



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES

“CELDA SOLARES HÍBRIDAS CON NANOPARTÍCULAS DE CdS Y POLI3-  
HEXILTIOFENO”

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

PRESENTA:  
M. I. CLAUDIA MARTÍNEZ ALONSO

TUTOR PRINCIPAL  
Dra. Hailin Zhao Hu, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR  
Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom, IER-UNAM  
Dr. Arturo Fernández Madrigal, IER-UNAM  
Dra. Ma. Elena Nicho Díaz, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería  
Dr. José Santos Cruz, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería

MÉXICO, D. F. DICIEMBRE 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom

Secretario: Dra. Hailin Zhao Hu

Vocal: Dra. Ma. Elena Nicho Díaz

1 er. Suplente: Dr. Arturo Fernández Madrigal

2 do. Suplente: Dr. José Santos Cruz

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: **Instituto de Energías Renovables**

**TUTOR DE TESIS:**

NOMBRE

Dra. Hailin Zhao Hu

---

**FIRMA**

## Agradecimientos

Agradezco a la **Dra. Hailin Zhao Hu** por el tiempo dedicado, por compartir sus conocimientos, su experiencia y su apoyo incondicional durante este trabajo doctoral. Tenerla como tutora ha sido la mejor experiencia en mi formación académica y conocer a la persona es aún mejor, mil gracias.

A los revisores por las aportaciones hechas en este trabajo y por la disponibilidad de su tiempo: **Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom, Dra. Ma. Elena Nicho Díaz, Dr. Arturo Fernández Madrigal y Dr. José Santos Cruz.**

Agradezco a los siguientes técnicos académicos del IER- UNAM:

- ✓ **M.C Ma. Luisa Ramón García** por el apoyo técnico en las mediciones de Rayos-X
- ✓ **Dra. Patricia Altuzar Coello** por el apoyo técnico en las mediciones de Rayos-X y FTIR
- ✓ **Ing. Oscar Gómez Daza** por el apoyo técnico en las mediciones de reflectancia difusa
- ✓ **Ing. Rogelio Morán Elvira** por el apoyo técnico en las mediciones de SEM y FTIR
- ✓ **M. C. Gildardo C. Segura** por el apoyo técnico en las mediciones de I-V y EQE
- ✓ **M. C. José Campos Álvarez** por el apoyo técnico en las mediciones de EQE

Agradezco a la **Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena y Lourdes Palma Tirado** por el apoyo técnico en las mediciones de TEM.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Química, por cada uno de los momentos que hemos compartido, gracias por brindarme su amistad

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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado durante los estudios de Doctorado.

A los proyectos: CONACyT No. 178023 y PAPIIT-UNAM(IN100613).

Al Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), del Fondo Sectorial Conacyt-Sener-Sustentabilidad Energética 2013-02/No. 27.

## Dedicatoria

*A Dios, por acompañarme en este camino...*

*A la personita más especial que existe en mi vida, la motivación más fuerte para seguir adelante, a mi hija Valeria. A mi esposo por el apoyo incondicional en este camino de la vida, gracias Gil.*

*A mi Mami por su apoyo y su alegría en cada momento difícil que hemos enfrentado, gracias mami por ser la mejor mamá del mundo. A mi Padre y a mis Hermanos, gracias por todo su apoyo.*

*CON AMOR...*

*Claudia Martínez Alonso*

## Resumen

Hoy en día la demanda mundial de energía está en aumento y con ello la sobreexplotación de las energías no renovables, este problema centra la atención en la investigación de energías renovables. Dentro de las energías renovables se encuentra la solar. La transformación de luz del Sol en energía eléctrica es posible con las celdas solares, las cuales basan su funcionamiento en el efecto fotovoltaico. A lo largo de la historia las celdas solares se han clasificado en tres generaciones, la primera generación incluye a las celdas de silicio monocristalino y son las que dominan el mercado mundial, la segunda generación abarca las celdas de película delgada y la tercera generación incluye las celdas emergentes destacando las celdas solares orgánicas e híbridas. La capa activa de las celdas solares híbridas consiste de la mezcla de un polímero semiconductor orgánico (donador de electrones) y un semiconductor inorgánico nanoestructurado (aceptor de electrones). Aunque su eficiencia de conversión es baja comparada con la de otras tecnologías, estas celdas son un fuerte candidato en el mercado fotovoltaico por la alta absorción del material orgánico, bajo costo de producción y fácil fabricación. Dentro de las celdas solares híbridas se encuentran las conformadas con nanopartículas de CdS (CdS-n) y poli3-hexiltiofeno (P3HT). El CdS es un calcogenuro semiconductor ampliamente utilizado en celdas solares híbridas como acepto de electrones. Las propiedades físicas y su gran área superficial de los materiales nanoestructurados como el CdS dependen del tamaño de partícula. Se conocen varias técnicas para la síntesis de CdS-n destacando la síntesis por precipitación química convencional y la síntesis por precipitación química asistida por microondas.

Por otra parte, el P3HT es un polímero conjugado del grupo de los politiofenos ampliamente usado en el desarrollo de celdas solares híbridas como donador de electrones, por su buena solubilidad, procesabilidad y estabilidad en condiciones ambientales.

La presente tesis describe los procedimientos desarrollados de la síntesis de CdS-n por precipitación química convencional y asistida por microondas a diferentes temperaturas y tiempos de reacción así como también con diferentes fuentes de azufre. Las CdS-n obtenidas fueron caracterizadas por: rayos-X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, reflectancia difusa, fotoluminiscencia y área superficial. Las CdS-n sintetizadas fueron aplicadas en el desarrollo de la capa activa de celdas solares híbridas de heterounión en bulto y bicapa rugosa utilizando las CdS-n como material tipo-n y al P3HT como tipo-p. Para el depósito de la capa activa se emplearon los métodos de goteo y spin coating. Finalmente las celdas solares híbridas se caracterizaron por la curva corriente-voltaje (I-V) y Eficiencia Cuántica Externa (EQE, por sus siglas en inglés). Por precipitación química convencional no se observó efecto de la temperatura y tiempo de síntesis. Sin embargo, el tamaño de cristal disminuyó considerablemente por efecto del lavado. En el caso de la precipitación química asistida por microondas se observó que al usar tiourea como fuente de azufre las propiedades de las nanopartículas se favorecían. Por último, se desarrollaron celdas solares híbridas con  $J_{sc}$  de 2.195 mA/cm<sup>2</sup> y  $V_{oc}$  de 0.84 V a partir de las nanopartículas de CdS sintetizadas.

## Abstract

Today, the global demand for energy is increasing and with it the exploitation of non-renewable energy, this issue focuses on the research of renewable energy. Among the renewable energy it is solar. The conversion of sunlight into electrical energy is possible with solar cells, which is based on the photovoltaic effect. Throughout the history of solar cells they have been classified into three generations, the first generation includes monocrystalline silicon cells and is dominating the world market. The second generation covers thin film based solar cells, and the third generation includes cells highlighting emerging organic and hybrid solar cells. The active layer of the hybrid solar cell consists of the mixture of an organic semiconductor polymer (electron donor) and a nanostructured inorganic semiconductor (electron acceptor). Although its conversion efficiency is low compared with other technologies, these cells are a strong candidate in the photovoltaic market by the high absorption of organic material, low production cost and ease of manufacture. Within the hybrid solar cells are the formed CdS nanoparticles (CdS-n) and poly3-hexylthiophene (P3HT). The CdS-n is a chalcogenide semiconductor widely used in hybrid solar cells as an electron acceptor. The physical properties and its high surface area of nanostructured materials are size dependent. Various techniques are known for the synthesis of CdS-n highlighting synthesis by conventional chemical precipitation and precipitation by chemical synthesis assisted by microwaves. Moreover, the conjugated polymer P3HT is of polythiophene group widely used in the development of hybrid solar cells as an electron donor for its good solubility, processability and stability under ambient conditions.

This thesis describes the procedures developed for the synthesis of CdS-n by conventional or microwave assisted chemical precipitations at different temperatures and reaction times as well as with different sulfur sources. The CdS-n obtained were characterized by: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, diffuse reflectance, photoluminescence and surface area. The synthesized CdS-n were applied in the development of the active layer of hybrid solar cells in bulk and rough heterojunction bilayer using CdS-n as n-type material and P3HT as p-type material. For depositing the active layer drip and spin coating methods were used. Finally, the hybrid solar cells were characterized by current-voltage curve (I-V) and external quantum efficiency (EQE).

By conventional chemical precipitation not effect the synthesis temperature and time was observed. However, the crystal size decreased significantly by washing effect. In the case of the microwave-assisted chemical precipitation was observed that by using thiourea as the sulfur source, the properties of nanoparticles are favored. Finally, hybrid solar cells with  $J_{sc}$  of 2.195 mA/cm<sup>2</sup> and  $V_{oc}$  of 0.84 V from synthesized CdS nanoparticles were developed.

