa de Bi₂S₃ con P3HT, además de comparar el rendimiento de TiO₂ y de CdS como materiales tipo-n y estudiar la aportación de CuSCN como HTM.

Las estructuras de este grupo son las siguientes:

1. FTO / TiO₂ / **P3HT(sc)** / **CuSCN** / CP-Au
2. FTO / TiO₂ / **P3HT(sc)** / CP-Au
3. FTO / TiO₂ / Bi₂S₃(sp) / **P3HT(sc)** / Bi₂S₃(sp) / **P3HT(sc)** / **CuSCN** / CP-Au
4. FTO / TiO₂ / Bi₂S₃(sp) / **P3HT(sc)** / Bi₂S₃(sp) / **P3HT(sc)** / CP-Au
5. FTO / TiO₂ / Bi₂S₃:**P3HT** 1:3(sp) / **CuSCN** / CP-Au
6. FTO / TiO₂ / Bi₂S₃:**P3HT** 1:3(sp) / CP-Au
7. FTO / CdS / **P3HT(sc)** / **CuSCN** / CP-Au
8. FTO / CdS / **P3HT(sc)** / CP-Au
9. FTO / CdS / Bi₂S₃(sp) / **P3HT(sc)** / Bi₂S₃(sp) / **P3HT(sc)** / **CuSCN** / CP-Au
10. FTO / CdS / Bi₂S₃(sp) / **P3HT(sc)** / Bi₂S₃(sp) / **P3HT(sc)** / CP-Au
11. FTO / CdS / Bi₂S₃:**P3HT** 1:3(sp) / **CuSCN** / CP-Au
12. FTO / CdS / Bi₂S₃:**P3HT** 1:3(sp) / CP-Au

Los niveles energéticos de las celdas de este grupo se ubican como se muestra en la fig. 75.

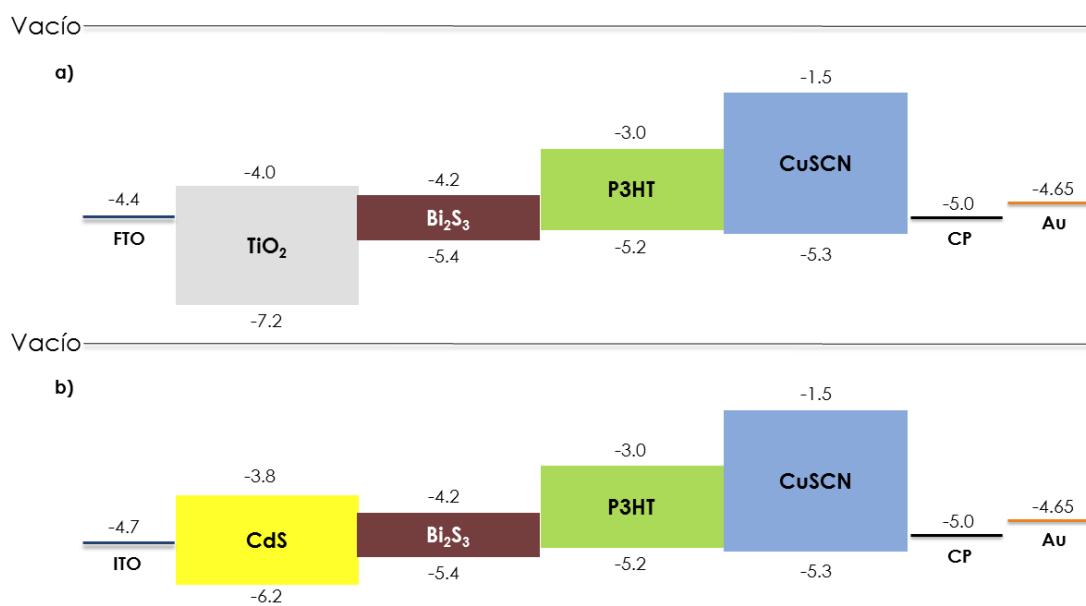


Figura 77. Diagrama de energías de celdas con P3HT y CuSCN como HTMs en celdas con Bi₂S₃ dos diferentes ETMs (TiO₂ y CdS)

Los resultados se muestran por pares para comparar la aportación del CuSCN.

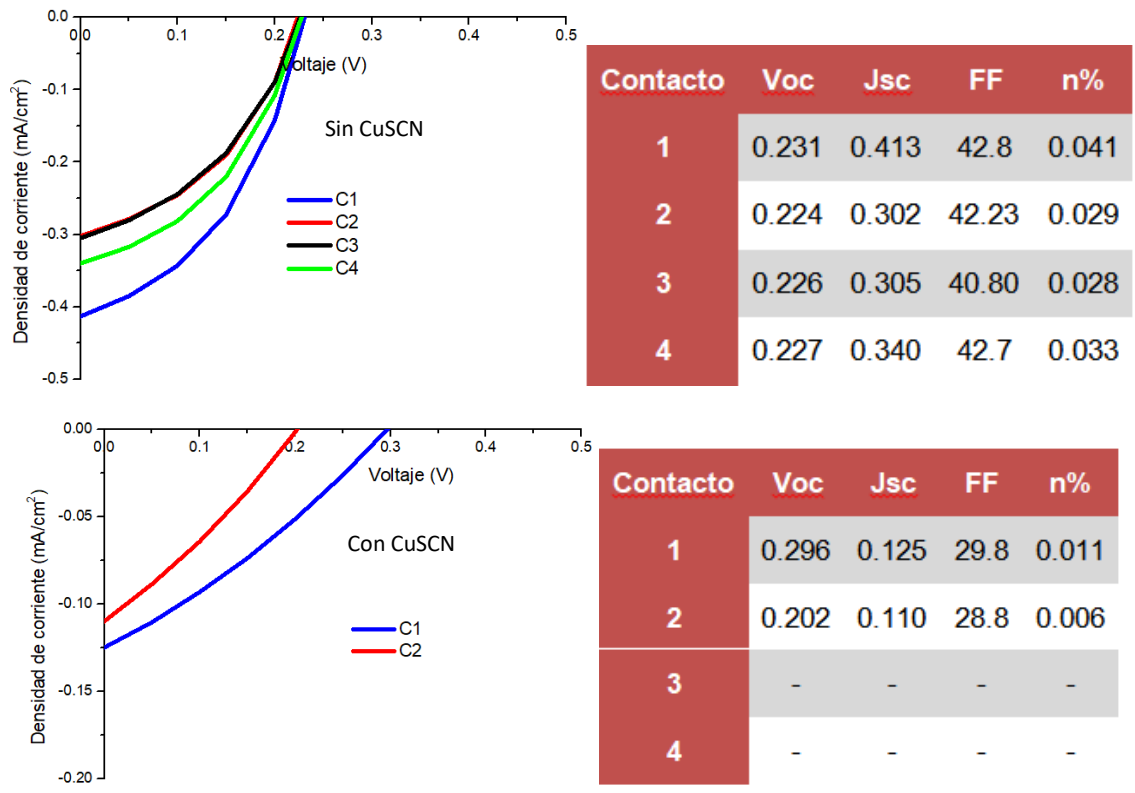


Figura 78. Curvas I-V de celdas con TiO₂/P3HT sin Bi₂S₃.

En uno de los contactos del dispositivo con CuSCN se obtuvo un V_{oc} mayor que en el dispositivo sin esta capa. Nuevamente puede deberse a la posición de los niveles energéticos. Sin embargo disminuyó el factor de llenado y la J_{sc} y con ello la PCE.

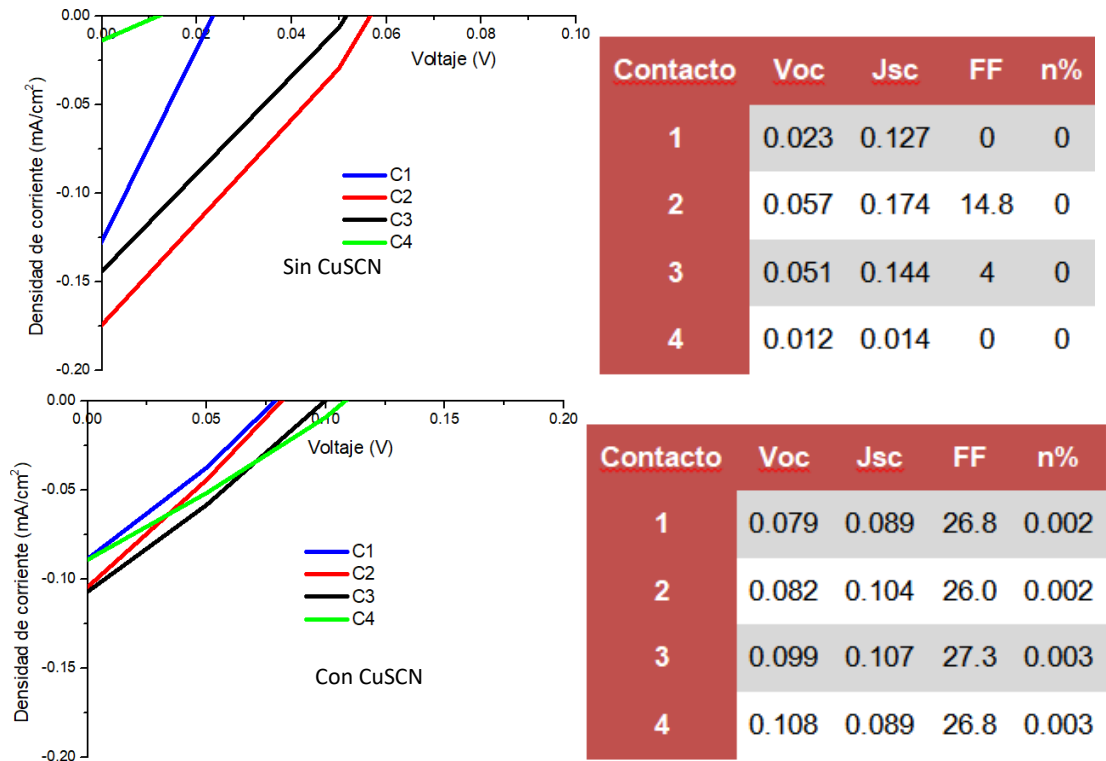


Figura 79. Curvas J-V de celdas con TiO_2 y doble bicapa $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$

Se fabricaron dispositivos con doble bicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ en los cuales se observó más claramente el incremento de V_{oc} en el dispositivo con CuSCN , además de una mejora considerable en el FF.

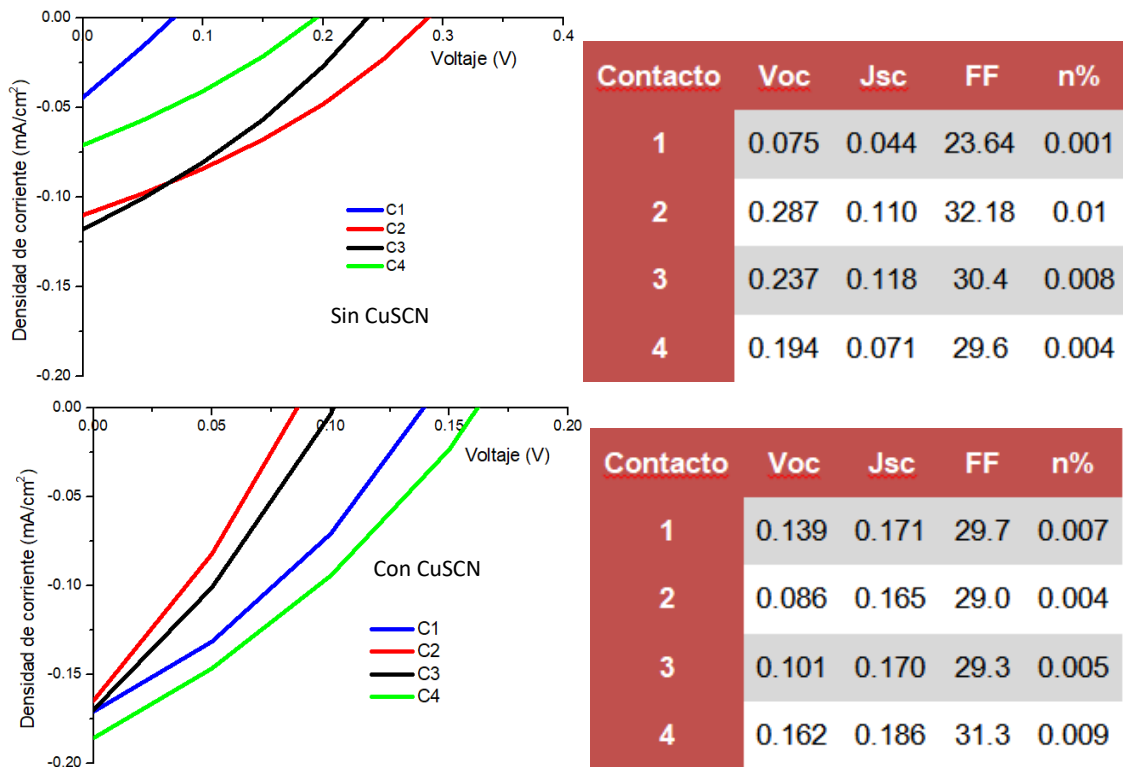


Figura 80. Curvas J-V de celdas con TiO₂ y heterounión en volumen Bi₂S₃:P3HT 1:3

Los dispositivos con la heterounión en volumen tuvieron comportamientos muy parecidos.

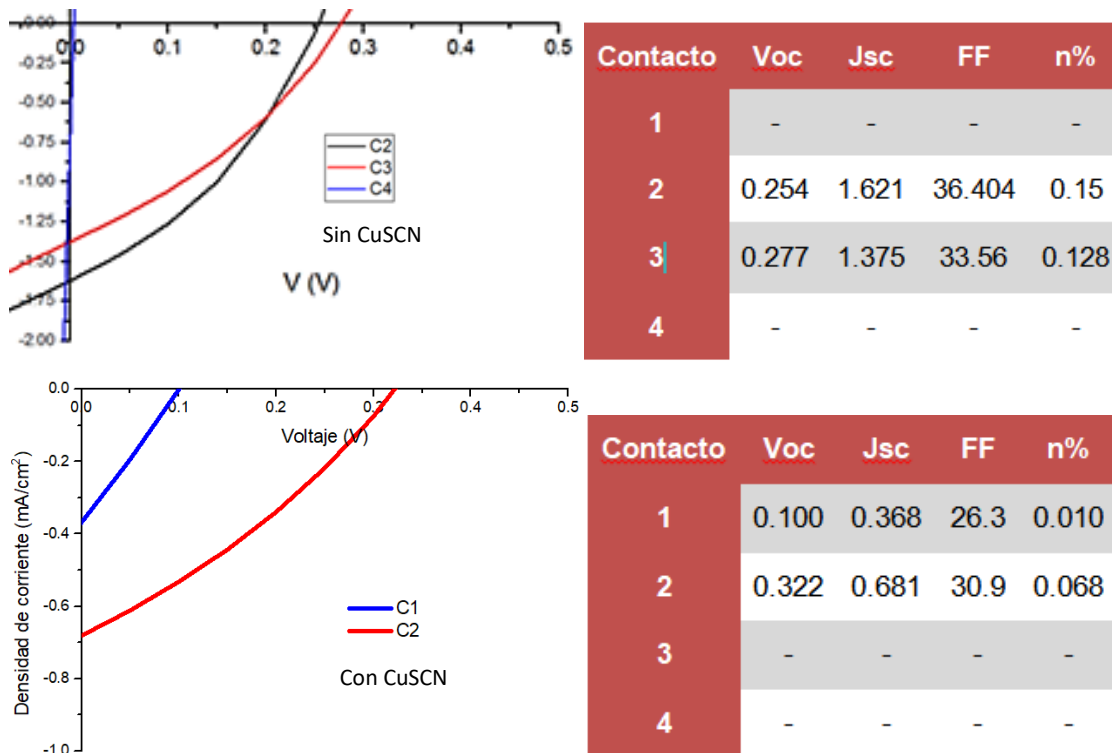


Figura 81. Curvas J-V de celdas con CdS/P3HT sin Bi_2S_3

El dispositivo de referencia con CdS como ETM tuvo un comportamiento equivalente a su homólogo con TiO_2 en cuanto a las variaciones de los valores de V_{oc} y J_{sc} con la adición de CuSCN, aunque con valores más altos.

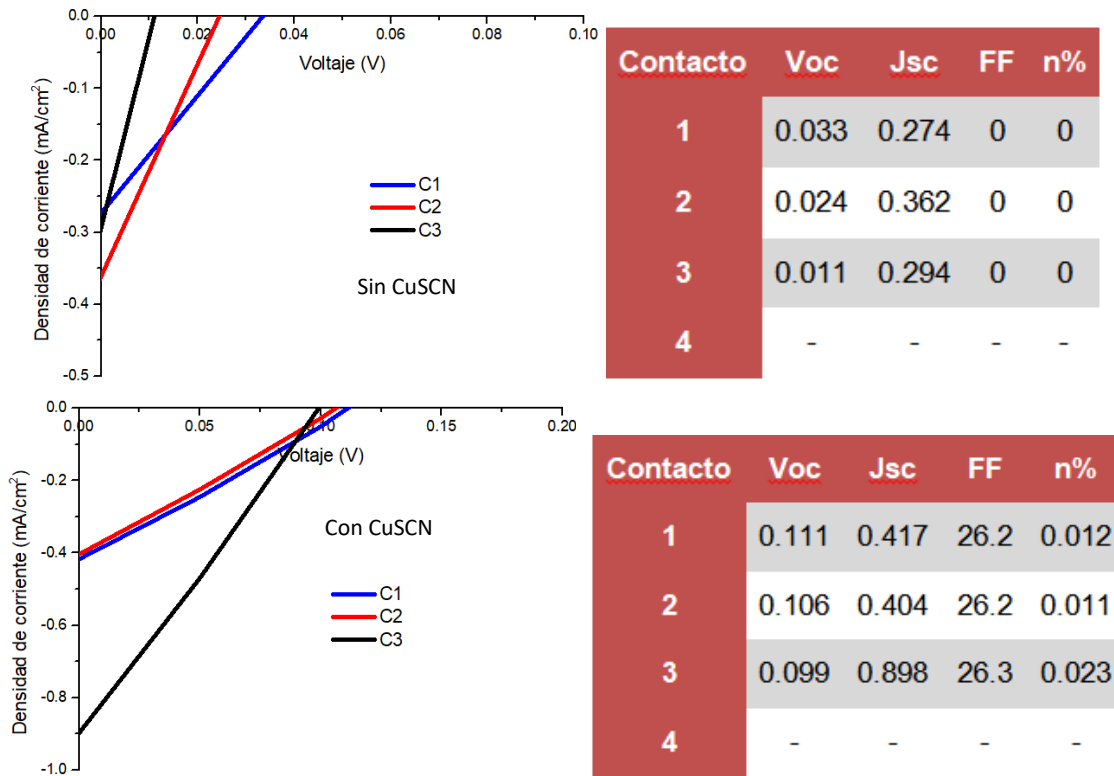


Figura 82. Curvas J-V de celdas con CdS y doble bicapa Bi₂S₃ /P3HT

De igual manera que con su homólogo con TiO₂, se obtuvo factor de llenado con la adición de CuSCN.