## Abreviaturas

AM: Masa de Aire	$I_{sc}$ : Corriente en corto circuito
a-Si: Silicio amorfo	ITO: Oxido de estaño indio
Au: Oro	J-V: Densidad de Corriente-Voltaje
BC: Banda de Conducción	$J_{max}$ : Densidad de Corriente máxima
BET: Brunauer-Emmett-Teller	$J_{sc}$ : Densidad de Corriente en Corto Circuito
BV: Banda de Valencia	LUMO: Orbital Molecular no Ocupado de Menor Energía
CB: Clorobenceno	PBDTTT-CF: Poli [4,8-bis-substituido-benzo [1,2-b:4,5-b0]ditiofeno-2,6-diyl-alt-4-substituido-tieno[3,4-b]tiofeno-2,6-diyl]. C es un grupo alquilo que sustituye [3,4-b]tiofeno
CBD: Depósito por Baño Químico	PbS: Sulfuro de Plomo
CIS: Cobre Indio Selenio	PCBM: Complejo de C60 ([6,6]-fenil-C61- éster metílico del ácido butírico)
CIGS: Cobre Indio Galio Selenio	P3HT: Poli3-hexiltiofeno
CdS: Sulfuro de Cadmio	PL: Fotoluminiscencia
CdS(E): Sulfuro de Cadmio Enjuagado	$P_{max}$ : Potencia máxima
CdS-f: Película de Sulfuro de Cadmio	PyC60: Tris pirrolidina-ácido etil ester y fullerenos
CdS(L): Sulfuro de Cadmio Lavado	Qd: Puntos Cuánticos
CdS-n: Nanopartículas de Sulfuro de Cadmio	R: Reflectancia
CdS-TA: Sulfuro de Cadmio a partir de Tioacetamida	$R_p$ : Resistencia en Paralelo
CdS-TU: Sulfuro de Cadmio a partir de Tiourea	$R_s$ : Resistencia en Serie
CdTe: Teluro de Cadmio	SC: Spin Coating
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> : Perovskita	SEM: Microscopía Electrónica de Barrido
c-Si: Silicio cristalino	STC: Condiciones Estándar de Prueba
CdSe: Selenuro de Cadmio	TCB: Triclorobenceno
CP: Pintura de Carbón	TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión
DCB: Diclorobenceno	THF: Tetrahidrofurano
DMF: Dimetilformamida	TiO <sub>2</sub> : Dióxido de Titanio
DMSO: Dimetilsulfóxido	V: Voltaje
e: electrones	$V_{max}$ : Voltaje Máximo
EQE: Eficiencia Cuántica Externa	$V_{oc}$ : Voltaje en Circuito Abierto
Eg: Brecha de Energía	XRD: Difracción de Rayos-X
FF: Factor de Forma	ZnS: Sulfuro de Zinc
FTIR: Infrarrojo por Transformada de Fourier	
FWHM: Ancho a la mitad del pico	
G: Goteo	
h: Hueco	
HOMO: Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía	
$\eta$ : Eficiencia de conversión	
ICBA: Complejo de C60 (indene-C60 bis adduct)	
I-V: Corriente-Voltaje	
$I_{max}$ : Corriente máxima	



# ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos .....	I
Dedicatoria .....	II
Resumen .....	III
Abstract .....	IV
Abreviaturas .....	V
Índice general .....	VI

## Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Celdas solares: conceptos básicos y principio de trabajo.....	3
1.3 Celdas solares híbridas: principio de trabajo .....	9
1.4 Semiconductores nanoestructurados y técnicas de síntesis .....	12
1.5 Polímeros semiconductores .....	15
1.6 Métodos de depósito de capa activa (semiconductor inorgánico/polímero orgánico).....	18
1.7 Hipótesis.....	20
1.8 Objetivos.....	20

## Capítulo 2: METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de nanopartículas de CdS .....	21
2.1.1 Síntesis de nanopartículas de CdS por precipitación química convencional.....	22
2.1.2 Síntesis de nanopartículas de CdS por precipitación química asistida por microondas.....	23
2.2 Desarrollo de celdas solares híbridas con nanopartículas de CdS.....	25
2.2.1 Capa selladora de película delgada de CdS por baño químico (CBD) .....	26
2.2.2 Celdas solares híbridas con nanopartículas de CdS sintetizadas: capa cativa en bulto (CdS-n:P3HT) y bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) .....	26
2.3 Análisis de las propiedades físicas de nanopartículas CdS.....	27
2.4 Análisis del desempeño fotovoltaico de las celdas solares híbridas de CdS- n y P3HT .....	30

### **Capítulo 3: NANOPARTÍCULAS DE CdS SINTETIZADAS POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA CONVENCIONAL Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS**

3.1 Efecto de la temperatura y tiempo de síntesis de CdS-n.....	32
3.2 Efecto del lavado de los productos de CdS-n.....	34
3.2.1 Estructura cristalina y tamaño de cristales de CdS-n .....	34
3.2.2 Optimización del proceso de Lavado de CdS-n.....	37
3.3 Propiedades Ópticas de CdS-n .....	40
3.3.1 Brecha de energía por reflectancia difusa .....	40
3.3.2 Fotoemisión por Espectro de Fotoluminiscencia (PL) .....	43
3.4 Presencia de Compuestos Orgánicas como Impurezas en CdS-n por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) .....	45
3.5 Área superficial de CdS-n por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	48
3.6 Dispersión de CdS-n en diferentes solventes.....	49
3.7 Celdas solares híbridas con CdS-n sintetizado: capas activas en bulto (CdS-n:P3HT).....	52
3.7.1 Evaluación del desempeño de la capa selladora en celdas solares híbridas capa activa en bulto (CdS-n:P3HT) .....	56
3.8 Celdas solares híbridas con CdS-n sintetizado: capas activas en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT).....	57
3.8.1 Capa activa en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) utilizando diferentes solventes como medios dispersantes de CdS-n.....	59
3.9 Capa activa en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) con CdS-n Lavadas .....	62
3.10 Sección Transversal de una celda solar híbrida con capa activa en bicapa rugosa por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	65
3.11 Eficiencia cuántica externa de celdas solares híbridas con capa activa heterounión en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) .....	66

### **Capítulo 4: NANOPARTÍCULAS DE CdS SINTETIZADAS POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA ASISTIDA POR MICROONDAS Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS**

4.1 Estructura cristalina y tamaño de cristal de CdS-n(TA) .....	67
4.2 Estructura cristalina y tamaño de cristal de CdS-n(TU).....	72
4.3 Comparación de Morfología y Tamaño de Partícula entre CdS-n(TA) y CdS-n(TU) .....	73
4.4 Comparación de la Fotoemisión por Espectros de Fotoluminiscencia de CdS-n(TA) y CdS-n(TU) .....	76

4.5 Presencia de Compuestos Orgánicos como Impurezas en CdS-n(TA) y CdS-n(TU) por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	77
4.6 Dispersión de CdS-n(TA) y CdS-n(TU) en solución de P3HT .....	79
4.7 Celdas solares híbridas: capa activa en bicapa rugosa y bulto con CdS-n(TA) y P3HT .....	80
4.8 Celdas solares híbridas: Capa activa en bicapa rugosa y bulto de CdS-n(TU) y P3HT .....	83
4.9 Eficiencia Cuántica Externa de celdas solares híbridas de CdS-n(TU) y P3HT .....	87

## Capítulo 5: CONCLUSIONES

5.1 Síntesis de nanopartículas .....	89
5.1.1 Por precipitación química convencional.....	89
5.1.2 Por precipitación química asistida por microondas.....	90
5.2 Desarrollo de celdas solares híbridas.....	90
5.2.1 Empleando CdS-n sintetizadas por precipitación química convencional .....	90
5.2.2 Empleando CdS-n sintetizadas por precipitación química asistida por microondas.....	91

REFERENCIAS .....	92
ANEXOS.....	101

# Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes

En la actualidad el uso de energías renovables es un tema de interés general, esto se debe al agotamiento de la energía no renovable por su sobreexplotación. El aumento en la demanda mundial de energía y la preocupación por el cambio climático han centrado la atención en la investigación sobre energías renovables; las cuales se clasifican en: solar, eólica, geotérmica, maremotriz, entre otras; de las cuales la energía solar es muy prometedora por el avance en su estudio [1,2]. La luz solar es una fuente de energía abundante y convertirla en electricidad ha sido considerado como uno de los enfoques más prometedores para proporcionar energía limpia [3]. La transformación directa de la luz del sol en energía eléctrica con ayuda de *celdas solares fotovoltaicas* es una forma de ganar energía libre de contaminantes [4,5].

Las celdas solares fotovoltaicas han sido estudiadas desde 1950, cuando la primera celda de silicio cristalino alcanzó una eficiencia de conversión de 6%, desarrollada por Laboratorios Bell [6]. Con el paso de los años se han logrado avances importantes en estas celdas alcanzando eficiencias hasta de 25%, siendo la eficiencia teórica de 31% [7-9]. En la actualidad este tipo de celdas son las que dominan los mercados mundiales, sin embargo también han tomado auge las celdas desarrolladas con películas delgadas de Teluro de Cadmio (CdTe), Cu(In,-Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS), entre otras [10]. Las celdas inorgánicas tienen el inconveniente de que sus costos de producción son demasiado elevados, es por eso que surgen nuevas alternativas dentro de las cuales destacan las *celdas solares híbridas*, cuya capa activa consiste de la mezcla de un polímero semiconductor orgánico (donador de electrones) y un semiconductor inorgánico nanoestructurado (aceptor de electrones) [11]. A la fecha este tipo de celdas están siendo desarrolladas por diversos grupos de investigación alrededor del mundo [11, 12]. Aunque su eficiencia de conversión es baja comparada con la de otras tecnologías, estas celdas son un fuerte candidato en el mercado fotovoltaico por la alta absorción del material orgánico, bajo costo de producción y fácil fabricación. La principal ventaja de los materiales orgánicos es la facilidad de desarrollar celdas solares a base de soluciones por diferentes métodos como: dip coating, screen printing, ink jet printing, painting and roll-to-roll, disminuyendo considerablemente la cantidad de material a utilizar y con ello los costos de producción [13]. Por otra parte, los semiconductores inorgánicos son muy estables en condiciones ambientales, dando mayor estabilidad a la celda. Además por ser un material nanoestructurado la brecha de energía (E<sub>g</sub>) aumenta favoreciendo los parámetros de salida de la celda principalmente el voltaje en circuito abierto [14]. Otra de las ventajas de usar materiales nanoestructurados es el aumento del área interfacial que favorece la generación y transporte de cargas. A la fecha las eficiencias reportadas para este tipo de celdas no superan el 10% [15-17].

Dentro de las celdas solares híbridas se encuentran las conformadas con nanopartículas de Sulfuro de Cadmio (CdS-n) y poli3-hexiltiofeno (P3HT). Este trabajo doctoral se enfocó en desarrollar este tipo de celdas en heterounión tipo bulto y bicapa rugosa (CdS-n:P3HT y CdS-n/P3HT respectivamente) motivados por el interés que se tiene hoy en día en las celdas solares híbridas, el comportamiento de los materiales

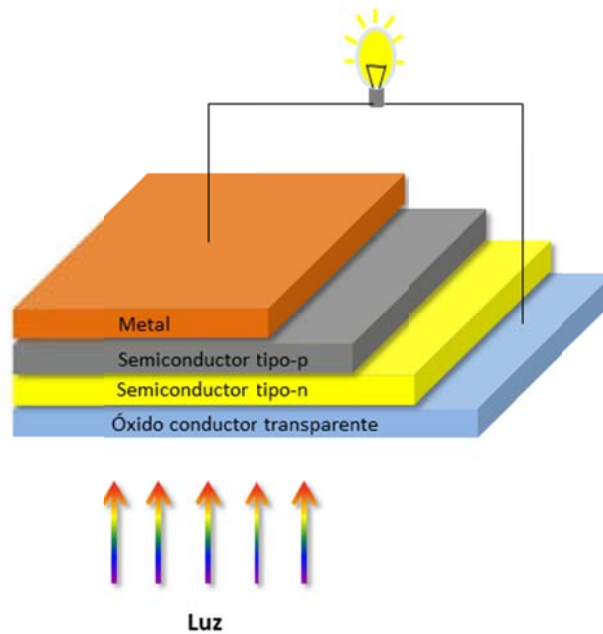
semiconductores nanométricos por sus propiedades tanto ópticas como eléctricas, además de las propiedades que presentan los polímeros conductores y su comportamiento en las celdas solares, pero principalmente el indiscutible aumento del área entre las fases (CdS-n y P3HT) al formar la heterounión, lo cual permite una mejor recolección de cargas y el aumento de los parámetros de salida de la celda. La máxima eficiencia de la celda solares híbridas de CdS-n y P3HT hoy en día es 4.1%, con una celda desarrollada con puntos cuánticos de CdS implantados en nanohilos de P3HT [16, 18, 19]. La *Tabla 1* muestra las mayores eficiencias reportadas al día de hoy tanto de celdas orgánicas como híbridas, además se muestran las eficiencia de celdas híbridas desarrolladas con P3HT y P3HT-CdS materiales usados en este trabajo.

**Tabla 1.** Estado del arte de celdas solares orgánicas e híbridas

Capa Activa	Tipo	$\eta$ (%)	Año
PBDTTT-CF: PCBM	Orgánica	7.4	2009 [20]
ZnO:PyC60	Híbrida Bulto	7	2014 [21]
ZnO/PyC60	Híbrida Bicapa	8.76	2014 [21]
TiO <sub>2</sub> /P3HT	Híbrida, Sensibilizada con Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Bicapa rugosa	5.06	2010 [14]
ICBA:P3HT	Híbrida Bicapa	5.6	2012 [22]
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>2</sub> Cl:P3HT	Híbrida	10	2014 [17]
CdS/P3HT (en la cadena polimérica)	Híbrida	2.9	2009 [23]
CdS-n/P3HT	Híbrida Bicapa rugosa	0.06	2012 [24]
CdS-n-S/P3HT	Híbrida Bicapa rugosa, sensibilizada con N719	1.06	2012 [24]
CdS-Qd:P3HT-nw	Híbrida Bulto	4.1	2011 [18]

## 1.2 Celdas solares: conceptos básicos y principio de trabajo

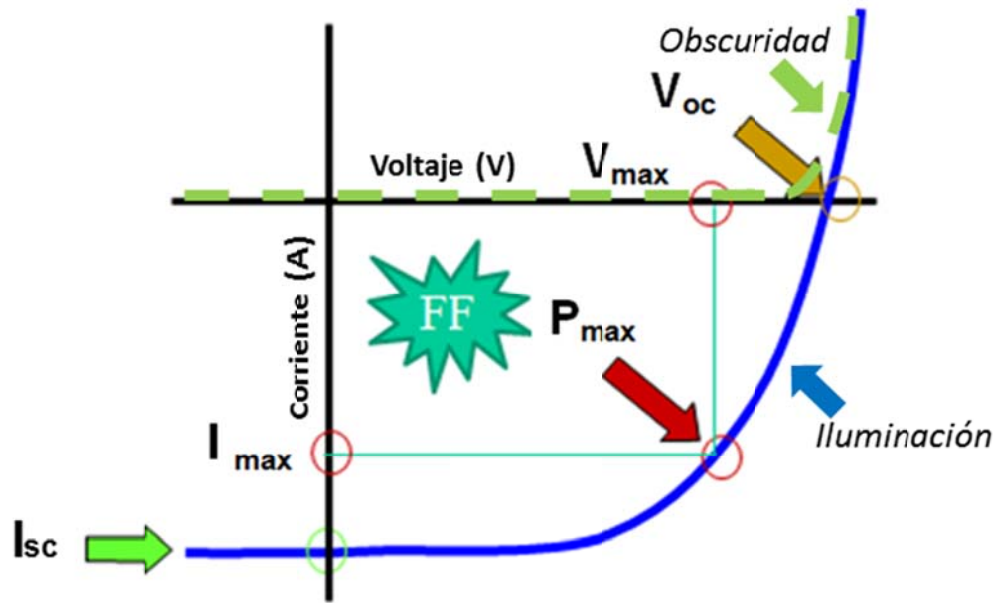
Las celdas solares basan su funcionamiento en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz (fotones) que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del fotovoltaje o de potencial entre las capas generando portadores libres (electrones y huecos) los cuales son recolectados por el campo eléctrico en la unión *Fig. 1*. Existen varios tipos de *celdas solares* que han mostrado una eficiencia arriba de 5% tales como CdTe/CdS, CIGS/CdS, a-Si, c-Si, celdas orgánicas, celdas híbridas, celdas sensibilizadas basadas en TiO<sub>2</sub>, etc. [25].



**Figura 1.** Esquema de la estructura típica de una Celda Solar

Cuando una unión p-n es iluminada, un par electrón-hueco es generado por los fotones con mayor energía que la  $E_g$ . El número de pares electrón-hueco es proporcional a la intensidad de la luz. Debido al campo eléctrico fotogenerado, los electrones pasan hacia el lado n y los huecos hacia el lado p, formándose la región de agotamiento. Esta separación genera un flujo de corriente a los electrodos correspondientes.

En las celdas solares la medición de la curva corriente- voltaje (I-V) bajo obscuridad y luz es fundamental (también puede ser representada con densidad de corriente). La *Fig. 2* muestra la curva I-V característica de una celda solar bajo obscuridad y luz [26].



**Figura 2.** Curva I-V característica de una celda solar en obscuridad (línea discontinua) y bajo iluminación (línea continua). Se muestran los parámetros típicos de una celda solar: corriente en corto circuito ( $I_{sc}$ ), voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente máxima ( $I_{max}$ ), voltaje máximo ( $V_{max}$ ), potencia máxima ( $P_{max}$ ) y factor de forma (FF).