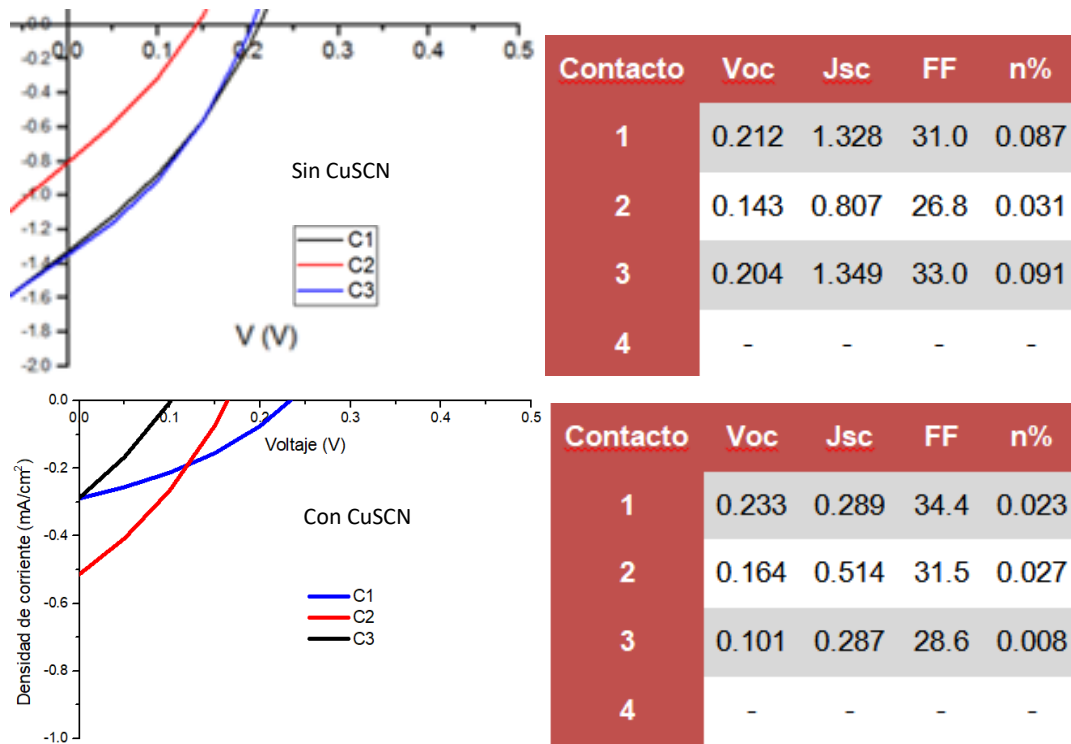


Figura 83. Curvas J-V de celdas con CdS y Heterounión en volumen Bi₂S₃:P3HT 1:3

También estos dispositivos con la heterounión en volumen tuvieron comportamientos muy parecidos.

4.2.2 P3HT vs CuSCN en dispositivos con perovskita

Se fabricaron celdas para comparar las aportaciones de las capas de P3HT y CuSCN como HTL en celdas de perovskita. Las celdas fabricadas tienen la estructura que se muestra en la fig. 82.

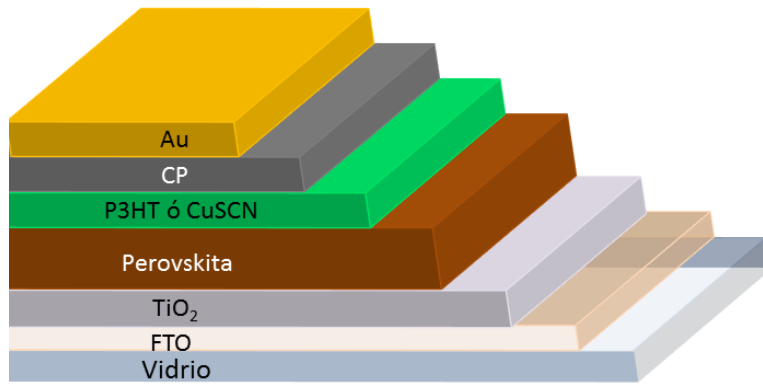


Figura 84. Estructuras de celdas de perovskita con P3HT o CuSCN como HTMs.

En general, las celdas solares con CuSCN en su estructura como HTL mostraron valores de corriente considerablemente mayores que las celdas con P3HT y, con ello, una mayor PCE.

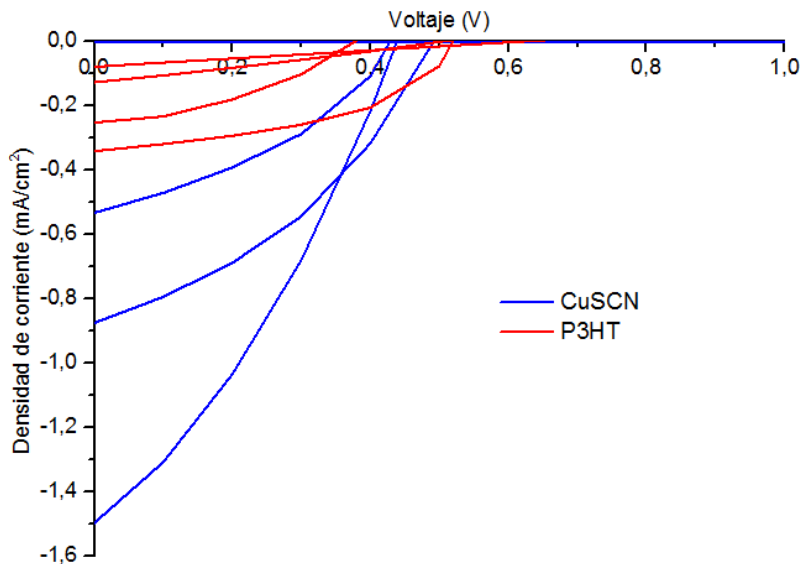


Figura 85. Curvas I-V de celdas con P3HT vs CuSCN.

Los parámetros de salida se muestran numéricamente en la siguiente tabla 19.

Tabla 19. Parámetros de salida de celdas con P3HT vs CuSCN.

Contacto	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
CuSCN 1	0.492	0.875	37.8	0.163
CuSCN 2	0.428	0.532	37.8	0.086
CuSCN 4	0.438	1.497	31.5	0.207
P3HT 1	0.618	0.078	25.0	0.012
P3HT 2	0.502	0.127	26.7	0.017
P3HT 3	0.519	0.341	46.5	0.082
P3HT 4	0.377	0.252	37.8	0.036

Estos valores de corriente mayores en el CuSCN pueden deberse a la posición de su energía de conducción que representaría una barrera para el paso de electrones hacia el electrodo colector de huecos, como se puede apreciar en el diagrama de energías en la fig. 84.

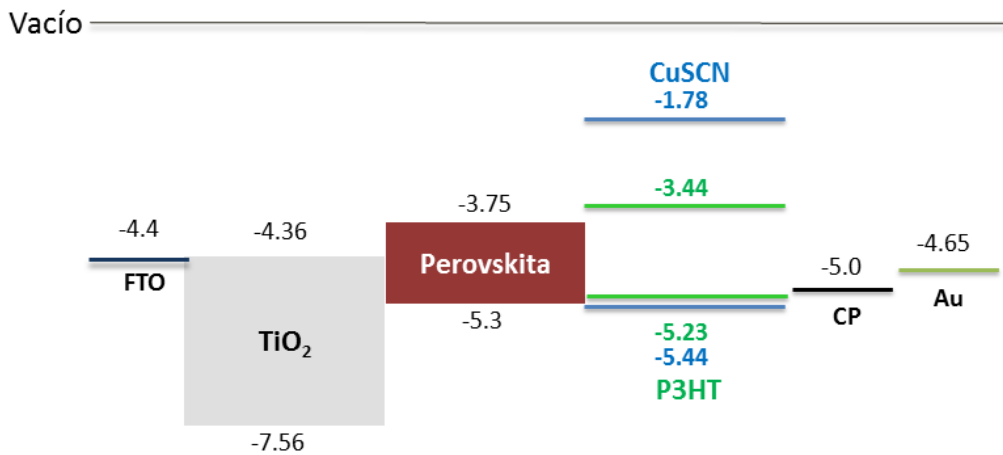


Figura 86. Niveles energéticos de celdas basadas en perovskita con CuSCN y P3HT.

4.2.3 P3HT vs Spiro-OMeTAD en dispositivos con perovskita

Las celdas fabricadas con diferentes HTMs incorporaron $\text{CdS}_{\text{CBD } 80 \times 60}$, se hicieron por duplicado y tuvieron la siguiente estructura:

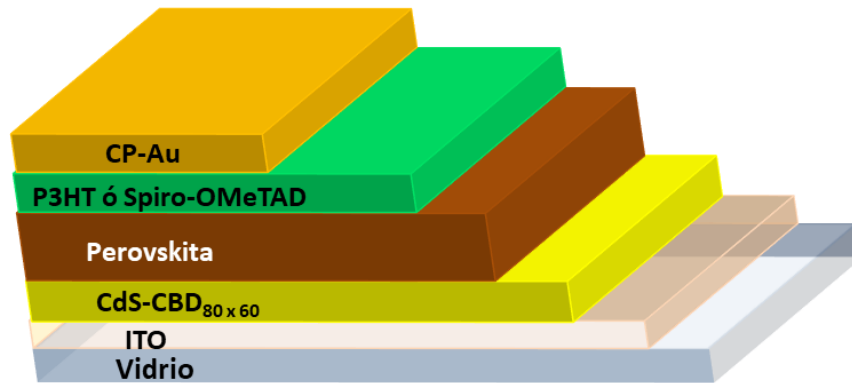


Figura 87. Estructura de celdas con diferentes HTMs.

Las celdas que incorporaron CuSCN presentaron una degradación inmediata en la capa de perovskita cuando se depositó este HTM.

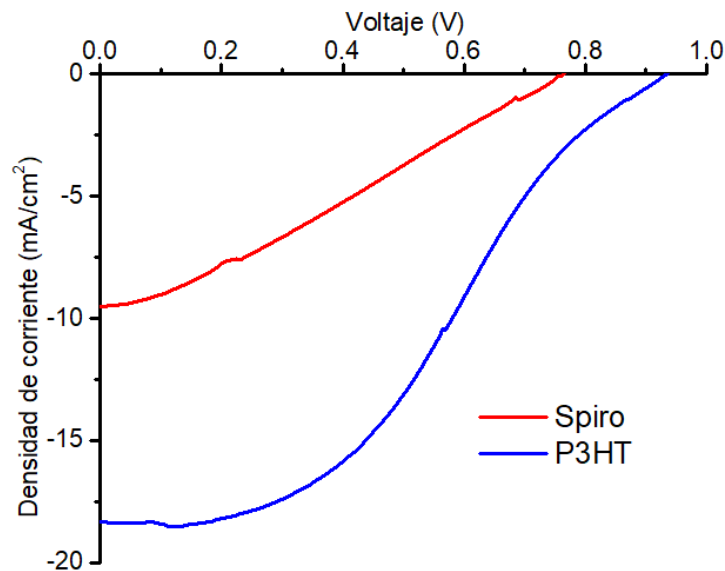


Figura 88. Curvas I-V de celdas con P3HT vs CuSCN.

Los parámetros de salida de las mejores celdas con P3HT y spiro-OMeTAD se muestran en la tabla 20.

Tabla 20. Parámetros de salida de celdas con P3HT y Spiro-OMeTAD como HTMs.

HTM	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
P3HT	18.56	0.93	38.4	6.63
Spiro-OMeTAD	9.54	0.77	28.56	2.11

A pesar que el Spiro-OMeTAD ha sido reportado como uno de los mejores HTMs para celdas solares basadas en perovskita [86], el P3HT tuvo un rendimiento superior en este grupo de celdas cuyas demás capas fueron elaboradas bajo las mismas condiciones. Esto quizá se debe a algún tipo de acoplamiento del CdS con el P3HT y que no lo tiene con el Spiro-OMeTAD.

Conclusiones

La resolución de este trabajo se divide en dos secciones: ETMs y HTMs.

ETMs:

Se determinaron parámetros para depositar películas compactas de CdS-CBD por el método de baño químico donde las de mayor calidad fueron depositadas a partir de la solución convencional a una temperatura de 80°C durante 30 min, alcanzando espesores de ~100 nm. Su morfología superficial se muestra en forma de hojuelas con una organización compacta y homogénea de acuerdo a los resultados mostrados por SEM. El espectro del coeficiente de absorción óptica arroja un E_g de 2.6 eV, muy cercano a lo reportado para este material.

En los dispositivos fabricados con CdS-CBD se obtuvo una PCE máxima de 6.63% con la película depositada a 80 °C durante 60 min, su elevada eficiencia se debió a sus altos valores de J_{sc} y V_{oc} , de 18.56 mA/cm² y 0.93 V, respectivamente. El bajo valor de FF=38.4 de esta celda puede deberse a una elevada resistencia en serie, producto de su alto espesor de ~200 nm.

Se modificaron películas de CdS-CBD con un tratamiento químico, mediante un proceso de intercambio iónico en una solución de HgCl₂ seguido de un tratamiento térmico en aire a 200°C por 15 min. Las películas sufrieron una modificación catiónica por iones de Hg²⁺. Este proceso logró un cambio notable en la morfología superficial de las películas, formación de nuevas fases cristalinas y un incremento en su conductividad eléctrica en oscuridad de hasta 5 órdenes de magnitud. Las mediciones de determinación del nivel de banda plana evidenciaron la presencia de un nivel intrabanda 0.66 eV abajo del valor del LUMO del CdS-CBD.

Los dispositivos con perovskita de un paso fabricados con CdS:Hg no mostraron efecto fotovoltaico y tuvieron una degradación de perovskita prácticamente instantánea al momento de ser iluminadas para ser medidas. Esta degradación puede deberse a una migración de iones de Hg hacia la perovskita. En

dispositivos con perovskita de dos pasos mostró menor eficiencia que los dispositivos con CdS-CBD debido al nivel intrabanda presente que favorece la recombinación de las cargas generadas. Además tuvieron menor estabilidad que dispositivos con películas de CdS-CBD.

Por otro lado, se logró modificar la superficie de películas de CdS mediante un proceso de sulfurización a 200°C durante 180 min. Con este tratamiento no hubo cambios observables en su estructura cristalina, morfología superficial, ni en las propiedades ópticas de las películas de CdS-sulf. Las mediciones de determinación del nivel de banda plana evidenciaron la presencia de azufre elemental en su superficie, lo que provocó un desplazamiento del nivel de fermi 2.38 eV hacia arriba del LUMO y una consecuente mitigación de fotosensibilidad.

Un proceso de intercambio iónico en solución resulta muy efectivo para la modificación de propiedades físicas y estructurales, mientras que un método de saturación gaseosa resulta en una notable modificación energética superficial en películas delgadas de CdS.

Se depositaron películas bicapa de CdS-CBD/CdS-MW, donde el CdS-MW se sintetizó a partir de una solución precursora para nanopartículas. Los análisis de SEM expusieron una morfología superficial llena de nanopartículas dispersas en la superficie del CdS-CBD. La composición de CdS de estas nanopartículas fue verificada mediante EDS.

Se obtuvieron películas de CdS-MW_{CBD} a partir de la misma solución convencional que se utiliza para el CdS-CBD. Se hicieron películas bicapa de CdS-CBD/CdS-MW_{CBD} a diferentes condiciones y una capa individual de CdS-MW_{CBD}. La celda fabricada con perovskita de dos pasos y la bicapa CdS-CBD/CdS-MW_{CBD} 80x15 tuvo la PCE más alta alcanzada en este trabajo de 6.83% con una J_{sc} de 24.8 mA/cm², V_{oc} de 0.92 V y FF de 29.9. Como en el caso del CdS-CBD_{80x60}, el bajo FF se debe a una alta resistencia en serie por el alto espesor de la bicapa CdS-CBD/CdS-MW_{CBD}80x15 de 190 nm. Además, se obtuvo una película de CdS-MW_{CBD} 80x30

directamente sobre una superficie de ITO con una eficiencia promedio muy semejante al CdS-CBD.

También se fabricaron dispositivos con CdS-MW_{CBD 80x10} y CdS-MW_{CBD 80x20} con espesores de 108 y 220 nm, respectivamente, y se compararon con un dispositivo con CdS-CBD. En el caso del dispositivo con CdS-MW_{CBD 80x10} tuvo un valor de J_{sc} 60% menor que con CdS-CBD y con ello una menor PCE. No obstante, el dispositivo con CdS-MW_{CBD 80x20} igualó la PCE del CdS-CBD. En ambos casos, el FF fue incrementado. Al parecer, las películas de CdS-MW_{CBD} presentan menores resistencias en serie que el CdS-CBD.