Los parámetros de curvas I-V se definen de la siguiente manera: corriente en corto circuito ( $I_{sc}$ ) y voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) determinados por las intersecciones con el eje de corriente y voltaje, respectivamente. Por otra parte, el régimen de funcionamiento de la celda solar es en el rango de voltaje, de 0 a  $V_{oc}$ , en donde la celda proporciona potencia se define como:

$$P = IV \tag{1.1}$$

P alcanza un máximo en el punto de funcionamiento de la celda o *punto de potencia máxima* ( $P_{max}$ ). La máxima potencia de salida,  $P_{max}$ , es el producto máximo de la fotocorriente por el fotovoltaje, y la corriente y voltaje correspondientes a esta máxima potencia se llama  $I_{max}$  y  $V_{max}$ , respectivamente:

$$P_{max} = I_{max}V_{max} \tag{1.2}$$

El factor de forma se define con la siguiente relación:

$$FF = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{oc}I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc}I_{sc}} \tag{1.3}$$

FF describe la "cuadratura" de la curva I-V bajo iluminación. Cuando el factor de forma es ideal (FF=1), el valor de  $I_{sc}$  está muy cercano al de  $I_{max}$ , y el valor de  $V_{oc}$  muy cercano al de  $V_{max}$ . Por último, la eficiencia de conversión en una celda solar se obtiene a partir

de la  $P_{max}$  generada entre la potencia de la luz incidente,  $P_{in}$ . Se puede relacionar con  $I_{max}$ ,  $V_{max}$ ,  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  usando el FF:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max}I_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{in}} \quad (1.4)$$

Ahora bien, cuando una carga está presente, una diferencia de potencial se desarrolla entre los electrodos de la celda. Esta diferencia de potencial genera una corriente que actúa en la dirección opuesta a la fotocorriente, y la corriente neta se reduce a su valor de cortocircuito. Esta corriente inversa generalmente se llama corriente en oscuridad que fluye a través del dispositivo bajo un voltaje aplicado en oscuridad. Las celdas solares se comportan como un diodo en la oscuridad, con una mayor corriente bajo polarización directa ( $V > 0$ ) que bajo polarización inversa ( $V < 0$ ). Este comportamiento rectificador es una característica de los dispositivos fotovoltaicos, ya que se necesita una unión asimétrica para lograr la separación de cargas y se expresa como sigue:

$$I = I_o \left[ e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \quad (1.5)$$

Donde  $I_o$  es la corriente de saturación en oscuridad,  $V$  voltaje aplicado,  $q$  carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $k$  es la constante de Boltzmann's,  $T$  temperatura absoluta.

Al iluminar la celda solar se genera una fotocorriente ( $I_L$ ) y la curva característica I-V se mueve hacia abajo por efecto de la luz incidente (en el 4º cuadrante), así la ecuación característica se puede expresar como:

$$I = I_o \left[ e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] - I_L \quad (1.6)$$

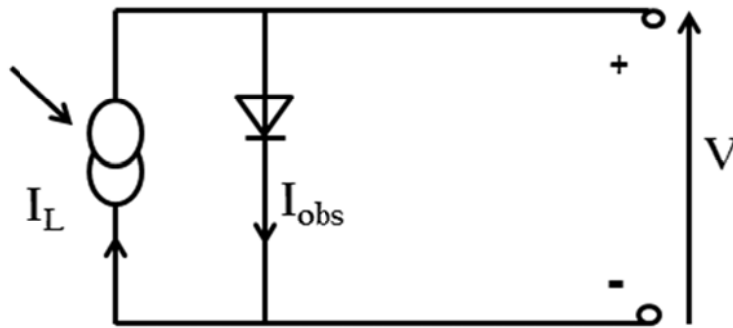
Donde  $I_L$  es la corriente eléctrica en iluminación.

Cuando los contactos se aíslan, la diferencia de potencial tiene su valor máximo, el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ). La ecuación para el  $V_{oc}$  ( $I=0$ ), está dado por:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left[ \frac{I_L}{I_o} + 1 \right] \quad (1.7)$$

El modelo o circuito equivalente ideal de una celda solar se representa por una fuente de corriente en paralelo con un diodo (ver Fig. 3):

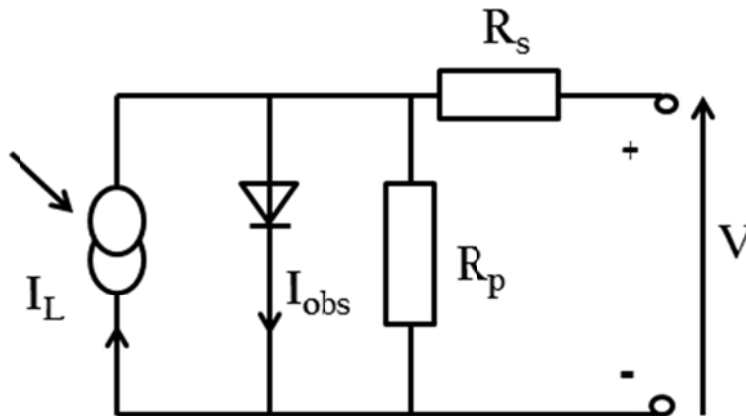




**Figura 3.** Circuito equivalente de una celda solar ideal

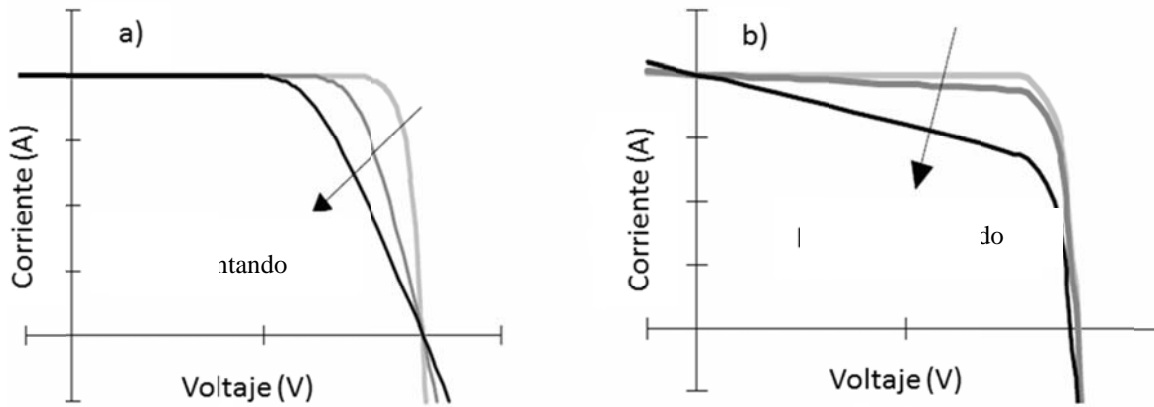
Cuando se ilumina, la celda solar produce una corriente proporcional a la intensidad de la luz que incide.

En las celdas solares reales la energía que incide se disipa a través de la resistencia de los contactos y a través de las corrientes de fuga en el dispositivo. Estos efectos son equivalentes eléctricamente a dos resistencias parásitas: resistencia en serie ( $R_s$ ) y resistencia en paralelo ( $R_p$ ), Fig 4.



**Figura 4.** Circuito equivalente de una celda solar real

La resistencia en serie se deriva de la resistencia del material al flujo de corriente, particularmente a través de la superficie frontal de los contactos. La resistencia en paralelo se deriva de la corriente de fuga en el dispositivo. Las resistencias en serie y en paralelo reducen el factor de forma (FF) como se muestra en la Fig. 5. Para una celda solar eficiente se desea que la  $R_s=0$  y  $R_p= \infty$ .

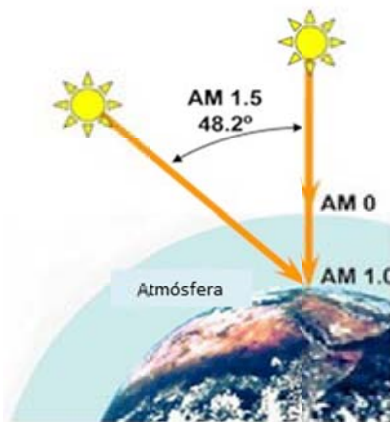


**Figura 5.** a) Resistencia en serie ( $R_s$ ) y b) Resistencia en paralelo ( $R_p$ )

Cuando se incluyen resistencias parásitas, la ecuación del diodo se convierte en:

$$I = I_L - I_o \left( e^{\frac{q(V+IR_s)}{kT}} - 1 \right) - \frac{V+IR_s}{R_p} \tag{1.8}$$

Todas las mediciones deben ser en condiciones estándar en iluminación, la condición estándar de prueba (STC-por sus siglas en inglés) para las celdas solares son: masa de aire (AM) 1.5, potencia incidente de  $1000 \text{ W/m}^2$ , y temperatura de  $25^\circ \text{ C}$ , Fig.6. La masa de aire (AM) es una medida de la distancia que recorre la radiación al atravesar la atmósfera y varía según el ángulo de incidencia, siendo  $\Theta$  el ángulo de incidencia del rayo del Sol en la vertical del lugar.



**Figura 6.** Masa de Aire (AM)

Además de la eficiencia convencional en una celda solar es importante el cálculo de la eficiencia cuántica (QE), que se define como el porcentaje de electrones que se mueven de la banda de valencia a la de conducción por fotón incidente [5, 27-29].