En general, las celdas con CdS-MW_{CBD} con espesores similares el CdS-CBD generan mayores valores de V_{oc} y FF, ambas mejoras sugieren un mejor contacto interfacial y quizá una mayor conductividad de estas películas.

HTMs:

Se depositaron películas de P3HT por el método de *spin coating*. Las películas de mayor calidad y homogeneidad se obtuvieron a partir de una solución de P3HT diluido en triclorobenceno a una concentración de 20 mg/ml.

Se obtuvieron películas delgadas de CuSCN por *spin coating* y se determinó un tratamiento térmico post-depósito óptimo de 150°C por 60 min que incrementó dos órdenes de magnitud su conductividad eléctrica.

Se desarrollaron dispositivos fotovoltaicos con diferentes combinaciones de P3HT y CuSCN y se incorporaron sulfuros metálicos para incrementar su eficiencia. En general, los dispositivos que incorporaron CuSCN en su estructura tuvieron valores de V_{oc} mayores respecto a los dispositivos que no lo incorporaron, quizá por el acomodo de sus niveles energéticos. Se mejoraron las propiedades absorbentes del P3HT en dispositivos que incorporaron heterouniones en volumen de P3HT con SMs. Estos dispositivos mostraron valores más altos de J_{sc} como producto de una mayor absorción de luz.

Se desarrollaron dispositivos fotovoltaicos basados en perovskita con P3HT como HTM y se comparó su rendimiento vs CuSCN y Spiro-OMeTAD como HTMs. Análogamente a las estructuras sin perovskita, el grupo de dispositivos con el que se comparó el P3HT vs CuSCN (con TiO₂ como ETM) mostraron mayores eficiencias a favor del CuSCN, en esta ocasión con valores más elevados de J_{sc} , que puede deberse a la barrera que la banda de conducción del CuSCN representa para los electrones generados en la perovskita, coadyuvando a su direccionamiento hacia el ETM. Por otro lado, en el grupo comparativo P3HT vs Spiro-OMeTAD (con CdS-CBD_{80x60}), se obtuvo una PCE máxima de 6.63% gracias a los valores de $J_{sc}=18.56 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}= 0.93 \text{ V}$, y $FF= 38.4$.

Se deduce que, de acuerdo al cúmulo de resultados obtenidos en dispositivos fotovoltaicos basados en perovskita con diferentes materiales transportadores de cargas, el rendimiento del dispositivo no solo puede variar con el cambio del HTM, sino que también depende del acoplamiento que éste tenga con el ETM, es decir, el funcionamiento de uno depende del otro, donde los mejores resultados se observaron con la combinación CdS y P3HT.

Trabajo futuro:

- Determinar condiciones óptimas de depósito de bicapa CdS-CBD/CdS-MW_{CBD}.
- Reportar las principales contribuciones del CdS-MW_{CBD} en forma de bicapa CdS-MW_{CBD}/CdS-CBD.
- Comparar CdS-MW_{CBD} vs CdS-CBD como ETMs por sí solos.
- Profundizar el estudio del acoplamiento de los HTM con el CdS como ETM en celdas solares basadas en perovskita.

Aportaciones:

A lo largo de este proyecto doctoral se generaron los siguientes artículos y trabajos:

- Alejandro Baray-Calderón, Próspero Acevedo-Peña, Omar A. Castelo-González, Claudia Martínez-Alonso, Mérida Sotelo-Lerma, M.C. Arenas-Arocena, Hailin Hu, "Cationic and anionic modification of CdS thin films by surface chemical treatment", *Applied Surface Science*, vol. 475, pp. 676-683, 2018.

- Próspero Acevedo-Peña, Alejandro Baray-Calderón, Hailin Hu, Ignacio González, Víctor M. Ugalde-Saldivar, “Measurements of HOMO-LUMO levels of poly(3-hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, pp. 2407-2414, 2017.
- Alejandro Baray-Calderón, Evelyn B. Díaz Cruz, M.C. Arenas-Aroccena, Hailin Hu, “Comparison of CuSCN vs P3HT as hole transport materials in active layers of solution processed hybrid solar cells”, presentación de poster del *XXV International Materials Research Congress* en Cancún, Quintana Roo, 2016.
- Alejandro Baray-Calderón, Claudia Martínez-Alonso, Evelyn B. Díaz Cruz, Omar A. Castelo-González, M.C. Arenas-Aroccena, Hailin Hu, “Growth of Nanostructured CdS on a CdS Film by Microwave Assisted Heating for Hybrid Solar Cells Applications”, presentación de poster del *2017 Materials Research Society Spring Meeting and Exhibit* en Phoenix, Arizona, 2017.

Referencias

- [1] M. Sebri, O. Ben-Salha, "On the causal dynamics between economic growth, renewable energy consumption, CO₂ emissions and trade openness: Fresh evidence from BRICS countries," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 14–23, 2014.
- [2] C. Wadia, A. Alivisatos, D. Kammen, "Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 2072–2077, 2009.
- [3] B. Paridaa, S. Iniyamb, R. Goicc, "A review of solar photovoltaic technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 3, pp. 1625–1636, 2011.
- [4] F. Alta, E. S. Asu, "Best Research-Cell Efficiencies," *ENREL*, p. 2020, 2020.
- [5] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond" *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, pp. 65–70, 2002.
- [6] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 9, no. 2, pp. 123–135, 2001.
- [7] Claudia Martínez-Alonso, Carlos A. Rodríguez-Castañeda, Paola Moreno-Romero, C. Selene Coria-Monroy, Hailin Hu, "Cadmium Sulfide Nanoparticles Synthesized by Microwave Heating for Hybrid Solar Cell Applications" *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1–11, 2014.
- [8] W. U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos, "Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells" *Science*, vol. 295, pp. 2425–2427, 2002.
- [9] X. Jiang, F. Chen, W. Qiub, Q. Yan, Y. Nan, H. Xu, L. Yang, H. Chen, "Effects of molecular interface modification in CdS/polymer hybrid bulk heterojunction solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2223–2229, 2010.
- [10] M. Zhong, D. Yang, J. Zhang, J. Shi, X. Wang, C. Li, "Improving the performance of CdS/P3HT hybrid inverted solar cells by interfacial modification" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 96, no. 1, pp. 160–165, 2012.
- [11] F. Ongul, U. Ulutas, S. A. Yuksel, S. S. Yesilkaya, S. Gunes, "Influences of annealing temperature and thickness on ZnS buffer layers for inverted hybrid solar cells" *Synth. Met.*, vol. 220, pp. 1–7, 2016.
- [12] X. Xu, X. Wang, Y. Zhan, P. Li, "Ion-exchange synthesis and improved photovoltaic performance of CdS/Ag₂S heterostructures for inorganic-organic hybrid solar cells" *Solid State Sci.*, vol. 61, pp. 195–200, 2016.

- [13] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, Tsutomu Miyasaka, "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells" *JACS Commun.*, vol. 131, pp. 6050–6051, 2009.
- [14] Y. Guo, C. Liu, K. Inoue, K. Harano, H. Tanaka, E. Nakamura, "Enhancement in the efficiency of an organic–inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 34, pp. 13827–13830, 2014.
- [15] S. Ye, W. Sun, Y. Li, W. Yan, H. Peng, Z. Bian, Z. Liu, C. Huang, "CuSCN-based inverted planar perovskite solar cell with an average PCE of 15.6%," *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 3723-3728, 2015.
- [16] R. S. Sanchez, E. Mas-Marza, "Light-induced effects on Spiro-OMeTAD films and hybrid lead halide perovskite solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 158, pp. 189–194, 2016.
- [17] Z. H. Bakr, Q. Walia, A. Fakharuddinc, L. Schmidt-Mendec, T. M. Browne, R. Jose, "Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells," *Nano Energy*, vol. 34, pp. 271–305, 2017.
- [18] P. P. Boix, G. Larramona, A. Jacob, B. Delatouche, I. Mora-Seró, J. Bisquert, "Hole Transport and Recombination in All-Solid Sb₂S₃-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using CuSCN As Hole Transporter," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 1579–1587, 2012.
- [19] J. Pei, K. Fenga, X. Zhaoa, Y. Haoa, Y. Weia, S. Chena, B. Suna, Y. Lia, H. Lv, "ZnO-based inverted hybrid solar cells using P3HT and spiro-OMeTAD with hole transporting property: Layered or blended" *Chem. Phys. Lett.*, vol. 729, pp. 79–83, 2019.
- [20] G. Murugadoss, H. Kanda, S. Tanaka, H. Nishino, S. Ito, H. Imahoric, T. Umeyama, "An efficient electron transport material of tin oxide for planar structure perovskite solar cells" *J. Power Sources*, vol. 307, pp. 891–897, 2016.
- [21] S. S. Li, "*Semiconductor Physical Electronics*", seg. ed., Springer Science and Business Media, Florida 2006.
- [22] J. J. M. Halls, R. H. Friend, in: M. D. Archer, R. D. Hills (Eds.), "*Clean Electricity from photovoltaics*" vol 1, Imp. Coll. Press. London 2001.
- [23] M. Wright, A. Uddin, "Organic-inorganic hybrid solar cells : A comparative review," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 87–111, 2012.
- [24] N. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, "Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity" *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 17628–17637, 1996.

- [25] J. Nelson, "The Physics of Solar Cells," *Imp. Coll. Press., London* 2003.
- [26] C. Martinez Alonso "Celdas solares híbridas con nanopartículas de CdS y Poli3-hexiltiofeno" , Tesis de Doctorado, Instituto de Energías Renovables, UNAM, México, 2014.
- [27] S. Ren, L. Y. Chang, S. K. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Gradecak, "Inorganic-Organic Hybrid Solar Cell: Bridging Quantum Dots to Conjugated Polymer Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 3998–4002, 2011.
- [28] N. Yavuz, S. A. Yuksel, A. Karsli, S. Gunes, "Inverted structure hybrid solar cells using CdS thin films" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 116, pp. 224–230, 2013.
- [29] J. J. Zhu, Z. Q. Xu, G. Q. Fan, S. T. Lee, Y. Q. Li, J. X. Tang, "Inverted polymer solar cells with atomic layer deposited CdS film as an electron collection layer" *Org. Electron.*, vol. 12, no. 12, pp. 2151–2158, 2011.
- [30] X. Yang, C. Xu, N. C. Giles, "Intrinsic electron mobilities in CdSe , CdS , ZnO , and ZnS and their use in analysis of temperature-dependent Hall measurements" *J. Appl. Phys.*, vol. 104, pp. 073727, 2008.
- [31] P. K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón, "Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 52, pp. 313–344, 1998.
- [32] Y. Itzhaik, T. Bendikov, D. Hines, P. V. Kamat, H. Cohen, G. Hodes, "Band Diagram and Effects of the KSCN Treatment in TiO₂/Sb₂S₃/CuSCN ETA Cells" *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 31–41, 2016.
- [33] J. Jia, J. Wu, J. Dong, J. Lin, Z. Lan, "Cadmium sulfide as efficient electron transport materials for inverted planar perovskite solar cells" *Chem. Commun.*, vol. 54, pp. 3170–3173, 2018.
- [34] T. Ling, M. K. Wu, K. Y. Niu, J. Yang, Z. M. Gao, J. Sun, X. W. Du, "Spongy structure of CdS nanocrystals decorated with dye molecules for semiconductor sensitized solar cells" *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 2883–2889, 2011.
- [35] S. R. Ferrá-gonzález, D. Berman-Mendozaa, R. García-Gutiérrez, S. J. Castilhoa, R. Ramírez-Bonc, B. E. Gnaded, M. A. Quevedo-López, "Optical and structural properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition doped with Ag by ion exchange" *Optik*, vol. 125, pp. 1533–1536, 2014.
- [36] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S. Park, A. Schulte, "Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 4129–4134, 2009.

- [37] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, H. Heinrich, S. Park, A. Schulte, "In-situ boron doping of chemical-bath deposited CdS thin films" *Phys. Status Solidi A.*, vol. 206, no. 2, pp. 256–262, 2009.
- [38] C. D. Lokhande, S.H.Pawar., "Optical and transport properties of chemical bath deposited CdS:Al films" *Solid State Commun.*, vol. 44, , pp. 1137–1139, 1982.
- [39] R. Premarani, J. J. Devadasan, S. Saravanakumar, R. Chandramohan , T. Mahalingam, "Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped CdS thin films prepared by CBD" *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, pp. 2059–2065, 2015.
- [40] D. Petre, I. Pintilie, E. Pentia, I. Pintilie, T. Botila, "The influence of Cu doping on opto-electronic properties of chemically deposited CdS" *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 58, pp. 238–243, 1999.
- [41] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, "Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction" *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 1557–1564, 1994.
- [42] O. H. Salinas, C.López-Mata, Hailin Hu, M.E. Nicho, "Analysis of electrical parameters in heterojunctions based on poly 3-octylthiophene and cadmium sulfide thin films" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, pp. 2421–2428, 2006.
- [43] J. A. García-Valenzuela, A.L. Nájera-Luna, M.M. Castillo-Ortega, H. Hu, M. Sotelo-Lerma, "An inexpensive, rapid, safe, and recycling-favoring method for the fabrication of core/shell PVP/CdS composite fibers from a gas–solid reaction between H₂S vapor and electrospun PVP/CdCl₂" *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 38, pp. 257–265, 2015.
- [44] H. Bi, Y. Zhang, "Influence of the additives in Poly(3-hexylthiophene) hole transport layer on the performance of perovskite solar cells" *Mater. Lett.*, vol. 161, pp. 767–769, 2015.
- [45] N. D. Treat, N. Y. Gross, H. Faber, A. K. Perumal, D. D. C. Bradley, N. Stingelin, T. D. Anthopoulos, "Copper thiocyanate: An attractive hole transport/extraction layer for use in organic photovoltaic cells" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, pp. 013301, 2015.
- [46] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, "Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%" *Nat. Photonics*, vol. 3, pp. 297–302, 2009.
- [47] S. Luo, W. A. Daoud, "Recent progress in organic – inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material" *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 8992–9010, 2015.

- [48] G. Murugadoss, R. Thangamuthu, S. M. S. Kumar, "Fabrication of CH₃NH₃PbI₃ perovskite-based solar cells: Developing various new solvents for CuSCN hole transport material" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 164, pp. 56–62, 2017.
- [49] V. E. Madhavan, I. Zimmermann, C. R. Carmona, G. Grancini, M. Buffiere, A. Belaidi, M. K. Nazeeruddin, "Copper Thiocyanate Inorganic Hole Transporting Material for High Efficiency Perovskite Solar Cells" *ACS Energy Lett.*, vol. 1, pp. 1112–1117, 2016.
- [50] S. Chavhan, O. Miguel, H. J. Grande, V. Gonzalez-Pedro, R. S. Sánchez, E. M. Barea, I. Mora-Seró, R. Tena-Zaera, "Organo-metal halide perovskite-based solar cells with CuSCN as inorganic hole selective contact" *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 12754-12760, 2014.
- [51] P. Qin, S. Tanaka, S. Ito, N. Tetreault, K. Manabe, H. Nishino, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency" *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 3834-3839, 2014.
- [52] M. C. Huang, T. Wang, Y. T. Tseng, C. C. Wuc, J. C. Lin, W. Y. Hsu, W. S. Chang, I. C. Chen, K. C. Peng, "Influence of annealing on microstructural and photoelectrochemical characteristics of CuSCN thin films via electrochemical process" *J. Alloys Compd.*, vol. 622, pp. 669–675, 2015.
- [53] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Copper thiocyanate, CID=11062985, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper-thiocyanate> (accessed on July 28, 2019).
- [54] I. S. Yang, M. R. Sohn, S. D. Sung, Y. J. Kim, Y. J. Yoo, J. Kim, W. I. Lee, "Formation of pristine CuSCN layer by spray deposition method for efficient perovskite solar cell with extended stability" *Nano Energy*, vol. 32, pp. 414–421, 2017.
- [55] M. A. Contreras, L. M. Mansfield, B. Egaas, J. Li, M. Romero, R. Noufi, E. Rudiger-Voigt, W. Mannstadt, "Wide Bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with improved energy conversion efficiency" *Prog. Photovolt*, vol. 20, pp. 843–850, 2012.
- [56] B. C. O'Regan, F. Lenzmann, "Charge Transport and Recombination in a Nanoscale Interpenetrating Network of n-Type and p-Type Semiconductors : Transient Photocurrent and Photovoltage Studies of TiO₂/Dye/CuSCN Photovoltaic Cells" *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 4342–4350, 2004.
- [57] M. Graetzel, "The light and shade of perovskites solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 13, pp. 838-842, 2014.
- [58] Y. Li, Y. Wei, K. Feng, Y. Hao, J. Pei, Y. Zhang, B. Sun, "Introduction of

PCPDTBT in P3HT: Spiro-OMeTAD blending system for solid-state hybrid solar cells with dendritic TiO₂/Sb₂S₃ nanorods composite film” *J. Solid State Chem.*, vol. 276, pp. 278–284, 2019.