Por otra parte, de acuerdo a la importancia y relevancia que han tenido históricamente las celdas solares se clasifican en tres generaciones. En el presente se investiga en las tres generaciones, mientras que las tecnologías de la primera generación son las que más están presentes en la producción comercial. A continuación se menciona de forma breve las celdas incluidas en cada generación:

- *Primera generación:* Las celdas de la primera generación se introdujeron comercialmente a principios de los años 80, tienen gran superficie, alta calidad y se pueden unir fácilmente, esta generación abarca al silicio monocristalino. Las tecnologías de la primera generación ya no permiten avances significativos en la reducción de los costos de producción. Los dispositivos formados por la unión de celdas de silicio se están acercando al límite de eficacia teórica que es del 31% [1, 30,31].
- *Segunda generación:* Comenzó a finales de los años 90 con la introducción de la tecnología de película delgada. Los materiales de la segunda generación han sido desarrollados para satisfacer las necesidades de suministro de energía y el mantenimiento de los costos de producción de las celdas solares. Las técnicas de fabricación alternativas, como el depósito químico de vapor tiene más ventajas, ya que reducen la temperatura del proceso de forma significativa. Uno de los materiales con más éxito en la segunda generación han sido las películas delgadas de telurio de cadmio (CdTe), Cobre-Indio-Galio-Selenio (CIGS), de silicio amorfo y de silicio microamorfo. Estos materiales se aplican en una película delgada en un sustrato de apoyo tal como el vidrio, la reducción de material y por lo tanto de los costos es significativa. Estas tecnologías prometen hacer mayores las eficiencias de conversión, en particular, el CIGS-CIS y el CdTe que son los que ofrecen los costos de producción significativamente más baratos. Además pueden tener eficiencias de conversión más altas combinadas con costos de producción más baratos [1,31].
- *Tercera generación:* Son muy diferentes de los dispositivos semiconductores de las generaciones anteriores, ya que realmente no presentan la tradicional unión p-n para separar los portadores de carga fotogenerados, se encuentran en fase de investigación dispositivos que incluyen celdas fotoelectroquímicas, celdas solares de nanocristales, celdas solares orgánicas, *celdas solares híbridas* y celdas solares de tintas sensibilizadas [1].

Hoy en día la tercera generación de celdas solares está en desarrollo, desde el descubrimiento de la transferencia rápida de electrones fotoinducida en la interfase entre un polímero semiconductor y un fullereno [1], las celdas solares orgánicas han sido ampliamente investigadas debido a sus ventajas de bajo costo, peso ligero, fácil fabricación y la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles, no viables con materiales inorgánicos. Se han obtenido eficiencias de conversión hasta del 7.4% en celda

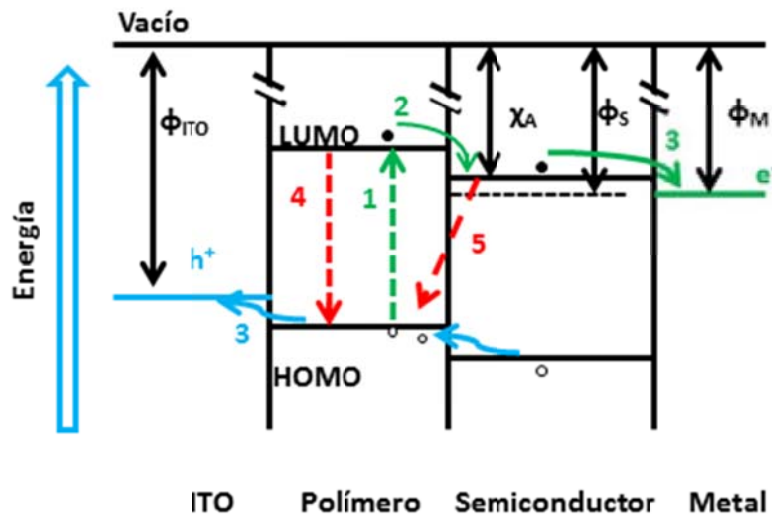
orgánicas [20]. Sin embargo, la eficiencia de las celdas solares orgánicas es aún limitada por la baja movilidad de los portadores de carga orgánicos en comparación con los semiconductores inorgánicos. En este contexto, las celdas solares híbridas (orgánicas: inorgánicas) que utilizan nanocristales inorgánicos como aceptores de electrones para reemplazar al PCBM son una alternativa prometedora [32].

### 1.3 Celdas solares híbridas: principio de trabajo

Las *celdas solares híbridas* a base de polímeros conjugados combinados con semiconductores inorgánicos nanocristalinos han atraído un gran interés como un tipo alternativo de celdas fotovoltaicas de polímero en desarrollo por su bajo costo, gran área de contacto entre las fases y la posibilidad de desarrollar dispositivos fotovoltaicos flexibles mecánicamente, como ya se mencionó anteriormente [33,34]. Este tipo de celdas solares presentan ventajas sobre las celdas convencionales, destacando el proceso de fabricación fácil y económico (sin vacío, temperaturas bajas, escalable, etc.) y alta absorción de luz por parte del material absorbedor ( $\alpha \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ ), aunque también presenta algunas limitantes como son la baja movilidad de cargas comparada con las celdas inorgánicas [35,36]. En estas heterouniones se mezclan las propiedades únicas de nanopartículas inorgánicas semiconductoras con propiedades de materiales orgánicos poliméricos. La mezcla consiste de un material tipo-p (polímero semiconductor “donadores”) y un material tipo-n (semiconductor inorgánico “aceptores”) [37]. A continuación se explica de manera general el principio de trabajo de este tipo de celdas y se muestra de manera esquemática en la *Fig. 7*:

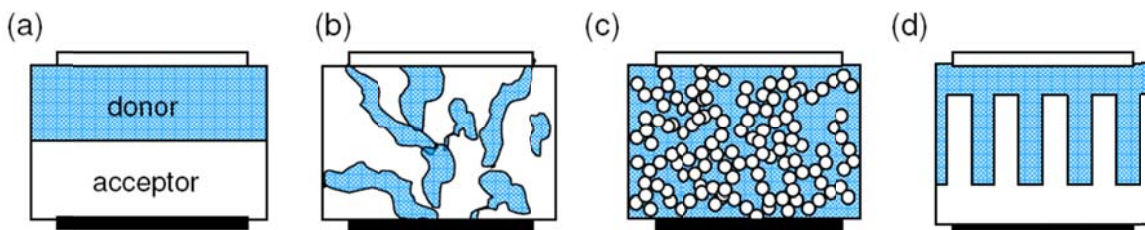
1. Absorción de fotones en el donador para la formación de excitones,
2. Disociación de excitones en la interfase,
3. Transporte de  $e^-$  al ánodo y  $h^+$  al cátodo,
4. Recombinación de cargas en bulo y
5. Recombinación en la interfase.

Uno de los parámetros más importante y crucial para el transporte de cargas y la eficiencia en las celdas solares híbridas es el alineamiento de los niveles de energía de los materiales que la componen así como de los electrodos. El diagrama esquemático de bandas para una celda solar híbrida presentado en la *Fig.7*, muestra como la iluminación que incide sobre la heterounión genera pares electrón-hueco tanto en el polímero como en el semiconductor inorgánico. Es energéticamente favorable cuando el HOMO y el LUMO del polímero conductor son superiores a la banda de valencia y la banda de la conducción del semiconductor respectivamente. Esto asegura que los electrones del polímero son aceptados por el semiconductor, mientras que los huecos del semiconductor se transfieren al HOMO del polímero. El alineamiento de los niveles de energía también es importante para la interfaz entre el polímero y el electrodo colector de huecos como entre el semiconductor y el electrodo colector de electrones.



**Figura 7.** Diagrama esquemático de bandas de celdas solares híbridas tipo ITO(conductor transparente)/polímero/semiconductor inorgánico/metal;  $\chi_A$  es la afinidad electrónica del semiconductor,  $\phi_s$  es el nivel de Fermi del semiconductor y  $\phi_M$  es la función de trabajo del metal.

En las celdas solares híbridas la eficiencia de la disociación del excitón es fuertemente dependiente de la morfología de la mezcla en la película, que se relaciona con el grado de dispersión de los nanocristales en la matriz polimérica [38]. Es claro que la disociación del excitón es más eficaz en la interfase de la heterounión, así el excitón se forma dentro de la longitud de difusión de la interfase. Dado que normalmente las longitudes de difusión están en el rango de 3-10 nm, la luz efectiva captada en la capa se ve limitada. Para la mayoría de los semiconductores orgánicos el espesor de la película debe ser superior a 100 nm con el fin de absorber la mayor parte de la luz, pero al tener una película gruesa sólo una pequeña fracción de los excitones llega a la interfaz y se disocian. Este problema puede ser superado por la *mezcla* de los materiales donadores y aceptores [39]. En este contexto, se ha logrado hacer una subclasificación de las celdas solares híbridas así como de las orgánicas en cuanto al tipo de heterounión, las cuales son: planar, bulto o mezcla al azar, mezcla de nanopartículas dispersas en una matriz y bicapa rugosa o mezcla ordenada; *Fig 8.*



**Figura 8.** Heterouniones de celdas solares híbridas: a) Planar, b) Bulto, c) Mezcla de nanopartículas dispersas en una matriz y d) Bicapa rugosa [40]

Es evidente que la celda (b), (c) y (d) muestran mayor área de contacto entre las fases comparadas con (a), así se logra una mejor disociación del excitón. Sin embargo la mayor eficiencia reportada se ha logrado con la heterounión (b) [18].

En años recientes se han reportado varios dispositivos fotovoltaicos de heterounión en bulto usando polímeros conjugados tipo-p y fullerenos, alternativamente los polímeros conjugados tipo-p están siendo combinados con nanopartículas semiconductoras inorgánicas tipo-n [41]. Las heterouniones híbridas en bulto tienen ventajas por la unión de las propiedades de ambos materiales tales como la facilidad de disolver polímeros semiconductores y la alta movilidad electrónica de los semiconductores inorgánicos [41], aunque muchas veces es difícil lograr la homogeneidad de la mezcla (bulto) principalmente por las características hidrofóbicas e hidrofílicas de los materiales involucrados y una mezcla de solventes dificulta más dicha homogeneidad. Por lo complicado de formar una mezcla homogénea entre el material semiconductor orgánico e inorgánico recientemente se está incursionando en la estructura de bicapa rugosa (*Fig.8, d*) a la que también se denomina bicapa porosa o mezcla ordenada [42].