- [59] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Spiro-OMeTAD, CID=16161850, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Spiro-OMeTAD> (accesado el 28 de julio de 2019).
- [60] F. Zhang, Z. Wang, H. Zhu, S. Wang, X. Li, “A low-cost thiophene-based hole transport material for efficient and stable perovskite solar cells” *Org. Electron.*, vol. 71, pp. 194–198, 2019.
- [61] G. Hodes, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 2003.
- [62] O. A. Castelo-González, J. A. García-Valenzuela, D. Cabrera-Germán, M. Cota-Leal, M. Sotelo-Lerma, H. Hu, “Tailoring the composition of nanostructured tin sulfide synthesized by a gas–liquid reaction method: Correlation with the relative permittivity of the solvent” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 222, pp. 333–337, 2019.
- [63] S. Ito, S. Tanaka, K. Manabe, H. Nishino, “Effects of Surface Blocking Layer of Sb₂S₃ on Nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells” *J. Phys. Chem.*, vol. 118, pp. 16995–17000, 2014.
- [64] D. K. Schroder, "MATERIAL AND DEVICE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE" Third Edition, *John Wiley & Sons*, New Jersey 2006.
- [65] P. Acevedo-Peña, A. Baray-Calderón, H. Hu, I. González, V. M. Ugalde-Saldivar, “Measurements of HOMO-LUMO levels of poly(3-hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, pp. 2407–2414, 2017.
- [66] P. Acevedo-Peña, J. Vazquez-Arenas, R. Cabrera-Sierra, L. Lanturdo-Rojas, I. Gonzalez, “Ti Anodization in Alkaline Electrolyte: The Relationship between Transport of Defects, Film Hydration and Composition” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, pp. C277–C284, 2013.
- [67] R. S. Gurney, W. Li, Y. Yan, D. Liu, A. J. Pearson, T. Wang, “Morphology and efficiency enhancements of PTB7-Th:ITIC nonfullerene organic solar cells processed via solvent vapor annealing” *J. Energy Chem.*, vol. 37 pp. 148–156, 2019.
- [68] M. Cao, L. Li, B.L. Zhang, J. Huang, K. Tang, H. Cao, Y. Sun, Y. Shen, “Influence of substrates on the structural and optical properties of ammonia-free chemically deposited CdS films” *J. Alloys Compd.*, vol. 530, pp. 81–84, 2012.

- [69] D. S. Chuu, C. M. Dai, W. F. Hsieh, C. T. Tsai, "Raman investigations of the surface modes of the crystallites in CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation" *J. Appl. Phys.*, vol. 69, pp. 8402-8404, 1991.
- [70] P. Kumar, N. Saxena, R. Chandre, V. Gupta, A. Agarwal, D. Kanjulal, "Nanotwinning and structural phase transition in CdS quantum dots" *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, p. 584-590, 2012.
- [71] H. Jerominek, M. Pigeon, S. Patela, Z. Jakubczyk, C. Delisle, and R. Tremblay, "CdS microcrystallites-doped thin-film glass waveguides" *J. Appl. Phys.*, vol. 63, pp. 957-959, 1988.
- [72] A. Fernández-Pérez, C. Navarrete, P. Valenzuela, W. Gacitúa, E. Mosquera, H. Fernández, "Characterization of chemically-deposited aluminum-doped CdS thin films with post-deposition thermal annealing" *Thin Solid Films*, vol. 623, pp. 127-134, 2017.
- [73] A. S. Z. Lahewil, Y. Al-Douria, U. Hashima, N.M. Ahmed, "Structural and optical investigations of cadmium sulfide nanostructures for optoelectronic applications" *Sol. Energy*, vol. 86, pp. 3234-3240, 2012.
- [74] R. Bayon, C. Maffiotte, J. Herrero, "Chemical bath deposition of indium hydroxy sulphide thin films: process and XPS characterization" *Thin Solid Films*, vol. 353, p. 100-107, 1999.
- [75] C. Zylberajch-Antoine, A. Barraud, "XPS characterization of inserted mercury sulfide single layers in a Langmuir-Blodgett matrix," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 52, pp. 323-327, 1991.
- [76] N. Maticiuc, A. Katerskia, M. Danilson, M. Krunks, J. Hiie, "XPS study of OH impurity in solution processed CdS thin films" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 160, pp. 211-216, 2017.
- [77] F. J. Willars-Rodríguez, I.R. Chávez-Urbiola, M.A. Hernández-Landaverdea, P. Vorobiev, R. Ramírez-Bona, Y. V. Vorobiev, "Effects of tin-doping on cadmium sulfide (CdS:Sn) thin-films grown by light-assisted chemical bath deposition process for solar photovoltaic cell" *Thin Solid Films*, vol. 653, pp. 341-349, 2018.
- [78] J. F. Moulder, W.F. Stikle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" *Perkin-Elmer Corp.* Eden Prairie 1992.
- [79] R. Rahman, J. A. Scales, "Sub-THz thermally activated-electrical conductivity of CdS thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, p. 092103-092105, 2016.
- [80] M. A. Butler, D. S. Ginley, "Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 2, p. 228-232, 1978.
- [81] E. Pineda, M. A. Nicho, P. K. Nair, H. Hu, "Optoelectronic properties of

chemically deposited Bi₂S₃ thin films and the photovoltaic performance of Bi₂S₃/P3OT solar cells” *Sol. Energy*, vol. 86, no. 4, pp. 1017–1022, 2012.

- [82] H. Hotop, W. C. Lineberger, “Binding energies in atomic negative ions,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 4, pp. 539–576, 1975.
- [83] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics.” *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 1996.
- [84] S. Gupta, D. Patidar, N. S. Saxena, K. Sharma, “Electrical study of thin film Al/n-CdS schottky junction” *Chalcogenide Lett.*, vol. 6, pp. 723–731, 2009.
- [85] Y. Ma, K. Deng, B. Gu, F. Cao, H. Lu, Y. Zhang, L. Li, “Boosting Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells with CdS Inserted at TiO₂/Perovskite Interface” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 3, pp. 1600729-1600735, 2016.
- [86] N. Ahn, D. Y. Son, I. H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, N. G. Park, “Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, pp. 8696–8699, 2015.



Measurements of HOMO-LUMO levels of poly(3-hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method

Próspero Acevedo-Peña^{1,2} · Alejandro Baray-Calderón³ · Hailin Hu³ · Ignacio González⁴ · Víctor M. Ugalde-Saldivar¹

Received: 18 December 2016 / Revised: 27 February 2017 / Accepted: 31 March 2017 / Published online: 19 April 2017
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract Though poly(3-hexylthiophene) (P3HT) is one of the most commonly used polymers in organic solar cells, a broad range of values, derived from cyclic voltammetry (CV), has been reported for the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) position (from -3.53 to -2.70 eV); contrastingly, the highest occupied molecular orbital (HOMO) position is reported in a narrow range (from -4.92 to -5.20 eV). As a consequence of this wide distribution for the LUMO position, most researchers choose to use electrochemical techniques for determining only the HOMO position, and estimate the LUMO position by adding the experimental optical band-gap value. Here, three different electrochemical strategies (CV, potentiostatic EIS, and potentiodynamic EIS) for obtaining the HOMO and LUMO position for P3HT films formed under ambient conditions on transparent conductive substrates (indium tin oxide (ITO) glass) are compared. The results are discussed in the frame of limitations of each technique. The cyclic voltammetric response and the data derived from potentiostatic EIS using electric equivalent circuits include the response of all processes involved in the measurements, particularly masking the LUMO response due to the

presence of energetic states. In contrast, potentiodynamic EIS measured in a wide frequency range results in a more reliable approach since it allows discerning between middle-frequency-dependent processes associated with energetic states in the gap of the P3HT/ITO films, and low-frequency-dependent processes associated with filling and emptying of LUMO and HOMO states, respectively. It is a powerful and simple method to analyze the electronic structure of semiconductor organic thin films.

Introduction

Organic semiconductors have attracted much attention due to their versatility to be used in cheap, flexible, and moderately efficient optoelectronic devices, such as LEDs and solar cells [1, 2]. For that reason, researchers have focused on the estimation of descriptors that allow a rapid evaluation of the impact of processing variables over the performance of synthesized semiconductors. Among the different parameters reported in the literature, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy level positions represent the most commonly used parameters to this purpose, since they indicate the role the semiconductor may play in the solar cell as it can be either an electron acceptor or an electron donor, and are also indicative of the open circuit potential of the cell [3]. These energy level positions can be easily accessed by electrochemical techniques [4–14], computational calculation [15–17], or spectroscopic measurements [18–22].

A conventional electrochemical determination of the HOMO and LUMO energy positions involves cyclic voltammetry (CV), in which an organic semiconductor film is polarized until the formation of a faradaic signal in either the anodic direction to approach the HOMO energy level position

✉ Víctor M. Ugalde-Saldivar
vmus@unam.mx

¹ Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, 04510 CDMX, Mexico

² CONACyT-Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria, IPN, 11500 CDMX, Mexico

³ Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, 62580 Temixco, MOR, Mexico

⁴ Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, 09340 CDMX, Mexico

or the cathodic direction for the LUMO energy level position [4–14]. In some cases, the reported values have been directly linked to those obtained by spectroscopic techniques. However, these values remain controversial since the measurement is influenced by the potential scan rate employed, as well as by the approximation used to estimate the energy level positions (i.e., current on-set, current peak, or half-wave potentials) [5, 23]. In the particular case of poly(3-hexylthiophene) (P3HT), one of the most commonly used polymers in organic solar cells, a broad range of values, derived from CV measurements, has been reported for the LUMO position (from -3.53 to -2.70 eV) [6, 7, 9, 12]; meanwhile, the HOMO position is reported in a narrow range (from -4.92 to -5.20 eV) [6, 7, 9, 10, 12]. As a consequence of this wide distribution for the LUMO position, most of the recent papers choose to use electrochemical techniques for determining only the HOMO position, and estimate the LUMO position by adding the experimental optical band-gap value [24]. This approach should be avoided because it involves two different approximations in one estimation [23].

Nádaždy et al. [25–27] have recently reported the possibility to estimate the electronic structure of organic semiconductors by a procedure named energy resolved electrochemical impedance spectroscopy (ER-EIS). During this measurement, the potential is scanned in the anodic (HOMO) or cathodic (LUMO) direction, imposing an AC perturbation to measure the impedance at a fixed frequency, previously established by measuring the EIS spectra at open circuit potential (OCP). The inverse of the real impedance is plotted as a function of the potential to estimate the density of state (DOS) distribution, which rapidly sketches the distribution of the empty energy states (at LUMO) or filled energy states (at HOMO) of the film. The authors have proved the capability of the ER-EIS to obtain information regarding the defect states formed during the process of film deposition, or by exposing the film to atmospheres that contain water [26], or UV irradiation [27]. Nevertheless, the measurement reported by Nádaždy et al. only employs one point, measured at a fixed frequency, of the whole EIS spectra to estimate the resistance of the semiconductor film. Furthermore, the measurement discards the fact that the time constant of the processes, i.e., the frequency at which a process is detected by EIS, is influenced by the potential imposed for the measurement. In this regard, the time constant of a process detected at OCP can displace towards lower or higher frequency values when the film is polarized.

In the present work, a systematic characterization of the DOS of P3HT films formed under ambient conditions on a transparent conductive substrate, indium tin oxide (ITO)-coated glass slide, is carried out using the EIS spectra measured in a wide frequency range (100 kHz to 100 mHz). For this purpose, the resistance associated with P3HT is obtained by employing an electric equivalent circuit, in order to obtain the DOS distribution. The results achieved by using the whole

range of frequencies are compared with those using a single frequency and CV measured in this study as well as with those already reported in the literature. The origin of the wide dispersion of the electrochemical data is discussed later in the text.

Experimental

P3HT product (electronic grade, Mw > 45,000, Lumtec, regioregularity >93%) was dissolved in trichlorobenzene with a concentration of 20 mg mL^{-1} . To prepare a P3HT film sample, 200 μL of the P3HT solution was deposited on a clean ITO glass (Delta Technology, $R_s = 8\text{--}12 \Omega$) of $1.25 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$, which was placed inside a spin coater under a rotation at 1000 rpm. The spinning time was set to 3 min and 30 s to let the deposited solution be dried. The as prepared P3HT film samples were annealed at $170 \text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min to evaporate as much solvent as possible and improve the crystallinity of the polymer [28]. The thickness of the obtained P3HT films was about 30 nm using this methodology. All these procedures were performed in air without controlling the atmosphere. Finally, a surface area of $1.25 \text{ cm} \times 1.25 \text{ cm}$ was delimited for electrochemical measurements.

The optical band gap of P3HT film samples was estimated from the on-set wavelength of their absorbance spectra (Ocean Optics spectrophotometer, model Red Tide USB650). The maximum emission peak of the photoluminescence spectrum of a P3HT solution ($0.0013 \text{ mg mL}^{-1}$) was also identified as the band gap of P3HT material, measured in a PerkinElmer LS 55 Fluorescence spectrometer with an excitation wavelength of 530 nm.

Electrochemical measurements were performed in a conventional three-electrode cell using a graphite bar (99.99%) as counter electrode and a home-made Ag/AgCl (0.1 mol L^{-1} tetrabutylammonium chloride (TBACl) in acetonitrile) as reference electrode. The reference electrode potential was established by measuring the half-wave potential for the Fc^+/Fc redox couple ($E_{1/2} \text{Fc}^+/\text{Fc} = 0.68 \text{ V vs Ag/AgCl (} 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBACl)}$). The potential recorded with respect to the Fc^+/Fc redox couple was recalculated to the local vacuum level assuming the Fc^+/Fc energy vs vacuum value of -5.1 eV [23]. A 0.1 mol L^{-1} tetrabutylammonium hexafluorophosphate, Bu_4NPF_6 , in acetonitrile solution was employed as electrolyte. Previous to each measurement, the electrolyte was bubbled with ultra-pure N_2 to displace the dissolved O_2 . All the electrochemical measurements were performed in an Autolab 302N potentiostat-galvanostat.

Cyclic voltammetry measurements were performed from the OCP towards anodic or cathodic potential limit using a potential scan rate (v) of 0.1 V s^{-1} . Potentiostatic EIS measurements were performed using an AC perturbation of $\pm 10 \text{ mV}$ in frequency windows between 100 kHz and 5 mHz; in all cases, the potential started at OCP and after each

EIS measurement, it was scanned every 25 mV, at 1 mV s^{-1} , towards the next measuring potential up to the anodic or cathodic potential limits. The potential was maintained for 5 min before running the next EIS in order to stabilize the interfaces. Potentiodynamic EIS, or ER-EIS [25–27], was measured at a potential scan rate of 10 mV s^{-1} using an AC perturbation of $\pm 10 \text{ mV}$. Seven different frequencies between 400 and 0.4 Hz were selected to sense the changes in the response associated with P3HT film. It is worth pointing out that new P3HT/ITO samples were employed for each anodic or cathodic measurement.

Results and discussions

P3HT is an organic semiconductor that absorbs red light, which is evidenced by the photoluminescence spectrum of a diluted P3HT solution (Fig. 1) that shows the maximum emission at about 600 nm ($\sim 2 \text{ eV}$). When the P3HT films were formed from the solution, the macromolecules were compacted into a condense material. After thermal annealing, the P3HT films became semi-crystalline according to their XRD patterns [28]. The morphology of those films exhibited a granular structure, shown in AFM images, due to the packing of macromolecules [29]. The optical band gap of the P3HT films over ITO was estimated from the absorption onset starting from higher to lower wavelength values in the UV-Vis spectra (see Fig. 1). The band gap value was determined as 1.9 eV, similar to that reported for P3HT films over ITO [30], and slightly lower than the maximum emission of molecular P3HT, as expected. This value is of interest since it has been correlated to the transport gap (energy difference between HOMO and LUMO levels), determined from electrochemical techniques [18]. The absorption spectrum of the ITO is also included in Fig. 1, showing a strong absorption in the low wavelength region ($< 350 \text{ nm}$) that coincides with the absorption of the ITO/P3HT film in the same frequency region.

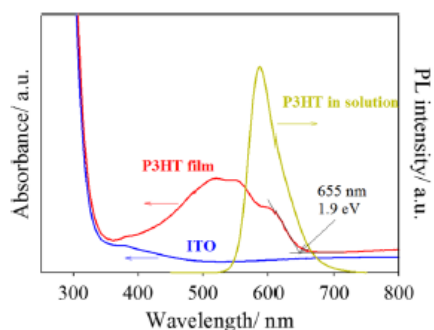


Fig. 1 UV-Vis spectra obtained for P3HT in aqueous solution, ITO, and P3HT/ITO film

CV was employed as a first approximation to estimate the HOMO and LUMO position of P3HT thin films (see Fig. 2). It is worth mentioning that new film samples were employed for each measurement (anodic or cathodic scan), since the oxidation or reduction of the film might induce changes in its electrochemical behavior. Furthermore, the HOMO and LUMO positions were measured from the current on-set of the first observed anodic and cathodic signal, respectively [23]. From Fig. 2, the HOMO position was estimated to be at 0.12 V vs Fc^+/Fc (-5.22 eV), and the LUMO position was estimated to be at -1.42 V vs Fc^+/Fc (-3.68 eV). The transport gap measured from CV is 1.54 eV, which is 0.36 eV smaller than the optical gap derived from UV-Vis absorption spectra. It should be kept in mind that discrepancies between these values are related to the different approaches of each technique; optical spectra give information about the optical excitation of an electron from the ground to the first excited state, whereas electrochemical oxidation/reduction produces real charged species, i.e., cations and anions in the polymer film [12]. Additionally, the CV behavior of ITO is also included in Fig. 2, since this material can also present redox processes and is generally disregarded [31, 32]. It is observed that ITO does not present an anodic process in the potential window here employed; however, a cathodic process was measured at more negative potentials than for the P3HT/film.

Based on the CV behavior of P3HT film samples in Fig. 2, a potential window between -2.25 V vs Fc^+/Fc in the cathodic branch and 1.0 V vs Fc^+/Fc in the anodic branch was established for EIS measurements. In this potential window, only P3HT reduction and oxidation are expected, and therefore, most of the changes in the EIS spectra during polarization can be attributed to these reactions.