El incremento del área entre las fases donador/aceptor, el aumento y balance de la movilidad de las cargas libres en las fases correspondientes, y la inhibición de la recombinación (en la interfase y en las fases), son elementos claves para la obtención de mayores eficiencias en celdas solares que empleen polímeros, estos problemas pueden ser atacados con la estructura de bicapa rugosa.

Por otra parte, de acuerdo a la necesidad de las celdas solares híbridas, se están investigando diferentes semiconductores inorgánicos (calcogenuros semiconductores) tales como CdSe, CdTe, CdS, ZnS y PbS, estos materiales se han estudiado activamente debido a su aplicación como aceptores de electrones en la capa activa de celdas solares híbridas [43]. Una de las primeras celdas híbridas fue la mezcla de nanobarras de CdSe con P3HT [44,45] y se observó que las nanobarras CdSe favorecer la eficiencia de la celda. La explicación se basa en la suposición de que los electrones se mueven mucho más rápido a lo largo de las barras de CdSe que a través del mecanismo de salto de una barra a otra.

Uno de los calcogenuros semiconductores ampliamente utilizado en celdas solares híbridas es el sulfuro de cadmio (CdS). Existen trabajos en donde, se sintetizan nanobarras de CdS in situ a lo largo de las principales cadenas poliméricas, con eficiencia de conversión de 2.9% [23] y muchos más trabajos relacionados con este material. El CdS es un material semiconductor del grupo II-VI con brecha directa de energía igual a 2.42 eV a temperatura ambiente, puede existir en dos fases fundamentales: hexagonal (wurzita) y cúbica (zinc blenda), sin embargo puede crecer en las dos fases dependiendo de los parámetros de depósito [46]. El CdS tiene propiedades que no se observan normalmente en otra clase de materiales semiconductores, *Tabla 2*. Dichas propiedades se modifican particularmente al disminuir el tamaño de partícula [46,47], este tema es discutido a continuación.

**Tabla 2.** Propiedades optoelectrónicas de CdS en bulto

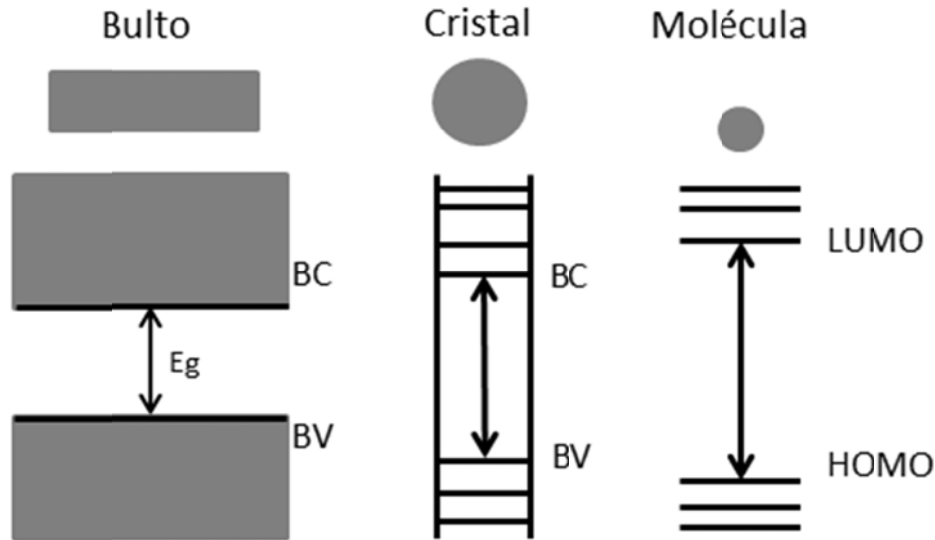
Propiedades de CdS en bulto [48 ]	
Brecha de banda ( $E_g$ )	2.42 eV
Afinidad Electrónica	4.5 eV
Movilidad del electrón	$200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Coefficiente de absorción	$4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

#### 1.4 Semiconductores nanoestructurados y técnicas de síntesis

En la época actual, la necesidad de nuevos materiales que satisfagan las peticiones que los avances tecnológicos requieren ha encauzado a la investigación de recientes campos del conocimiento a virar el rumbo del esfuerzo científico a una nueva era en el estudio de la ciencia de los materiales, aportando como resultado, el desarrollo de una naciente pero interesante rama del conocimiento, la nanociencia.

En los últimos 20 años, un nuevo campo de investigación se ha estado desarrollado en torno a la síntesis y caracterización de materiales de tamaño nanométrico. Estos materiales son importantes porque, en algunos casos, muchos de sus condiciones físicas y propiedades químicas muestran una dependencia del tamaño de partícula. En particular, el interés se ha centrado en la síntesis de materiales semiconductores nanométricos, que adquieren aplicación como sensores, filtros ópticos, *celdas solares*, sistemas fotocatalíticos, entre otras. Las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales semiconductores constituyen la razón fundamental de la importancia tecnológica de las nanopartículas. El control químico sobre el crecimiento y el tamaño de una partícula deben permitir el control de estas propiedades [47].

La aplicación de nanopartículas en celdas solares tiene varias ventajas, una de las principales es que la brecha de energía aumenta por el efecto cuántico (un semiconductor presenta propiedades de bulto cuando el tamaño de partícula es suficientemente grande). Este efecto aparece cuando el radio (R) de las partículas es de tamaño nanométrico. Entonces la estructura electrónica es alterada y pasa de bandas electrónicas continuas a niveles electrónicos discretos. Finalmente, con la disminución del tamaño de partícula la transición de energía se enfoca al HOMO-LUMO, niveles observados a nivel molecular, *Fig.9(a-c)*.



**Figura 9.** Estados electrónicos de semiconductor en: a) bulto, b) cristal nanométrico y c) molécula

Además, en lo que se refiere a la aplicación de las nanopartículas en celda solares híbridas, la disminución del tamaño de partícula y por ende el aumento de la brecha de energía puede desencadenar en un aumento del  $V_{oc}$ , ya que el  $V_{oc}$  es gobernado por la diferencia de los niveles de Fermi de los dos materiales [48,29]. Para otros autores el  $V_{oc}$  puede ser estimado por la diferencia LUMO-HOMO [49].

Respecto a la síntesis de nanopartículas de materiales semiconductores, se conocen varias técnicas, especialmente para las nanopartículas del grupo II-VI tales como ZnS, CdS y CdTe. Entre las técnicas de síntesis se encuentran: síntesis por sol-gel, síntesis hidrotérmica, precipitación química convencional, precipitación química asistida por microondas, entre otras.

Se ha encontrado que la precipitación química convencional y la asistida por microondas son técnicas viables para la síntesis de nanopartículas. La principal ventaja de estos procesos es que son relativamente económicos y son utilizados para sintetizar una amplia gama de nanopartículas [49].

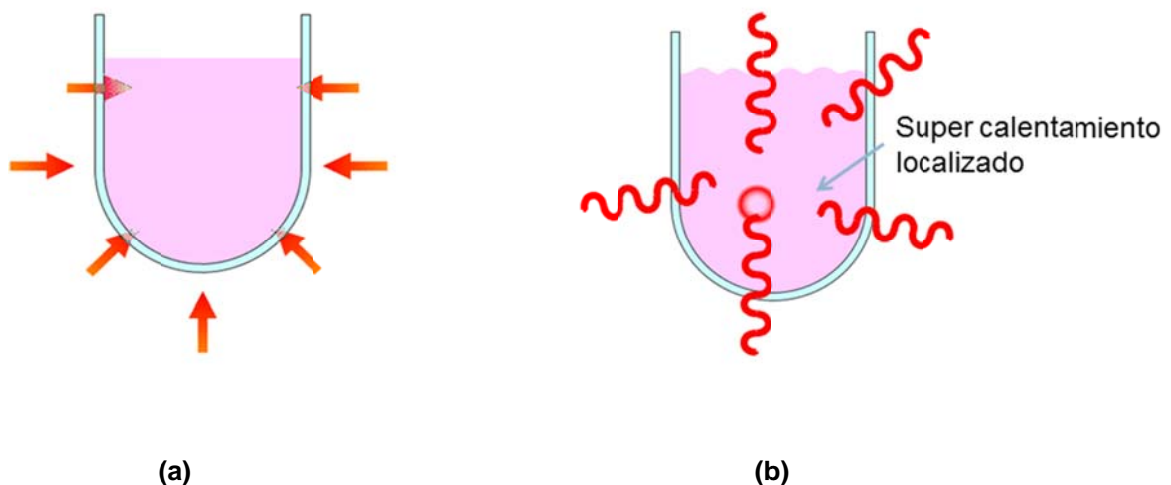
La precipitación química convencional es una técnica muy sencilla que se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado. Un precipitado es un producto insoluble que se separa de la solución. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos [50]. Es así como una sal inorgánica de algún metal es disuelta en el solvente, quedando un radical libre para la posterior formación del compuesto deseado al momento de ser agregada la solución del segundo compuesto iónico. La mejor ventaja de este proceso es su bajo costo, además que es usado para sintetizar una amplia gama de nanopartículas. En años recientes el esfuerzo se ha centrado en controlar el tamaño de partícula y otras características de los materiales



como son el área superficial, todo esto por precipitación química en presencia de un surfactante, agente acomplejante o una molécula orgánica [49].