The EIS characterization of P3HT film samples was performed from the OCP to the potential limits defined in the CV study (Fig. 2). For this purpose, EIS spectra were measured every 25 mV from OCP to 1.0 V vs Fc^+/Fc (anodic branch) and from OCP to -2.25 V vs Fc^+/Fc (cathodic branch). The potential was scanned at 1 mV s^{-1} between each

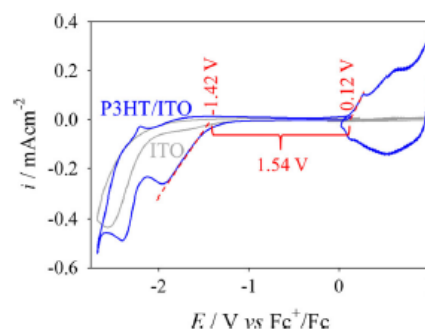


Fig. 2 Cyclic voltammetry characterization ($\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) of P3HT/ITO and ITO samples in acetonitrile $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ previously bubbled with N_2 . Anodic and cathodic scans were performed using different films

measurement, and after reaching the desired potential, it was maintained for 5 min to stabilize the interfaces. The EIS spectra thus obtained are shown in Fig. 3 for the anodic branch (Fig. 3a, b) and the cathodic branch (Fig. 3c, d) of ITO (Fig. 3a, c) and P3HT (Fig. 3b, d) films. For ITO films (Fig. 3a, c), the potential employed for the measurements induced small changes in the anodic branch (Fig. 3a), but altered substantially the Bode diagrams at potentials more negative than -1.2 V vs Fc^+/Fc (Fig. 3b), provoking the appearance of a second process at low frequencies, indicated with arrows in the figure. It is worth mentioning that a small current signal is observed for ITO at a similar potential, during the CV characterization (Fig. 2). However, a more complicated scenery is seen for the P3HT/ITO film (Fig. 3c, d), in which the time constants of the detected processes continuously changed with the potential employed for the measurement, as can be observed by the changes in frequencies at which the crests of the phase angle are formed. However, no new processes are detected in the potential window studied. It is important to mention that P3HT/ITO films do not allow the whole cathodic characterization, since at -1.5 V vs Fc^+/Fc the film cracked due to the excessive P3HT reduction process.

Nádaždy et al. [25–27] previously established that the DOS function $g(E)$ of the semiconductor at the electrochemical potential $E_{F,\text{redox}} = eU$ can be expressed in terms of charge

transfer resistance R_{ct} , measured at the applied voltage U , as in Eq. (1):

$$g(E_{F,\text{redox}} = eU) = \frac{1}{ek_{\text{ct}}[A]SR_{\text{ct}}}, \quad (1)$$

where e is the elementary charge, k_{ct} is the charge transfer rate constant, $[A]$ is the concentration of the supporting electrolyte in the interface region of the solid/liquid contact, and S is the sample area.

The electric equivalent circuits (*eec*), shown in Fig. 4, were employed to obtain the R_{ct} of P3HT/ITO or ITO films from EIS spectra in Fig. 3. In the case of ITO, two different *eec* were necessary to fit the spectra obtained in the whole potential window studied (Fig. 4a), since at -1.2 V vs Fc^+/Fc a second time constant appeared in the spectra. Here, R_{ITO} and CPE_{ITO} represent the resistance and the capacitance associated with ITO, and R_{int} and CPE_{int} represent the process detected below -1.2 V vs Fc^+/Fc . In contrast, only one *eec* was necessary to fit the experimental data obtained for P3HT/ITO films (Fig. 4b), similar to that proposed by Nádaždy et al. [26], and those used for EIS characterization of P3HT films [13, 33]. In this case, R_{P3HT} and CPE_{P3HT} represent the resistance and capacitance of P3HT films and W_{diff} is a Warburg element that represents diffusion of species in the electrolyte. The inverses of charge transfer resistance for ITO and P3HT thus obtained are plotted

Fig. 3 Bode-angle spectra obtained from EIS characterization of ITO (a, c) and P3HT (b, d) films, in acetonitrile 0.1 mol L^{-1} TBAF₆ previously bubbled with N₂. Anodic and cathodic branches were measured using different P3HT film samples

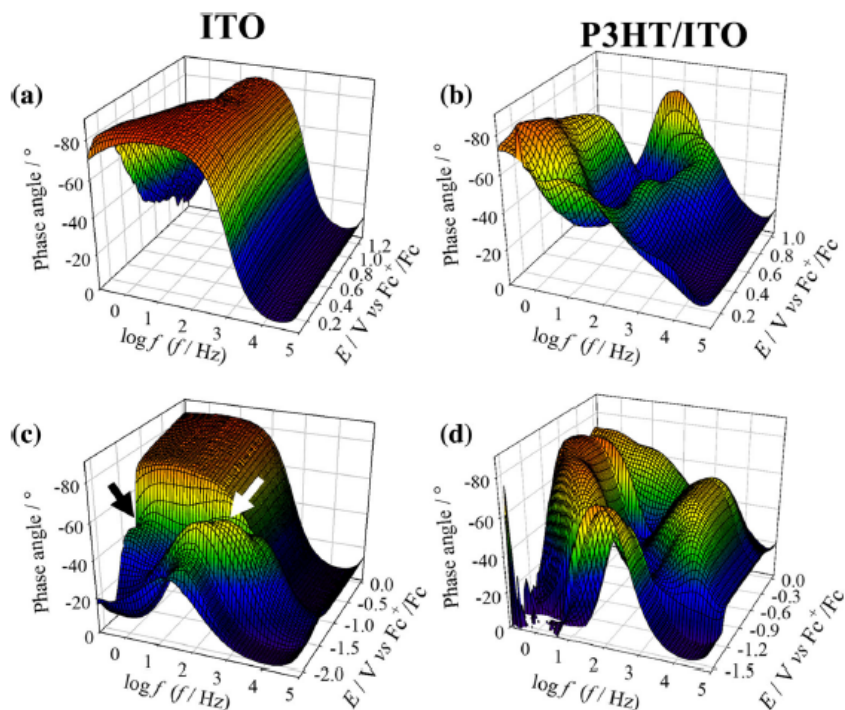
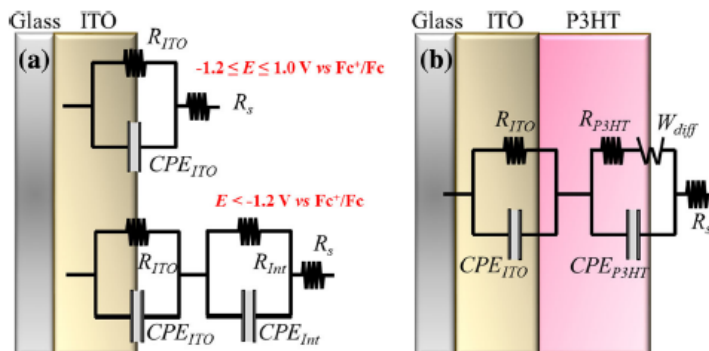


Fig. 4 Electric equivalent circuits (*ecc*) employed to fit the experimental EIS spectra measured for a ITO and b P3HT/ITO films



against the potential employed for the measurement, E , in Fig. 5, to obtain a representation of the DOS function $g(E)$, Eq. (1).

Two different representations of the R_{ct}^{-1} vs E plots have been proposed by Nádaždy et al. [25, 26] (see Fig. 5). The first, as shown in Fig. 5a, is a linear scale that allows identifying the potential in which the resistance starts to decrease exponentially with the potential employed for the measurement, due to the occurrence of the electrochemical processes. In this manner, the HOMO and LUMO positions can be estimated to be at the potential in which R_{ct}^{-1} starts to increase exponentially, in the anodic and the cathodic branches,

respectively. Thus, for P3HT/ITO, HOMO and LUMO positions are estimated to be at 0.17 V vs Fc^+/Fc (−5.27 eV) and −1.31 V vs Fc^+/Fc (−3.79 eV), respectively, with a transport gap of 1.48 eV. These values are close to those obtained from the CV characterization (Fig. 2); however, the LUMO position remains distant from the values derived from ER-EIS by Nádaždy (−2.7 eV) [26], and the transport gap, from the optical gap in Fig. 1. The R_{ct}^{-1} vs E curve for ITO is also shown in Fig. 5a, to evidence that variations in R_{ct}^{-1} vs E curves of P3HT/ITO films are not due to the reduction of ITO. Furthermore, a semi-logarithmic representation of R_{ct}^{-1} vs E curves, shown in Fig. 5b, allows obtaining information about the defect levels present in the gap of the semiconductor [25, 26]. Two defect levels can be observed around −0.37 and −1.1 V vs Fc^+/Fc . These defects can be associated with the imperfections generated during film formation under ambient conditions, which might provoke the incorporation of water or oxygen into P3HT films [34].

The R_{ct}^{-1} vs E curves for ITO and P3HT/ITO films were also obtained at fixed frequencies (400 to 0.4 Hz) in order to observe the differences from those derived by measuring the whole EIS spectra and estimating the R_{ct} employing an *ecc*. These frequencies were selected because the time constant related to P3HT is formed within this interval. Moreover, R_{ct} derived from the real impedance were obtained at different frequencies at which the time constant associated with P3HT films varies with the potential (see Fig. 3). The R_{ct}^{-1} vs E curves thus obtained are shown in Fig. 6.

ITO samples (Fig. 6a, c) only show a decrement in the R_{ct}^{-1} value when the frequency employed to the measurement was varied towards smaller values. In contrast, R_{ct}^{-1} vs E curves obtained for P3HT/ITO (Fig. 6b, d) films show that HOMO of P3HT is slightly modified by the frequency employed for the measurement, achieving higher potential values as the frequency is decreased. The LUMO position, however, seems to change towards more negative values when the frequency was changed towards smaller values (Fig. 6b). But the semi-logarithmic representation in Fig. 6d evidences that energy states between the transport gap of P3HT, located at −0.25,

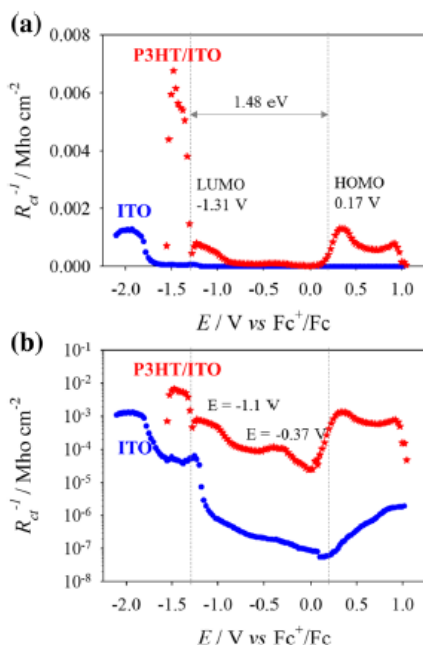
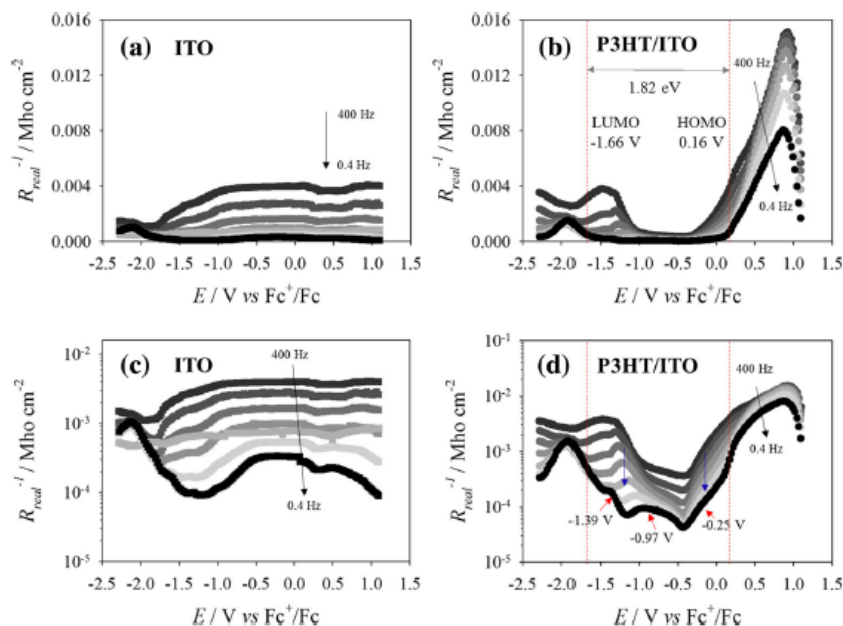


Fig. 5 R_{ct}^{-1} vs E curves obtained for ITO and P3HT/ITO films from the fitting of the experimental EIS spectra in Fig. 3, employing the *ecc* in Fig. 4: a linear and b semi-logarithmic representation

Fig. 6 Linear (a, b) and semi-logarithmic (c, d) representation of R_{ct}^{-1} vs E curves obtained at different frequencies (400 to 0.4 Hz) for a, c ITO and b, d P3HT/ITO films, in acetonitrile 0.1 mol L^{-1} TBAF₆ previously bubbled with N₂. Anodic and cathodic branches were measured using different films



−0.97, and −1.36 V vs Fc⁺/Fc, are being sensed at intermediate frequencies. If HOMO and LUMO positions are estimated from the lowest frequency measurement (400 mHz), close to that employed by Nádaždy et al. (500 mHz) [26], values of 0.16 V vs Fc⁺/Fc (−5.26 eV) and −1.66 V vs Fc⁺/Fc (−3.44 eV), respectively, are obtained, dashed lines in Fig. 6b. It is worth pointing out that when a low single frequency is employed during the measurement, all the changes detected at middle frequencies are dismissed.

The HOMO position of P3HT seems to be independent of the electrochemical technique employed for the measurement, but the LUMO one changed towards higher energy values compared to those obtained from CV and EIS. On the other hand, the transport gap obtained for the low frequency measurement is closer to the value obtained from the optical gap. Based on the results shown in Fig. 6, the variation in the LUMO values obtained with CV and EIS seems to be related to the presence of energy states located in the gap of the semiconductor. These states produced a response (current or R_{ct}^{-1} increment) related to the electron accumulation in defects below the LUMO of the semiconductor, particularly those observed at −1.39 V vs Fc⁺/Fc in Fig. 6d. However, when the measurement is performed at a fixed frequency, the rate of the detected process seems to be discriminated, elucidating the behavior of energy states at intermediary frequencies and the LUMO state at low frequencies.

The HOMO and LUMO positions, as well as the transport gap of P3HT obtained in this work, together with the values reported in the literature, are summarized in Table 1.

The major differences are related to the LUMO position, which varied by more than 0.83 eV. From the comparison of different techniques carried out in this work, it can be proposed that these variations can be related to the presence of energy states in the gap of the semiconductor, below the LUMO of P3HT, presumably originated during film formation. These states are eluded when the measurement is performed at a single low frequency, while they seem to determine the response in CV and middle frequencies in the EIS spectra. For this reason, the LUMO position estimated from ER-EIS performed at the lowest frequency, i.e., 0.4 Hz, is reported in Table 1. Actually, the work that reported the most negative potential values for the LUMO position carried out the film growth in ambient controlled conditions to ensure the lowest amount of defects in the films, whereas the measurement was performed at a low frequency (0.5 Hz) [26]. A more general DOS seems to be sketched when ER-EIS is employed at different frequencies (in the middle and low frequency range), since the presence of energy states below LUMO and above HOMO positions can be rapidly identified. These results are relevant for researchers interested in optoelectronic devices using organic semiconductors, since the identification of defect states in those materials helps to improve the thin film preparation procedures. Moreover, compared to the expensive ultra-high vacuum systems for determination of DOS in semiconductor materials, electrochemical techniques are much more accessible for researchers to tune the DOS of organic semiconductors for a particular application.

Table 1 P3HT's HOMO and LUMO energy position obtained by electrochemical techniques

HOMO eV	LUMO eV	Transport gap eV ^c	Technique	Ref.
-5.22	-3.68	1.54	CV	This work
-5.27	-3.79	1.48	EIS	This work
-5.26	-3.44	1.82	ER-EIS (0.4 Hz)	This work
-5.20	-3.53	1.67	CV	[6, 7]
-4.97	-3.60	1.37	CV	[9] ^a
-4.92	Not detected	–	CV	[10] ^b
-5.12	-2.84	2.28	CV	[12]
-5.16	-2.85	2.31	CV	[26]
-5.04	-2.70	2.34	ER-EIS (0.5 Hz)	[26]

^a LUMO value was estimated from cathodic current on-set from the cyclic voltammetry characterization of the P3HT film

^b No cathodic peaks were observed during CV characterization of the P3HT film up to -1.5 V vs SCE

^c The band gap value was determined as 1.9 eV from the optical band gap of the P3HT film over ITO

Conclusions

Three different electrochemical techniques were employed to characterize the electronic structure of a P3HT/ITO film formed under ambient conditions. All the techniques resulted in similar HOMO position as reported in the literature; however, the LUMO position showed to be dependent on the electrochemical approach employed, where similar values were achieved by CV and potentiostatic EIS, and a more negative value by using ER-EIS. It is worth mentioning that the transport gap obtained from ER-EIS at low frequencies is closer to the optical gap measured for the P3HT/ITO film, as compared to the transport gap obtained using the other techniques. The difference in the values was related to the possibility of discerning the electrochemical response of energy states and the HOMO and LUMO, oxidation and reduction process, respectively, as a function of the frequency employed for measurement, since ER-EIS was performed in a wide range of frequencies.

Acknowledgements The authors thank CONACyT-SENER-Sustentabilidad No. 245754 and PAPIIT-UNAM No. IN106416 for financial supports. Alejandro Baray-Calderón thanks CONACyT for graduate student scholarship.

References

- Cao H, He W, Mao Y, Ishikawa K, Dickerson JH, Hess WP (2014) Recent progress in degradation and stabilization of organic solar cells. *J Power Sources* 264:168–183
- Ostroverkhova O (2016) Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications. *Chem Rev* 116:13279–13412
- Deibel C, Strobel T, Dyakonov V (2010) Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells. *Adv Mater* 22:4097–4111
- Yang C, He G, Wang R, Li Y (1999) Solid-state electrochemical investigation of poly[2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]. *J Electroanal Chem* 471:32–36
- Johansson T, Mammo W, Svensson M, Andersson MR, Inganäs O (2003) Electrochemical bandgaps of substituted polythiophenes. *J Mater Chem* 13:1316–1323
- Al-Ibrahim M, Roth H-K, Schroedner M, Konkin A, Zhokhavets U, Gobsch G, Schaff P, Sensfuss S (2005) The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells. *Org Electron* 6:65–77
- Al-Ibrahim M, Roth H-K, Zhokhavets U, Gobsch G, Sensfuss S (2005) Flexible large area polymer solar cells based poly(3-hexylthiophene)/fullerene. *Sol Energy Sol Cells* 85:13–20
- Admassie S, Inganäs O, Mammo W, Perzon E, Andersson MR (2006) Electrochemical and optical studies of the band gaps of alternating polyfluorene copolymers. *Synth Met* 156:614–623
- Ho C-C, Liu Y-C, Lin S-H, Su W-F (2012) Synthesis, morphology, and optical and electrochemical properties of poly(3-hexylthiophene)-b-poly(3-thiophene hexylacetate). *Macromolecules* 45:813–820
- Hu X-L, Zuo L-J, Nan Y-X, Helgesen M, Hagemann O, Bundgaard E, Shi M-M, Krebs FC, Chen H-Z (2012) Fine tuning the HOMO energy levels of polythieno[3,4-b]thiophene derivatives by incorporation of thiophene-3,4-dicarboxylate moiety for photovoltaic applications. *Synth Met* 162:2005–2009
- Ottone C, Berrouard P, Louam G, Beaupré S, Gendron D, Zagorska M, Rannou P, Najari A, Sadki S, Leclerc M, Pron A (2012) Donor-acceptor alternating copolymers containing thienopyrroledione electron accepting units: preparation, redox behavior, and application to photovoltaic cells. *Polym Chem* 3:2355–2365
- Tremel K, Ludwigs S (2014) Morphology of P3HT in thin films in relation to optical and electrical properties. *Adv Polym Sci* 265:39–82
- Yang C, Tang A, Teng F, Jiang K (2015) Determination of HOMO levels of organic dyes in solid-state electrochemistry. *J Solid State Electrochem* 19:883–890
- Zhao H, Liao J, Peng M, Wang Y, Zhou W, Li B, Shen S, Xie Z (2015) Synthesis of fluorene-based di-BODIPY dyes containing different aromatic linkers and their properties. *Tetrahedron Lett* 56:7145–7149
- Josefík F, Mikýšek T, Svobodová M, Šimůnek P, Kvapilová H, Ludvík J (2014) New triazaborine chromophores: their synthesis via oxazaborines and electrochemical and DFT study of their fundamental properties. *Organometallics* 33:4931–4939
- Rillema DP, Stayanov SR, Cruz AJ, Nguyen H, Moore C, Huang W, Siam K, Jehan A, KomReddy V (2015) HOMO-LUMO energy

- gap control in platinum(II) biphenyl complexes containing 2,2'-bipyridine ligands. *Dalton Trans* 44:17075–17090
17. Mikysek T, Kvapilova H, Josefik F, Ludvik J (2016) Electrochemical and theoretical study of a new series of bicyclic oxazaborines. *Anal Lett* 49:178–187
 18. D'Andrade BW, Datta S, Forrest SR, Djurovich P, Polikarpov E, Thompson ME (2005) Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductor. *Org Electron* 6:11–20
 19. Djurovich PI, Mayo EI, Forrest SR, Thompson ME (2009) Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. *Organ Electron* 10:515–520
 20. Gua Z-L, Kim JB, Wang H, Jaye C, Fischer DA, Loo Y-L, Kahn A (2010) Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[66]-C61 butyric acid methyl ester blend. *Org Electron* 11:1779–1785
 21. Ratcliff EL, Meyer J, Sterier KX, Armstrong NR, Olson D, Kahn A (2012) Energy level alignment in PCDTBT:PC₇₀BM solar cells: solution processed NiO_x for improved hole collection and efficiency. *Org Electron* 13:744–749
 22. Whitcher TJ, Talik NA, Woon K, Chanlek N, Nakajima H, Saisopa T, Songsiririthigul P (2014) Determination of energy levels at the interface between O₂ plasma treated ITO/P3HT:PCBM and PEDOT:PSS/P3HT:PCBM using angular-resolved x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy. *J Phys D Appl Phys* 47:055109
 23. Cardona CM, Li W, Kaifer AE, Stockdale D, Bazan GC (2011) Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell application. *Adv Mater* 23:2367–2371
 24. Toušek J, Toušková J, Ludvík J, Liška A, Remeš Z, Kylaň O, Kousal J, Chomutová R, Heckler IM, Bundgaard E, Krebs FC (2016) Comparison of the electron work function, hole concentration and exciton diffusion length for P3HT and PT prepared by thermal or acid cleavage. *Solid State Electron* 116:111–118
 25. Nádaždy V, Schauer F, Gmucová K (2014) Energy resolved electrochemical impedance spectroscopy for electronic structure mapping in organic semiconductors. *Appl Phys Lett* 105:142109
 26. Gmucová K, Nádaždy V, Schauer F, Kaise M, Majková E (2015) Electrochemical spectroscopic methods for the fine band gap electronic structure mapping in organic semiconductors. *J Phys Chem C* 119:15926–15934
 27. Schauer F, Tkáčová M, Nádaždy V, Gmucová K, Ožvoldová M, Tjáč L, Chlpík J (2016) Electronic structure of UV degradation defects in polysilanes studied by energy resolved-electrochemical impedance spectroscopy. *Polym Degrad Stab* 126:204–208
 28. Cortina-Marrero HJ, Martínez-Alonso C, Hechavarría-Difur L, Hu H (2013) Photovoltaic performance improvement in planar P3HT/CdS solar cells induced by structural, optical and electrical property modification in thermal annealed P3HT thin films. *Eur Phys J Appl Phys* 63:10201 (7 pages)
 29. Nicho ME, Hernandez F, Hu H, Medrano G, Guizado M, Guerrero JA (2009) Physicochemical and morphological properties of spin-coated poly(3-alkylthiophene) thin films. *Sol Energy Mater & Sol Cells* 93:37–40
 30. Alvarado-Tenorio G, Cortina-Marrero HJ, Nicho ME, Márquez-Aguilar PA, Hu H (2016) Improvement of photovoltaic performance of inverted hybrid solar cells by adding single-wall carbon nanotubes in poly(3-hexylthiophene). *Mater Sci Semicon Proces* 56:37–42
 31. Armstrong NR, Lin AWC, Fujihira M, Kuwana T (1976) Electrochemical and surface characteristics of tin oxide and indium oxide electrodes. *Anal Chem* 48:741–750
 32. Brumbach M, Veneman PA, Marrikar FS, Schulmeyer T, Simmonds A, Xia W, Lee P, Armstrong NR (2007) Surface composition and electrical and electrochemical properties of freshly deposited and acid-etched indium tin oxide electrodes. *Lang Des* 23:11089–11099
 33. Gasiorowski J, Mardare AI, Sariciftci NS, Hassel AW (2013) Electrochemical characterization of sub-micro-gram amounts of organic semiconductors using scanning droplet cell microscopy. *J Electroanal Chem* 691:77–82
 34. Arenas MC, Mendoza N, Cortina H, Nicho ME, Hu H (2010) Influence of poly(3-octylthiophene) (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 94:29–33



Full Length Article

Cationic and anionic modification of CdS thin films by surface chemical treatment

Alejandro Baray-Calderón^{a,*}, Próspero Acevedo-Peña^b, Omar A. Castelo-González^a, Claudia Martínez-Alonso^a, Mérida Sotelo-Lerma^c, M.C. Arenas-Arocena^d, Hailin Hu^{a,*}^a Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos 62580, Mexico^b CONACYT-Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, IPN, Cd. de México, Mexico^c Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Calle Rosales y Blvd. Luis Encinas S/N, Col. Centro, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico^d Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad León, UNAM, León, Guanajuato 37684, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

CdS thin films
Surface modification
Ion exchange process
Solid-gas sulfurization

ABSTRACT

Structural and physical properties of thin solid films can be modified by surface treatment. In this work, chemical bath deposited CdS thin films were treated both by a mercury chloride solution and by a saturated H₂S gas. The effect of these treatments on electrical properties is clearly observed. Hg²⁺ doped CdS films show the highest dark and photo-conductivities, whereas the sulfurized CdS films become photo-insensitive. In Hg²⁺ doped CdS samples, new crystalline Hg₃S₂Cl₂ and Hg₂(ClO₄)₂·4H₂O phases are found, and particle size reduction is observed at the surface. Both optical and electrochemical Mott-Schottky (M-S) analysis suggest an intraband level in the electronic structure of Hg²⁺ modified CdS. Sulfurized CdS films, on the other hand, keep unchanged their crystalline and morphological structure, as well as optical properties. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and M-S analysis indicate an increase of sulfur concentration at the surface of sulfurized CdS thin films, leading to a more stoichiometric CdS compound, which used to have lower conductivity. It demonstrates that ion exchange process or cationic substitution is effective for structural and physical property modification, whereas a gaseous saturation method or anionic modification results in a notable surface energy alteration in thin solid CdS films.

1. Introduction

Cadmium sulfide (CdS) is a well-studied semiconductor material with a great importance in optoelectronic, photovoltaic and piezoelectronic device development over the past three decades [1–3]. In particular, CdS thin films have been widely applied in the solar cell research field as electron transport material (ETM) in semiconductor polymer hybrid solar cells [4] and in efficient planar perovskite solar cells [5]. They have a wide band gap of 2.42 eV [6], n-type conductivity [5], photoconductivity ratio of up to seven orders of magnitude [7] and high optical transparency [2].

CdS thin films can be deposited by using different deposition methods, such as vacuum deposition [8], spray pyrolysis [9], sputtering [5], sol-gel [10] and chemical bath deposition (CBD) [11]. This last one has been the most controllable, practice and cheap process to produce uniform, highly photoconductive and stoichiometric thin solid films [12]. To further enhance CBD CdS thin films' electrical, optical,

structural and morphological characteristics, a variety of metal ions such as Ag [13], Ga [14], B [15], Al [16], Ni [17], Cu [18] and Hg [19] have been introduced as doping elements into the as-prepared CdS films. For example, Premarani et al. [17] report that the optical transmission of the CdS films is enhanced with the addition of Ni dopant and, at the same time, the band gap value is decreased from 2.62 to 2.28 eV due to the crystallite size variation. Also, the electrical conductivity of CBD CdS films shows an important increase when they are doped with Hg ions [19], which benefits the photovoltaic performance of hybrid solar cells [4], although there was no deep analysis about the structural and physical properties of Hg-doped CdS thin films. On the other hand, anionic modification or sulfur treatment of CdS thin films is little explored. Recently a sulfurization process has been reported to form CdS compound from a gas-solid reaction between a solution generated H₂S vapor and CdCl₂ molecules embedded in a polyvinyl pyrrolidone (PVP) membrane [20]. If the H₂S vapor is applied to CdS thin films, the Cd:S ratio as well as the surface chemistry and/or physical properties of the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: abaray@ier.unam.mx (A. Baray-Calderón), hzh@ier.unam.mx (H. Hu).<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.201>

Received 24 September 2018; Received in revised form 7 December 2018; Accepted 21 December 2018

Available online 23 December 2018

0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

films could be modified by capturing free S^{2-} ions on the surface of the films.

In this work, we demonstrate that both cationic (Hg^{2+} doping) and anionic (S^{2-} doping) surface modifications of CdS thin films can be achieved by solid-liquid and solid-gas reaction, respectively. The effect of such modifications is clearly reflected in the optical, electrical, structural and morphological properties of modified CdS films and correlated with the chemical and electronic structure changes in the same films. The flat-band values of as-prepared and modified CdS films, obtained by the Mott-Schottky method, are consequence of modification in surface chemistry. Low temperature and simple chemical methods are very effective ways to modify surface properties of thin solid films.

2. Experimental

2.1. CdS thin film deposition and surface modification

CdS thin films were prepared by chemical bath deposition method from a 100 ml solution mixture prepared by sequential addition of the following [19]: 25 ml of 0.1 M cadmium nitrate, 15 ml of 1 M sodium nitrate, 2 ml of 28–30% NH_4OH (aq.), 5 ml of 1 M thiourea and 53 ml of distilled water. All the solutions were prepared in distilled water. The prepared solution, contained in a closed 100 ml beaker, was heated to 80 °C and three clean Corning glass substrates were immersed in. After 1 h of deposition, as prepared cadmium sulfide (CdS-as prep) thin films were obtained with a thickness of about 120 nm.

Cationic modification of CdS films, called CdS:Hg, was achieved by ion exchange reaction with $HgCl_2$. As prepared CdS thin films were first immersed in 0.01 M $HgCl_2$ aqueous solution for 15 min. After then, they were annealed in air at 200 °C for 15 min [19]. For comparison purpose, as prepared CdS thin film samples without ion exchange were also annealed in air at 200 °C for 15 min to see the effect of thermal treatment on electrical conductivity of CdS. They were called as CdS-TT samples.

Anionic modification of CdS films was made by a solid-gas reaction in a closed hermetic system of two interconnected reactors, similar to the sulfurization process reported in [20]. At the beginning, the two reactors were isolated by a stop. In the reactor 1 as prepared CdS film samples were placed on a hot plate at 200 °C. In the reactor 2 there were 6 ml of 4.5 M HCl solution at room temperature under magnetic stirring. 6 ml of 1.13 M Na_2S were injected into the reactor 2 at a ratio of 1 ml/min. The chemical reaction between HCl and Na_2S produced a H_2S gas (S^{2-} sulfide ion source) in the reactor 2, which lasted for about 15 min. After that, the stop between the two reactors was opened, and the CdS films were exposed to the H_2S atmosphere for 180 min to obtain CdS-sulf samples. To neutralize the possible remained HCl, 6 ml of 5 M NaOH solution was injected into the reactor 2 and thus finalized the solid-gas reaction.

2.2. CdS thin film characterizations

Transmittance (T) and reflectance (R) spectra of CdS thin films were obtained by using a UV-Vis-NIR spectrophotometer Shimadzu UV-3600 at wavelength range of 300–1000 nm. From these spectra and using the modified Lambert-Beer law for reflective semitransparent semiconductor thin films, the absorption coefficient (α) of CdS films with thickness d can be obtained as following [21]:

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

The thickness of these films was measured by an Ambios XP 200 Profilometer using the following parameters: range 10 μm , stylus force 5 mg, length 1 mm and scan rate 0.05 mm/s. For electrical conductivity measurements, a pair of silver paint of 5 mm length and separation was

collocated on the surface of the films. The applied bias was 5 V for all the measurements and illuminated with a 100 W Philips halogen lamp to 17 cm distance. To determine the structural properties of the films, X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained in an X-ray diffractometer (Rigaku DMAX-2200) with Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) radiation at low detection angle (0.5°). Also, Raman spectra were obtained by using a Horiba iHR550 spectrophotometer with a laser of 515 nm of wavelength and a 60x target microscopy. Surface morphological studies were carried out by scanning electron microscope (SEM, JEOL model JSM-7800F). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements were performed on this same equipment with a measured area of about $12 \mu m^2$. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was made using a PHOIBOS WAL electron energy analyzer and a monochromatic Al K α 1 (1486.7 eV) light source provided by SPECS. To eliminate charge phenomena, the obtained spectra were corrected from C 1S (284.6 eV) signal. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) tests were performed in a conventional three-electrode cell. The working electrodes were CdS films deposited on indium tin oxide (ITO) coated glass substrates. An Ag/AgCl (0.1 M TBACl) electrode was used as reference with measured potential value of 0.845 V vs. Fc^+/Fc scale. The potential recorded with respect to the Fc^+/Fc redox couple was recalculated to the local vacuum level assuming the Fc^+/Fc energy vs vacuum value of -5.1 eV [22]. A graphite bar was used as a counter electrode. The 0.1 M electrolyte was prepared using tetraethylammonium hexafluorophosphate and acetonitrile, and the solution was bubbled with N_2 for 10 min before each test. The EIS measurements were performed at open circuit potential (E_{OCP}) in a frequency interval from 100 kHz to 1 Hz. The flat band level of a CdS film (V_{fb}) is derived from the analysis of Mott-Shottky (M-S) plots:

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_0 A^2 e N_D} \right) \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right), \quad (2)$$

which were obtained from the measurements of space charge capacitance (C) of the CdS film after imposing the potential E_{OCP} to stabilize the interfaces [23]. Here ϵ is the dielectric constant of semiconductor material in study, ϵ_0 the vacuum permittivity, A the measured area, N_D the density of donor, e the electron charge, V the applied potential, k_B the Boltzmann constant and T the absolute temperature. Three bias frequencies were selected: 1.2, 2.1 and 3 kHz, in the interval at which the capacitive effect at the semiconductor-ITO interface was observed in Bode diagram for the as-prepared CdS sample. The characterization was performed in a potential range in which only capacitive currents appear. To find this potential window, a voltammetric study was conducted (data not shown) and the range selected was $-0.8 \leq E \leq 0.5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (0.1 M TBACl) electrode, in which faradic reaction does not appear on the films.

3. Results and discussion

3.1. Electrical, crystalline, morphological and optical properties of CdS films

Electrical conductivity of four types of CdS films (Fig. 1) was measured for 10 s in dark, 10 s under illumination, and 10 s in dark again. The photosensitivity is defined as the ratio of photo-conductivity to dark conductivity in the same sample. Fig. 1 shows that the highest dark and photo-conductivity is observed in CdS:Hg sample, being 10^5 higher than the as-prepared CdS, as reported previously [19]. Thermally annealed CdS has the second highest dark and photo-conductivity. The third one is the as-prepared CdS, and the sulfurized CdS, the lowest. After the comparison between CdS:Hg and CdS-TT samples, we can say that the large enhancement of electrical conductivity in CdS:Hg sample is not coming mainly from the thermal annealing. Therefore, most of the remained analysis will not include CdS-TT sample for simplicity.