En lo que respecta a la precipitación asistida por microondas podemos decir que este método de síntesis es relativamente nuevo. En los años 40 se comienza a utilizar el microondas como una efectiva herramienta de calentamiento, principalmente en la industria alimenticia. Fue hasta la década de los años 80 que esta técnica fue introducida a estudios científicos y su aplicación se extendió al calificarla como una efectiva herramienta de trabajo en la síntesis de materiales a altas temperaturas sin el peligro de la exposición, además, mejoró considerablemente los tiempos de proceso. Esta técnica fue utilizada principalmente en la síntesis de compuestos orgánicos, investigaciones de las cuales se encuentran numerosos trabajos publicados. La aplicación de esta técnica en áreas inorgánicas ha avanzado más lentamente debido a que el calentamiento con microondas puede provocar una ligera variación en las propiedades mecánicas del compuesto sintetizado [51,52]. La radiación por microondas es una forma de energía electromagnética situada en el rango de frecuencias (300 - 300.000 MHz) correspondiente a una longitud de onda (1m - 1mm). Al incidir sobre un cuerpo la radiación de tipo microondas, se ve afectada la rotación de las moléculas de la sustancia que lo forma, mientras que su estructura molecular se mantiene inalterable. La energía de microondas consiste en un campo eléctrico y un campo magnético, aunque solamente el campo eléctrico transfiere energía en forma de calor a la sustancia con la que dicha radiación entra en contacto.

Mientras que en un proceso convencional, el calentamiento es dirigido a través de la sustancia pasando primeramente a través de las paredes del recipiente para finalmente llegar al solvente y los reactivos *Fig.10*, en el caso de la radiación por microondas el acoplamiento con las moléculas se lleva a cabo directamente en el interior del medio, dado que el proceso no es dependiente de la conductividad térmica del material del recipiente, el resultado es un súper calentamiento localizado de forma instantánea [53,54].

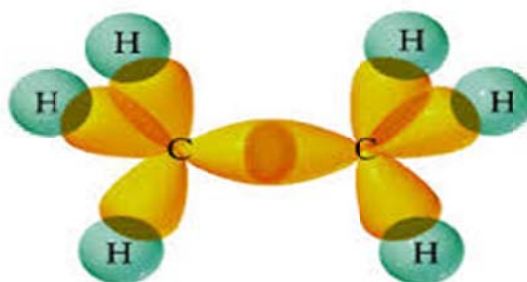


**Figura 10.** Comparativo entre calentamiento convencional (a) y por microondas (b) [55]

Debido al rápido y homogéneo calentamiento por efecto de las microondas, esta técnica de calentamiento tiene las ventajas de acortar el tiempo de reacción, un uso eficiente de la energía, además que se puede inducir la formación de partículas nanométricas y de alta pureza [56-61], características indispensables para el buen desempeño de las nanopartículas en una celda solar híbrida.

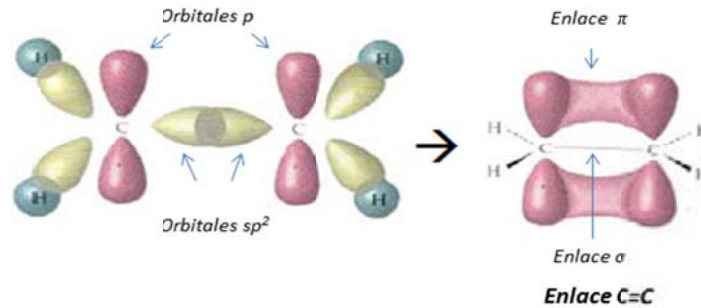
### 1.5 Polímeros semiconductores

Por otra parte, un polímero (del griego *poly*, muchos; *meros*, parte, segmento) son macromoléculas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Los polímeros y en general los compuestos orgánicos habían sido considerados durante mucho tiempo como materiales aislantes. Este concepto cambió en 1977 después de que Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa y Alan Heeger demostraron que cuando se trataba químicamente un polímero conjugado (los átomos de carbono en la cadena están unidos entre sí por una sucesión de enlaces simples y dobles alternados, los enlaces dobles tienen un par electrónico en orbitales de mayor movilidad ( $\pi$ ), estos electrones pueden moverse en la cadena y transmitir cargas electrónicas) con halógenos, se pasaba de un material aislante a un conductor, con un aumento drástico en el valor de la conductividad. De esta forma se logró introducir el concepto de polímeros conductores: “materiales con propiedades ópticas y eléctricas similares a la de los metales o semiconductores, pero que conservan las propiedades mecánicas y las ventajas de procesabilidad de los polímeros” [62]. El descubrimiento fue premiado con el premio Nobel de Química en el año 2000, motivando la rápida búsqueda de nuevos polímeros que tuvieran propiedades conductoras. A continuación se describe de manera breve el concepto de polímeros conjugados, la estructura electrónica del carbono (C) permite que presente dos tipos diferentes de hibridación o formas del átomo. Una de estas formas es la hibridación  $sp^3$ . Cuando se combinan dos átomos de C con hibridación  $sp^3$  se tiene un enlace  $\sigma$ , Fig. 11.



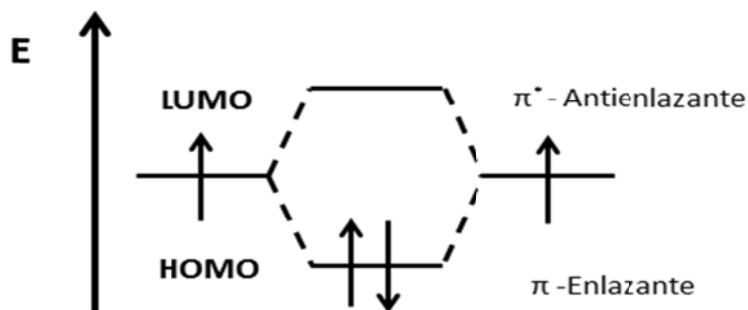
**Figura 11.** Formación de enlace sigma ( $\sigma$ )

Otra forma del C es la hibridación  $sp^2$ , en donde el átomo tiene una forma trivalente plana. Cuando el orbital p de la hibridación  $sp^2$  está suficientemente cerca de otro orbital p de otro átomo de C, estos se traslapan, los electrones se aparean y forman un enlace covalente adicional que se denomina enlace  $\pi$ . Un enlace  $\pi$  y uno  $\sigma$  al mismo tiempo es un enlace doble, Fig. 12.



**Figura 12.** Enlace  $\pi$  y enlace  $\sigma$  forman un enlace doble

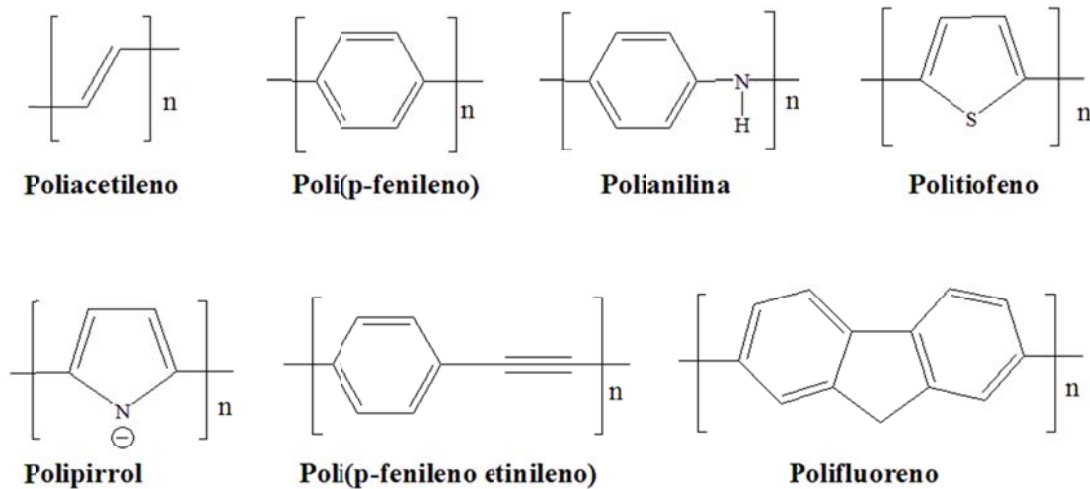
Los polímeros conjugados son largas cadenas de C que presentan enlaces simples y dobles alternados a lo largo de su columna vertebral. El polímero conjugado más simple es el poliacetileno. Una característica muy importante de los polímeros conjugados, es que se comportan como semiconductores cuando se dopan químicamente. Trabajo realizado por los investigadores Alan MacDiarmic, Hideki Shirakawa y Alan Heeger como ya se mencionó anteriormente. Sin embargo, sabemos que las propiedades eléctricas de un material son determinadas por su estructura electrónica. En los polímeros conjugados los orbitales se sobrepone de acuerdo a la estructura molecular del polímero. Así, los polímeros conjugados son semiconductores debido a que los electrones  $\pi$  se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena como una nube de electrones, esta nube se presenta por el traslape de los orbitales  $p_z$ , teniendo así bandas  $\pi$ -enlazante y  $\pi^*$ -antienlazante dando origen al orbital molecular ocupado de más energía (HOMO por sus siglas en inglés) y al orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO por sus siglas en inglés) ambos orbitales son el equivalente de la Banda de Valencia (BV) y Banda de Conducción (BC) en semiconductores inorgánicos respectivamente, la diferencia entre el HOMO y LUMO es también conocida como brecha de energía ( $E_g$ ) Fig. 13 [62,63].