The very high photosensitivity of chemically deposited CdS thin

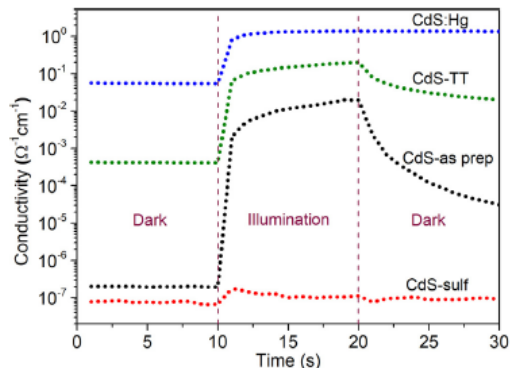


Fig. 1. Electrical conductivity as a function of test time in dark (first 10s), under illumination (from 10 to 20 s) and in dark again (from 20 to 30 s) for four types of CdS thin films: as prepared (CdS-as prep), doped with Hg^{2+} (CdS:Hg), thermally annealed (CdS-TT), and sulfurized (CdS-sulf).

films is a well-known phenomenon, and the increase of dark conductivity by ion exchange or thermal annealing is always accompanied by the loss of photosensitivity due to the enlarged impurity state density. For our surprise, sulfurization process not only did not improve the conductivity but also annihilated the photosensitivity of the as prepared CdS film. Surface chemistry of CdS-sulf sample should be suffered after such process.

Fig. 2 shows the XRD patterns of the four types of CdS films. The diffraction patterns in all cases exhibit the reflection peaks of hexagonal CdS greenockite phase, according to PDF No. 41-1049, with preferential crystal growth at (100) and (110) planes, peak positions located around $2\theta = 24.80^\circ$ and 43.68° , respectively. Also, XRD peaks with less intensity corresponding to (002), (101), (112), (201) and (004) planes of this same structure are observed at $2\theta = 26.50^\circ$, 28.18° , 51.82° , 52.79° and 54.58° , respectively. As expected, thermal annealing at 200°C did not originate any additional crystalline phase in CdS. However, with the previous immersion in HgCl_2 solution and then annealing under the same conditions, the CdS:Hg sample does exhibit additional peaks that correspond to mercury chlorate hydrate ($\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and lavrentievite ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$). Moreover, thermal annealing in a closed oven at 200°C for 15 min in air reduces slightly the relative intensities of the preferential crystalline planes (100) and (110) in both CdS-TT and CdS:Hg samples. This suggests that surface containment of CdS films should be slightly reduced after thermal

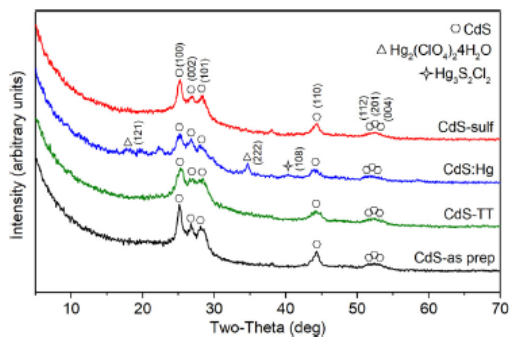


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CdS-as prep, CdS:Hg and CdS-sulf. Diffraction-peaks position of greenockite CdS phase (hexagon, PDF 41-1049), mercury chlorate hydrate (triangle, PDF 19-0803) and lavrentievite (star, PDF 41-0606).

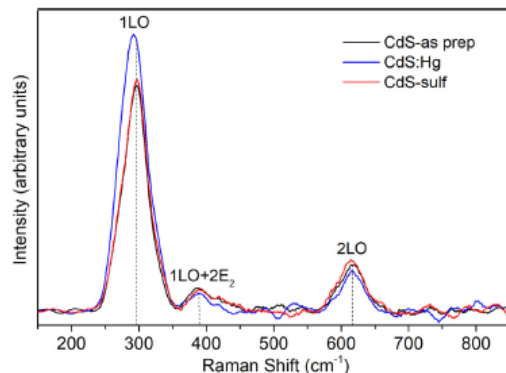


Fig. 3. Raman spectra of CdS-as prep, CdS:Hg and CdS-sulf films. The 1LO, 2LO and $1\text{LO} + 2\text{E}_2$ values for CdS sample are located as 297 , 390 and 615 cm^{-1} respectively.

annealing, which could, at the same time, help to a partial release of sulfur element and increase the charge carrier concentration in the samples, as observed in their electrical conductivity (Fig. 1).

In the case of sulfurized CdS (red curve in Fig. 2), the XRD pattern is very similar to that of as prepared one; no new phase has been found neither changes in relative intensities of the peaks. Actually, we repeated the XRD measurement on the same sample with a lower detection angle (0.3°) and the same pattern was observed. It seems that the modification by sulfurization should be occurred at very surface of the CdS-sulf samples.

The Raman spectra of the CdS-as prep, CdS:Hg and CdS-sulf samples are shown in Fig. 3. Previous reports locate the 1LO phonon shift at about 305 cm^{-1} of chemically deposited CdS thin films with hexagonal structure [24], at 300 cm^{-1} of pulsed laser deposited and at 297 cm^{-1} of thermal evaporation CdS thin films [25]. The value of 1LO phonon shift measured in this study for as-prepared and sulfurized CdS films are around 297 cm^{-1} , similar to those reported in literature. Meanwhile, CdS:Hg film shows 1LO phonon shift value at 292 cm^{-1} , a displacement of 5 cm^{-1} with respect to the other two samples. The 2LO phonon shift is at 615 cm^{-1} in all the three cases. A third little Raman peak located at about 390 cm^{-1} in three cases corresponds to a multi-phonon scattering. This band is also referred as a vibrational mode $1\text{LO} + 2\text{E}_2$ [26] and reported at 394 cm^{-1} [27]. Here E_2 branch could be detected at low frequency Raman experiments, or deduced numerically from the half of the difference between the $1\text{LO} + 2\text{E}_2$ and 1LO band values, $[(1\text{LO} + 2\text{E}_2) - 1\text{LO}]/2$. Here we found that $\text{E}_2 = (390 - 297)/2 = 46.5\text{ cm}^{-1}$ for as-prepared CdS and CdS-sulf samples.

On the other hand, Kumar et al. report that the increase of CdS particle sizes is related to the decrease of the 1LO peak intensity and the increase of the 2LO peak intensity [26]. Since our HgCl_2 doped CdS film shows an increment in 1LO together with a decrement in 2LO intensity peaks, it suggests that there should be a reduction of particle sizes in that sample, which can be demonstrated in SEM images (Fig. 4).

The morphologic study of the as-prepared CdS sample (Fig. 4a) reveals the existence of a continuous, crack free and very compact surface formed by homogeneous “leaflets”. The average dimensions of the leaflets are about $98.22 \times 30.44\text{ nm}$ long and wide, respectively, although there are larger particles of $217 \pm 52\text{ nm}$ in diameter at the surface that could be formed by precipitation during CBD reaction. On the other hand, the HgCl_2 doping process modifies notably the morphology of CdS (Fig. 4b): it changes from compact “leaflets” to compact monodisperse nanocrystals of 64.77 nm of average diameter and more defined borders. The particle size reduction is corroborated with the Raman results. Larger clusters are observed at the surface, with smaller sizes (less than 200 nm) and integrated to rock morphology of the film.

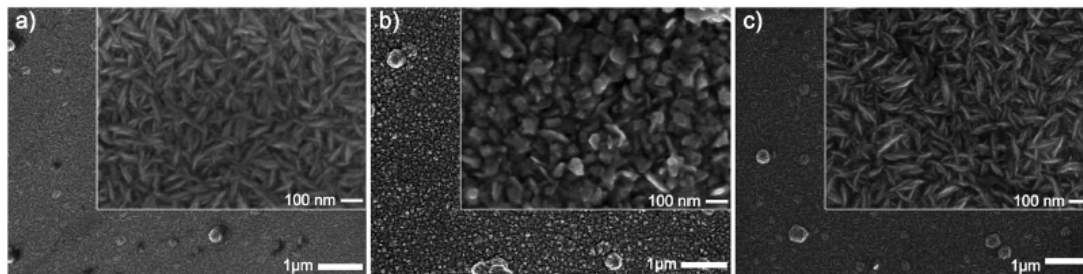


Fig. 4. SEM micrographs of (a) CdS-as prep, (b) CdS:Hg and (c) CdS-sulf samples.

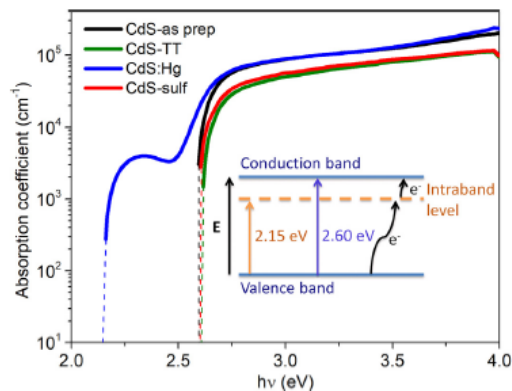


Fig. 5. Optical absorption coefficient spectra of CdS films. Inset: electronic energy levels of CdS thin films. An intraband energy level is proposed in CdS:Hg sample.

In the case of sulfurized CdS sample (Fig. 4c), the morphology did not show any modification in comparison with the as-prepared one.

In spite of large difference in electrical conductivity, optical properties of CdS-as prep, CdS-TT (not showed) and CdS-sulf samples are similar. Taking into account the transmittance (T) and reflectance (R) spectra of CdS films and Eq. (1), the optical absorption coefficient (α) spectra of CdS samples are obtained and showed in Fig. 5 as semi-logarithmical curves of α vs. photon energy ($h\nu$). The extrapolation of each α curve towards zero can be considered as the optical band gap (E_g) of each CdS film sample. It is observed that the E_g value for CdS-as prep and CdS-sulf is about 2.6 eV, very close to report values [2,4,10,21]. However, the α plot of the CdS:Hg film shows a double fall: one close to the 2.6 eV as the rest of the CdS samples, and the other at a lower energy around 2.15 eV.

By gathering electrical, structural and optical properties, we propose that there is a new energy level inside the band-gap of CdS:Hg film measured as 2.15 eV from its valence band (see inset in Fig. 5). This new intraband energy level should be related to the impurity phases observed in its XRD pattern (Fig. 2) and could have two functions: (1) it permits the absorption of photons with energy between 2.15 and 2.6 eV and, as a result, widens the absorption spectrum and increases the photoconductivity; (2) it retains the electrons from conduction band after having turn-off the light, slowing down the electrical conductivity decay (Fig. 1). For CdS-sulf sample, however, elemental and surface analysis is necessary to correlate its low electrical conductivity to the possible incorporation of sulfur at the surface of CdS and the formation of a more stoichiometric CdS compound.

Table 1

EDS atomic percentages of S, Cd and Hg elements in CdS-as prep, CdS:Hg and CdS-sulf samples, measured at two different voltages: 25 V and 5 V.

Sample	S (atomic %)	Cd (atomic %)	Hg (atomic %)
25 V			
CdS	47.01	52.99	–
CdS:Hg	44.11	46.23	9.66
5 V			
CdS	38.78	61.22	–
CdS-sulf	39.52	60.48	–

3.2. Elemental and chemical analysis by EDS and XPS on CdS films

Qualitative element compositions of CdS samples are obtained by using two different voltages in EDS experiments (Table 1). The applied voltage determines the element detection depth from the surface of the sample. Therefore, a higher voltage measurement gives an average element composition of a thicker layer, that is, a more “volumetric” composition, than a lower one. For example, by using 5 V the as-prepared CdS thin film sample shows a much higher concentration of Cd than that of S, giving an atomic ratio of Cd/S = 1.57. With a much higher voltage of 25 V, however, the atomic ratio of Cd/S reaches to a more stoichiometric value (1.12). Since the HgCl₂ doping is a volumetric process, we chose 25 V as the applied voltage, and the results show 10% of Hg ions in the CdS:Hg sample. For CdS-sulf sample, on the other hand, a more superficial EDS analysis was made with 5 V. The results show a slightly increase of S (0.74%) in CdS-sulf sample over the as-prepared one, as expected. Since the penetration depth of electron beam could be about micrometers, the element composition from EDS measurement may still be very volumetric and not describe the surface chemical composition of CdS-sulf sample.

Fortunately, a superficial quantitative analysis with a depth of about 10 nm can be taken out in an XPS analysis, which identifies the oxidation states of each element. In the survey spectra (Fig. 6a), the three CdS films show the signals of Cd (~405 eV), S (~160 eV), C (~284 eV), O (~531 eV) and Cl (~198 eV). The presence of the last three elements could be originated from the impurity traces at the surface of CdS products or from air [28]. The Hg signal (~101 eV) is found only in CdS:Hg sample and corresponds to HgS compound [29]. In high resolution spectra, the as-prepared CdS shows S 2p_{3/2} (Fig. 6b) and Cd 3d_{5/2} (Fig. 6c) signals at 160.9 and 405.3 eV, respectively, corresponding to CdS compound [30–32]. The CdS-sulf sample gives slightly different spectra that need a careful analysis.

The atomic fraction (or concentration) of sulfur at the surface of a CdS film, C_s , can be calculated by using the atomic sensitivity factor (A) and signal intensity (I) of each element: $C_s = (I_s/A_s)/[(I_s/A_s) + (I_{Cd}/A_{Cd})]$. The values of atomic sensitivity factors for sulfur (A_s) and cadmium (A_{Cd}) were taken from empirical data reported by Wagner et al. [32], and the corresponding signal intensities, from Fig. 6b and c. The results of C_s are shown in Table 2 and are qualitatively consistent with

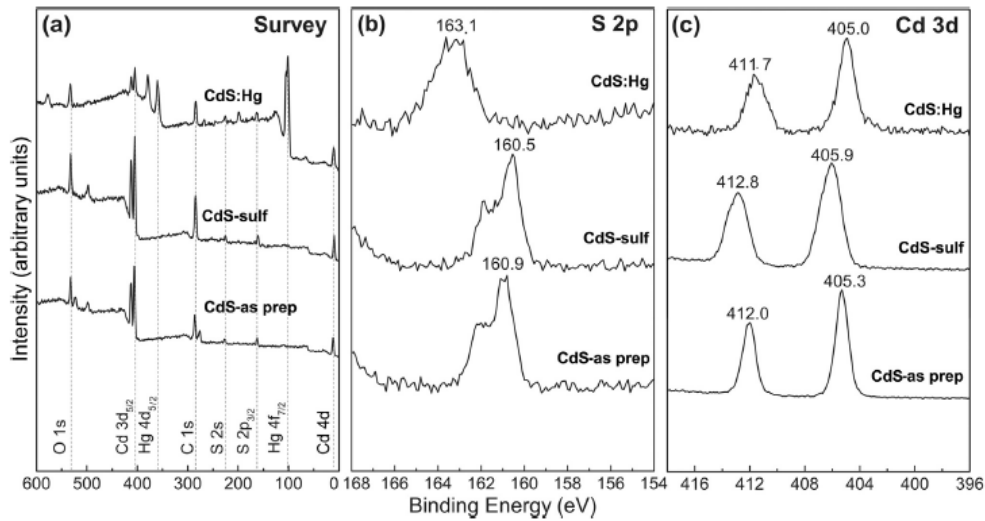


Fig. 6. (a) XPS survey spectra and high resolution spectra in (b) S and (c) Cd regions of as-prepared, sulfurized and Hg doped CdS samples.

the EDS ones (Table 1). Both EDS and XPS results indicate that the atomic fractions of Cd are larger than those of S. However, XPS shows an increase of 1.73 times in S/Cd ratio after sulfurization: from S/Cd = 0.49 in the as prepared CdS to S/Cd = 0.85 in the sulfurized one. In addition, a slight displacement of the Cd 3d_{5/2} signal to higher energy (405.9 eV) (Fig. 6c) also suggests the formation of a more stoichiometric CdS at the surface of sulfurized CdS, consistent to a lower electrical conductivity material (Fig. 1). At last, the formation of elemental sulfur (163.9 eV) is discarded at the surface of CdS-sulf sample.

In the case of CdS:Hg sample, the Cd 3d_{5/2} signal is slightly shifted to lower energy (405.0 eV, Fig. 6c), whereas S 2p_{3/2} signal to higher energy (163.1 eV, Fig. 6b). Since Hg 4f_{7/2} signal is located at 101.5 eV, it indicates that HgS compound is formed at the surface of the sample after HgCl₂ doping process [33]. The ion exchange is possible in this case because of the electronegativity difference between Hg and Cd. In Pauling scale, the electronegativity of Hg is 2.0 and that of Cd, 1.69, therefore, Hg has larger capacity to attract electrons than Cd. Furthermore, the much stronger intensity of Hg signal (Fig. 6a) indicates a higher concentration of Hg than Cd at the surface of CdS:Hg sample even considering the atomic sensitivity factor of both elements (5.79 for Hg and 3.44 for Cd). Finally, the results of EDS (Table 1), XRD (Fig. 2) and electrical conductivity (Fig. 1) strongly support that the substitution of Cd by Hg occurs not only at the surface but also in the bulk of CdS samples.

3.3. Energy levels in CdS films

The Mott-Schottky (M–S) plots of three types of CdS films are presented in Fig. 7, and a fit to a straight line was carried out in the region where C^{-2} values fall down. In all cases, positive slopes are obtained, an indicative of n-type semiconductor [23]. However, the intercepts of those straight lines on the voltage axis give quite different values (V_{fb} in

Table 2): 3.6 eV for CdS-as prep, 4.2 eV for CdS:Hg, and 2.7 eV for CdS-sulf samples. Also, from the values of the slopes the densities of donor carriers (N_D) are calculated by taking a dielectric constant of 3.0 for the three CdS thin films [34] (Table 2): CdS:Hg sample has the highest N_D value of $2.08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, two orders of magnitude larger than that of the CdS-as prep sample, and one order of magnitude larger than the CdS-sulf one. This increment in the number of energetic states below the CdS conduction band is due to Hg incorporation in the material during the chemical treatment, and is the responsible of the enhanced conductivity in the dark of the CdS:Hg material observed in Fig. 1. Furthermore, the detriment in the particle size (see Fig. 4) might have also contributed to the increment of the density of donor carries, due to the increment of grain boundaries in the film.

In literature, Mulliken's electronegativity (EN) concept for elements can be extended to deduce the EN or Fermi level of intrinsic inorganic semiconductors [35,36]. By taking the electron affinity (EA) of cadmium and sulfur as: EA(Cd) = -0.725 eV, EA(S) = 2.077 eV, respectively [37], and the first ionization potential (IP) of these two elements as: IP(Cd) = 8.9939 eV, IP(S) = 10.36 eV [38], respectively, we found that the EN level of an intrinsic CdS should be at about 5.07 eV. If we take 2.41 eV as its band gap, the lowest energy level in conduction band (E_C) of an intrinsic CdS should be at about 3.86 eV, and the highest energy level in valence band (E_V) of the same material, at 6.28 eV. On the other hand, the Fermi level of an n-type CdS is reported as of 4.7 eV and E_C , 3.6 eV, measured by physical methods [39]. With a band gap of 2.41 eV, the level of E_V (or IP) in that case should be at 6.01 eV. It is concluded that the Mulliken method gives approximated E_C and E_V levels for n-type CdS.

The smaller M–S V_{fb} value, 3.6 eV, of our as prepared CBD CdS films may be explained by two reasons: (1) the discrepancy between the ultra-high vacuum physical method and the solid/liquid electrochemical one for Fermi level or flat-band measurement; (2) heavily

Table 2
Binding energy and atomic percentages of S and Cd by XPS; energy levels and carrier (donor) concentration (N_D) in CdS films.

Sample	S 2p _{3/2} (eV)	Cd 3d _{5/2} (eV)	S (atomic %, XPS)	Cd (atomic %, XPS)	V_{fb} (eV)	Band gap (eV)	E_V (eV)	N_D (cm^{-3})
CdS	160.9	405.3	0.33	0.67	-3.6	2.6	-6.2	2.44×10^{18}
CdS:Hg	163.1	405.0	0.40	0.60	-4.2	2.1	-6.3	2.08×10^{20}
CdS-sulf	160.5	405.9	0.46	0.54	-2.7	2.6		2.67×10^{19}

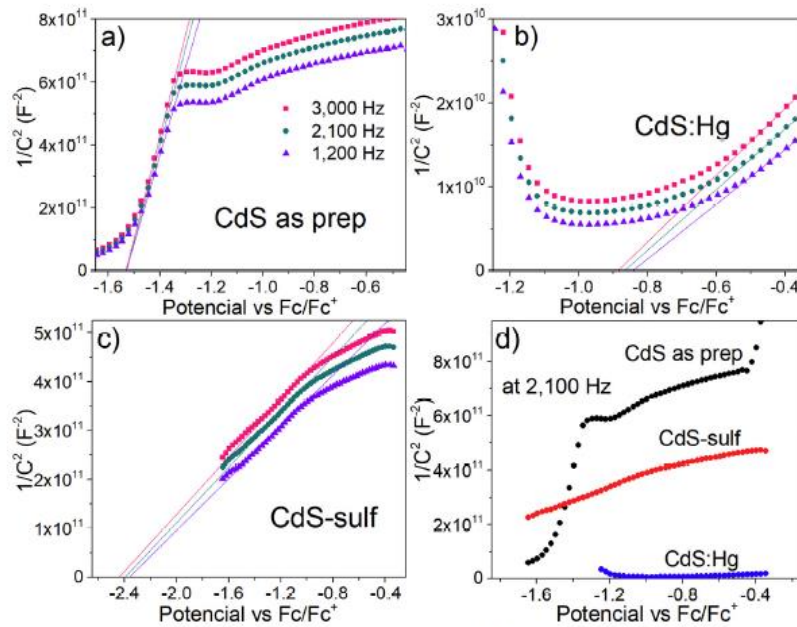


Fig. 7. Capacitance C^{-2} (F^2) vs potential E (V) curves obtained at three frequencies for (a) CdS, (b) CdS:Hg, (c) CdS-sulf. (d) Comparison of the C^{-2} vs E curves at 2100 Hz.

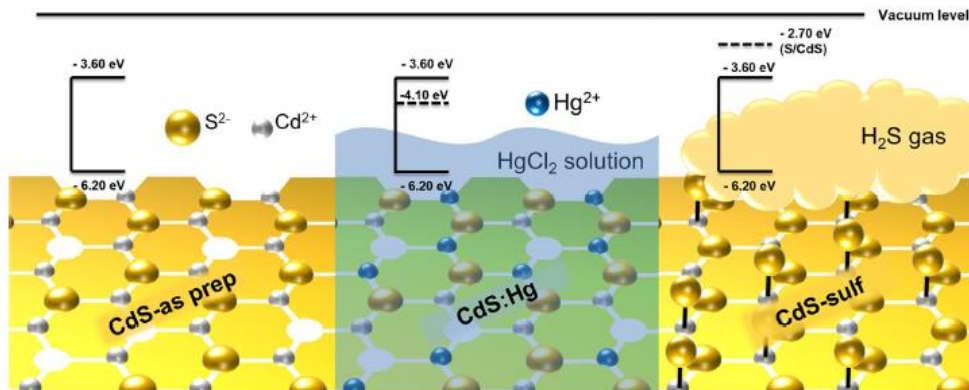


Fig. 8. Energy level diagrams of three CdS films built from E_V and E_C values obtained from M-S and band gap measurements.

doped chemical bath deposited CdS thin films, as suggested by its large N_D value. By taking 3.6 eV as an approximated E_C level and 2.6 eV as the band gap, the E_V level of CdS-as prep sample is at 6.2 eV (Table 2, Fig. 8), close to the value deduced from the Mulliken method and other reported result [40].

In the cases of Hg^{2+} and S^{2-} treatments, it is important to remind that electrochemical methods are very sensitive to the surface chemistry of thin solid films. The down-shift and up-shift V_{fb} level in CdS:Hg and CdS-sulf samples, respectively, should be related to the creation of localized surface energy states after cationic and anionic modification of CdS. Considering the very large volume electrical conductivity (Fig. 1) and surface density of charge carriers ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), we believe that the measured 4.2 eV of V_{fb} for CdS:Hg sample should correspond to the intraband level suggested by optical measurement (Fig. 5).

The proposed E_C and E_V levels for CdS:Hg sample are similar to those of as prepared CdS (Fig. 8).

For sulfurized CdS, the obtained 2.7 eV of V_{fb} is close to the electron affinity of sulfur element (2.07 eV) [36]. With the evidence of higher concentration of sulfide ions at the surface of CdS-sulf sample (Tables 1 and 2), we suggest that 2.7 eV level should represent surface impurity state of cadmium sulfide with excess of sulfide ions (Fig. 8). Although the sulfurization process increased an order of magnitude of density of charge carriers in comparison with the as prepared CdS, it did not help to increment the bulk electrical conductivity of CdS-sulf sample (Fig. 1). The explanation we can give is that there is an excess of sulfide ions at the surface of CdS thin films that makes it insensitive to light, like sulfur element.

The results obtained in this work can infer possible cationic or

anionic surface modification for other chalcogenide semiconductors. The immersion in a metal chloride solution seems to be efficient for modification of volume property, whereas the sulfurization process leads to a merely surface energy modification. The application of both could be very promising for manipulation of electronic or optoelectronic properties of semiconductor materials.

4. Conclusions

Properties of chemical bath deposited CdS thin films can suffer substantial modification by chemical treatments. The cationic modification in those films is achieved by an ion exchange process in solutions of HgCl₂, followed by a thermal annealing in air at 200 °C for 15 min. This treatment leads to a notable surface morphology change, the formation of new crystalline phase, the increment of dark electrical conductivity up to 5 orders of magnitude, and a new intraband energy level in CdS films. On the other hand, the surface of CdS films can also be modified by gaseous sulfurization process at 200 °C for 18 h. A high concentration of sulfide ions is observed at the surface of CdS films, which annihilates the photosensitivity of CdS but does not cause observable changes in crystalline structure, surface morphology and optical properties of sulfurized CdS. A solution ion exchange process is very effective for structural and physical property modification, whereas a gaseous saturation method results in a notable surface energy modification in thin solid CdS films.

Acknowledgements

The authors would like to thank the technical support from Maria Luisa Ramón-García for XRD, Eulises Regalado-Pérez for Raman Spectroscopy, Jesus Diaz-Hernandez (CNYN-UNAM) and M. Martínez-Gil (UNISON) for XPS measurements. ABC acknowledges CONACYT-Mexico for PhD scholarship. Financial supports from PAPIIT-UNAM (IN102619), CONACYT-SENER CemIE-Solar (2013-2, P27) and CONACYT-Fronteras de la Ciencia 2016-2024 are acknowledged.

References

- [1] J. Zhao, J.A. Bardecker, A.M. Munro, M.S. Liu, Y. Niu, L.K. Ding, J. Luo, B. Chen, A.K. Jen, D.S. Ginger, Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer, *Nano Lett.* 6 (2006) 463–467, <https://doi.org/10.1021/nl052417e>.
- [2] A. Fernández-Pérez, C. Navarrete, P. Valenzuela, W. Gacitúa, E. Mosquera, H. Fernández, Characterization of chemically-deposited aluminum-doped CdS thin films with post-deposition thermal annealing, *Thin Solid Films* 623 (2017) 127–134, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.036>.
- [3] J.A. Bragagnolo, A.M. Barnett, J.E. Phillips, R.B. Hall, A. Rothwarf, J.D. Meakin, The design and fabrication of thin-film CdS/Cu₂S Cells of 9.1 5-percent conversion efficiency, *IEEE Trans. Electron Dev.* 27 (1980) 645–651, <https://doi.org/10.1109/T-ED.1980.19917>.
- [4] O.H. Salinas, C. López-Mata, H. Hu, M.E. Nicho, Analysis of electrical parameters in heterojunctions based on poly 3-octylthiophene and cadmium sulfide thin film, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2421–2428, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.03.015>.
- [5] Y. Guo, J. Jiang, S. Zuo, F. Shi, J. Tao, Z. Hu, X. Hu, G. Hu, P. Yang, J. Chu, RF sputtered CdS films as independent or buffered electron transport layer for efficient planar perovskite solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 178 (2018) 186–192, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.01.017>.
- [6] W. Mahmood, J. Ali, I. Zahid, A. Thomas, A. Haq, Optical and electrical studies of CdS thin films with thickness variation, *Optik* 158 (2018) 1558–1566, <https://doi.org/10.1016/j.jplleo.2018.01.045>.
- [7] P.K. Nair, M.T.S. Nair, J. Campos, Photocurrent response in chemically deposited cds thin films, *Sol. Energy Mater.* 15 (1987) 441–452, [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90093-1](https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90093-1).
- [8] R. Keshav, M.G. Mahesha, Optical and electrical characterization of vacuum deposited n-CdS/n-ZnS bilayers, *Sol. Energy* 167 (2018) 172–178, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.04.013>.
- [9] G. Ojeda-Barrero, A.I. Oliva-Avilés, A.I. Oliva, R.D. Maldonado, M. Acosta, G.M. Alonzo-Medina, Effect of the substrate temperature on the physical properties of sprayed-CdS films by using an automatized perfume atomizer, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 79 (2018) 7–13, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.01.018>.
- [10] A.S.Z. Lahewil, Y. Al-Douri, U. Hashim, N.M. Ahmed, Structural and optical investigations of cadmium sulfide nanostructures for optoelectronic applications, *Sol. Energy* 86 (2012) 3234–3240, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.08.013>.

- [11] N.S. Priya, S.S.P. Kamala, V. Anbarasu, S.A. Azhagan, R. Saravankumar, Characterization of CdS thin films and nanoparticles by a simple Chemical Bath Technique, *Mater. Lett.* 220 (2018) 161–164, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.009>.
- [12] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S. Park, Investigation of aluminium and indium in situ doping of chemical bath deposited CdS thin films, *J. Phys. D Appl. Phys. Investig.* 41 (2008) 185304, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185304>.
- [13] S.R. Ferrá-González, D. Berman-Mendoza, R. García-Gutiérrez, S.J. Castillo, R. Ramírez-Bon, B.E. Gnade, M.A. Quevedo-López, Optical and structural properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition doped with Ag by ion exchange, *Optik* 125 (2014) 1533–1536, <https://doi.org/10.1016/j.jplleo.2013.08.035>.
- [14] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S. Park, A. Schulte, Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4129–4134, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.115>.
- [15] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, H. Heinrich, S. Park, A. Schulte, In-situ boron doping applications and materials science of chemical-bath deposited CdS thin films, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 206 (2009) 256–262, <https://doi.org/10.1002/psa.200824290>.
- [16] C.D. Lokhande, S.H. Pawar, Optical and transport properties of chemical bath deposited CdS: Al films, *Solid State Commun.* 44 (1982) 1137–1139, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)91071-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)91071-7).
- [17] R. Premarani, J. Jebaraj Devadasan, S. Saravankumar, R. Chandramohan, T. Mahalingam, Structural optical and magnetic properties of Ni-doped CdS thin films prepared by, CBD, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 26 (2015) 2059–2065, <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2647-y>.
- [18] D. Petre, I. Pintilie, E. Pentia, I. Pintilie, T. Botila, The influence of Cu doping on opto-electronic properties of chemically deposited CdS, *Mater. Sci. Eng. B* 58 (1999) 238–243, [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00435-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00435-8).
- [19] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1557–1564, <https://doi.org/10.1063/1.356391>.
- [20] J.A. García-Valenzuela, A.L. Nájera-Luna, M.M. Castillo-Ortega, H. Hu, M. Sotelo-Lerma, An inexpensive, rapid, safe, and recycling-favoring method for the fabrication of core/shell PVP/CdS composite fibers from a gas–solid reaction between H₂S vapor and electrosput PVP/CdCl₂, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 38 (2015) 257–265, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.04.020>.
- [21] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, third ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.
- [22] P. Acevedo-Peña, A. Baray-Calderón, H. Hu, I. González, V.M. Ugalde-Saldivar, Measurements of HOMO-LUMO levels of poly(3-hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 2407–2414, <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3587-2>.
- [23] P. Acevedo-Peña, J. Vazquez-Arenas, R. Cabrera-Sierra, L. Lartundo-Rojas, I. Gonzalez, Ti anodization in alkaline electrolyte: the relationship between transport of defects, film hydration and composition, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C277–C284, <https://doi.org/10.1149/2.063306jes>.
- [24] M. Cao, L. Li, B.L. Zhang, J. Huang, K. Tang, H. Cao, Y. Sun, Y. Shen, Influence of substrates on the structural and optical properties of ammonia-free chemically deposited CdS film, *J. Alloys Compd.* 530 (2012) 81–84, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.054>.
- [25] D.S. Chuu, C.M. Dai, W.F. Hsieh, C.T. Tsai, Raman investigations of the surface modes of the crystallites in CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 8402–8404, <https://doi.org/10.1063/1.347405>.
- [26] P. Kumar, N. Saxena, R. Chandra, V. Gupta, A. Agarwal, D. Kanjilal, Nanotwinning and structural phase transition in CdS quantum dots, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 584–590, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-584>.
- [27] H. Jeronimek, M. Pigeon, S. Patela, Z. Jakubczyk, C. Delisle, R. Tremblay, CdS microcrystallites-doped thin-film glass waveguides, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 957–959, <https://doi.org/10.1063/1.340039>.
- [28] R. Bayon, C. Maffiotte, J. Herrero, Chemical bath deposition of indium hydroxy sulphide thin films: process and XPS characterization, *Thin Solid Films* 353 (1999) 100–107, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00381-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00381-8).
- [29] C. Zylberajch-Antoine, A. Barraud, XPS characterization of inserted mercury sulfide single layers in a Langmuir-Blodgett matrix, *Appl. Surf. Sci.* 52 (1991) 323–327, [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(91\)90074-T](https://doi.org/10.1016/0169-4332(91)90074-T).
- [30] N. Maticiu, A. Katerski, M. Danilson, M. Krunks, J. Hie, XPS study of OH impurity in solution processed CdS thin film, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 160 (2017) 211–216, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.040>.
- [31] F.J. Willars-Rodríguez, I.R. Chávez-Urbiola, M.A. Hernández-Landaverde, P. Vorobiev, R. Ramírez-Bon, Y.V. Vorobiev, Effects of tin-doping on cadmium sulfide (CdS:Sn) thin-films grown by light-assisted chemical bath deposition process for solar photovoltaic cell, *Thin Solid Films* 653 (2018) 341–349, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.046>.
- [32] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, 1992.
- [33] N. Maticiu, A. Katerski, M. Danilson, M. Krunks, J. Hie, XPS study of OH impurity in solution processed CdS thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 160 (2017) 211–216, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.040>.
- [34] R. Rahman, J.A. Scales, Sub-THz thermally activated-electrical conductivity of CdS thin films, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 092103, <https://doi.org/10.1063/1.4961584>.
- [35] M.A. Butler, D.S. Ginley, Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978)

- 228–232, <https://doi.org/10.1149/1.2131419>.
- [36] E. Pineda, M.E. Nicho, P.K. Nair, H. Hu, Optoelectronic properties of chemically deposited Bi₂S₃ thin films and the photovoltaic performance of Bi₂S₃/P₃OT solar cells, *Solar Energy* 86 (2012) 1017–1022 <http://doi:10.1016/j.solener.2011.06.015>.
- [37] (a) H. Hotop, W.C. Lineberger, Binding energies in atomic negative ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4 (1975) 539–576, <https://doi.org/10.1063/1.555524>;
(b) [https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_affinity_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_affinity_(data_page)).
- [38] (a) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, seventh ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 1996;
(b) <https://www.lenntech.com/periodic-chart-elements/ionization-energy.htm>.
- [39] S. Gupta, D. Patidar, N.S. Saxena, K. Sharma, Electrical study of thin film Al/n-CdS Schottky junction, *Chalcogenide Lett.* 6 (2009) 723–731 (accessed 11 September 2018), http://chalcogen.ro/723_Gupta-15dec.pdf.
- [40] Y. Ma, K. Deng, B. Gu, F. Cao, H. Lu, Y. Zhang, L. Li, Boosting efficiency and stability of perovskite solar cells with CdS inserted at TiO₂/perovskite interface, *Adv. Mater. Interf.* 3 (2016) 1600729, <https://doi.org/10.1002/admi.201600729>.