**Figura 13.** Bandas  $\pi$ -enlazante y  $\pi^*$ -antienlazante, formación de HOMO y LUMO

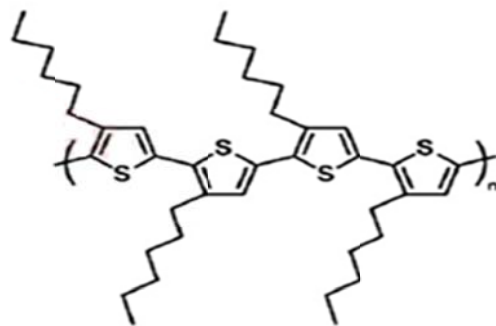
Es importante mencionar que cuando las cadenas poliméricas tienen un mayor orden el material presenta mayor conductividad. El orden de las cadenas poliméricas se clasifica como regiorregular y no regiorregular, que está relacionado con la posición de las cadenas poliméricas cabeza-cola (head-tail (HT)) y cabeza-cabeza (head-head (HH)) [64].

Los principales tipos de polímeros conductores orgánicos son los poliacetilenos, los polipirroles, los politiofenos, las polianilinas, el policloruro de paracresol fenileno (PVPP), entre otros *Fig. 14*.



**Figura 14.** Polímeros conductores

El P3HT es un polímero conjugado del grupo de los politiofenos ampliamente usado en el desarrollo de celdas solares híbridas, por su buena solubilidad, procesabilidad y estabilidad en condiciones ambientales. El P3HT-regiorregular (P3HT-rr) es usado como donador de electrones [2], *Fig. 15*.



**Figura 15.** P3HT-regiorregular

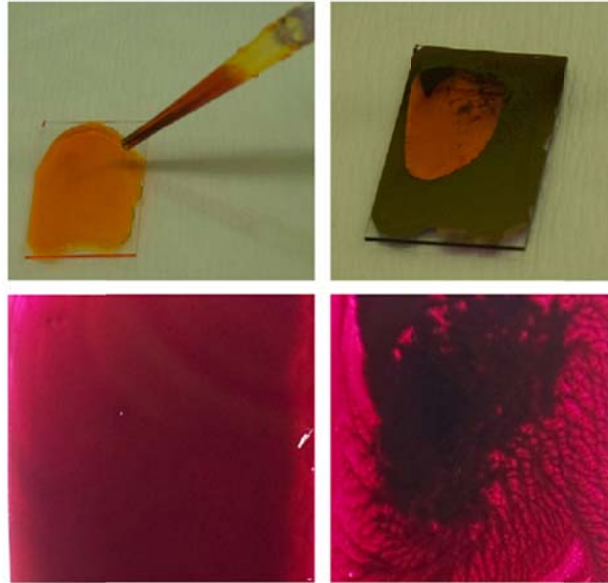
Las principales propiedades del P3HT se enlistan en la *Tabla 3*.

**Tabla 3.** *Propiedades de P3HT-rr*

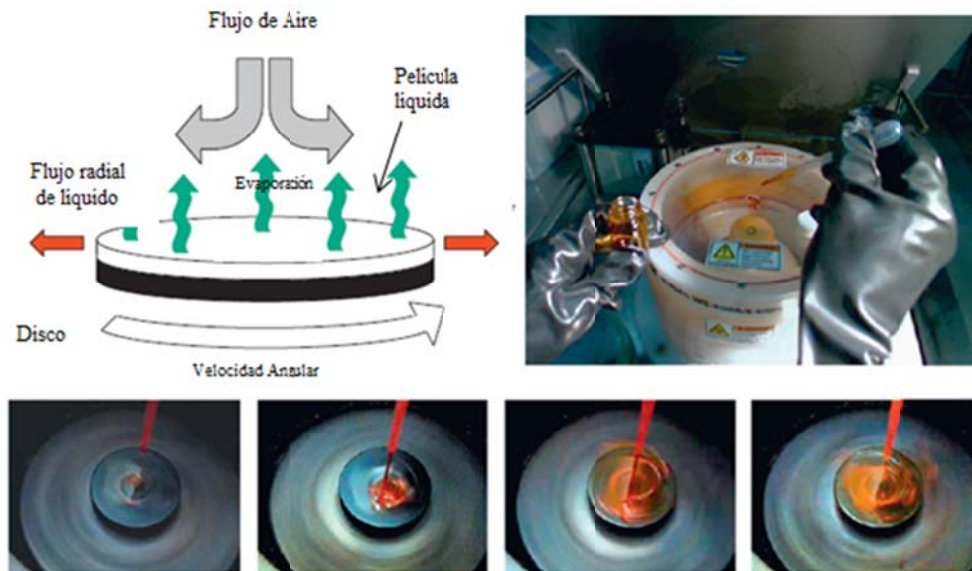
Propiedades Optoelectrónicas de P3HT-rr [2]	
E <sub>g</sub>	1.9eV
Coeficiente de Absorción	~ 10 <sup>5</sup> cm <sup>-1</sup>
E <sub>LUMO</sub>	-3.0 eV
E <sub>HOMO</sub>	-4.90 eV
Movilidad de Huecos	0.05-0.1 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

### 1.6 Métodos de depósito de capa activa (semiconductor inorgánico/polímero orgánico)

Como se mencionó anteriormente las celdas solares híbridas reúnen las propiedades de un material semiconductor inorgánico con uno orgánico, los materiales usados en este trabajo son CdS-n y el P3HT, en párrafos anteriores se han mencionado las características de dichos materiales y su desempeño en las celdas solares híbridas, sin embargo existen otros aspectos muy importantes en la elaboración de una celda que no deben ser omitidos. El método de depósito y el solvente utilizado tanto para disolver el polímero como para dispersar las nanopartículas inorgánicas es indispensable para el buen desempeño de la celda. Dentro de los métodos de depósito destacan: el goteo (G), spin coating(SC), spray coating, doctor blading, screen printing, ink jet printing, por mencionar algunos. Los métodos de depósito que no requieren tecnología avanzada son principalmente el goteo y el spin coating. En el goteo la ventaja es que no se necesita ningún equipo, pero tiene el inconveniente de necesitar forzosamente una superficie de trabajo muy horizontal. El procedimiento consiste en gotear una solución sobre el sustrato y secarlo *Fig.16*, con este método es posible preparar películas de buena calidad y gruesas, pero la técnica carece de control sobre el espesor de la película y a menudo se observan efectos de anillos cerca de los bordes de la película o precipitación durante el secado, un requisito fundamental es que el material a gotear tenga alta solubilidad en el solvente utilizado para evitar la precipitación. Otro método que es ampliamente utilizado en el depósito de películas en celdas solares poliméricas es el spin coating *Fig. 17*, este método permite la formación de películas altamente reproducible y tiene varias ventajas sobre otros tipos de depósito, principalmente durante el secado, porque permite la formación de películas muy homogéneas en una gran área, solo es necesario montar el sustrato, gotear sobre él e introducir las condiciones de tiempo y velocidad de giro [13].



**Figura 16.** Método de goteo para el depósito de solución [13]



**Figura 17.** Método de spin coating para el depósito de soluciones [13]

Respecto al solvente o el medio dispersante es necesario encontrar el medio óptimo en donde el polímero y las nanopartículas formen una mezcla homogénea, para asegurar un buen depósito. En el caso de las celdas híbridas en bulto se tiene que utilizar un solvente para el polímero pero que a la vez disperse las nanopartículas esto evita problemas de miscibilidad entre solventes o medios dispersantes. Sin embargo muchas veces se tienen que trabajar con mezclas de solventes por las características hidrofóbicas e hidrofílicas de los materiales a depositar, es entonces cuando se tienen que hacer relaciones volumen para poder obtener mezclas lo más homogéneas posibles.

## 1.7 Hipótesis

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo doctoral se pretende desarrollar celdas solares híbridas con nanopartículas y polímero. La hipótesis de que las celdas solares híbridas pueden generar fotocorriente y fotovoltaje está basada en la gran área de contacto entre las nanopartículas inorgánicas y el polímero semiconductor. Al mezclarse los dos componentes favorece la disociación del excitón y el transporte de cargas en la interface, con ello, los parámetros de salida de la celda  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y  $\eta$ . Además, con la optimización del proceso de síntesis de nanopartículas se puede reducir la resistencia en serie en las celdas solares híbridas, esto se logra al evitar los agentes acomplejantes.

## 1.8 Objetivos

El objetivo general de esta tesis es:

*Obtener celdas solares híbridas con nanopartículas de CdS y poli3-hexiltiofeno en mezcla, con parámetros de salida aceptables*

Los objetivos particulares de este trabajo son:

1. Comprensión de estructura-propiedad de las nanopartículas de CdS
2. Optimización de la microestructura de capa activa de CdS-n y P3HT en la celda solar

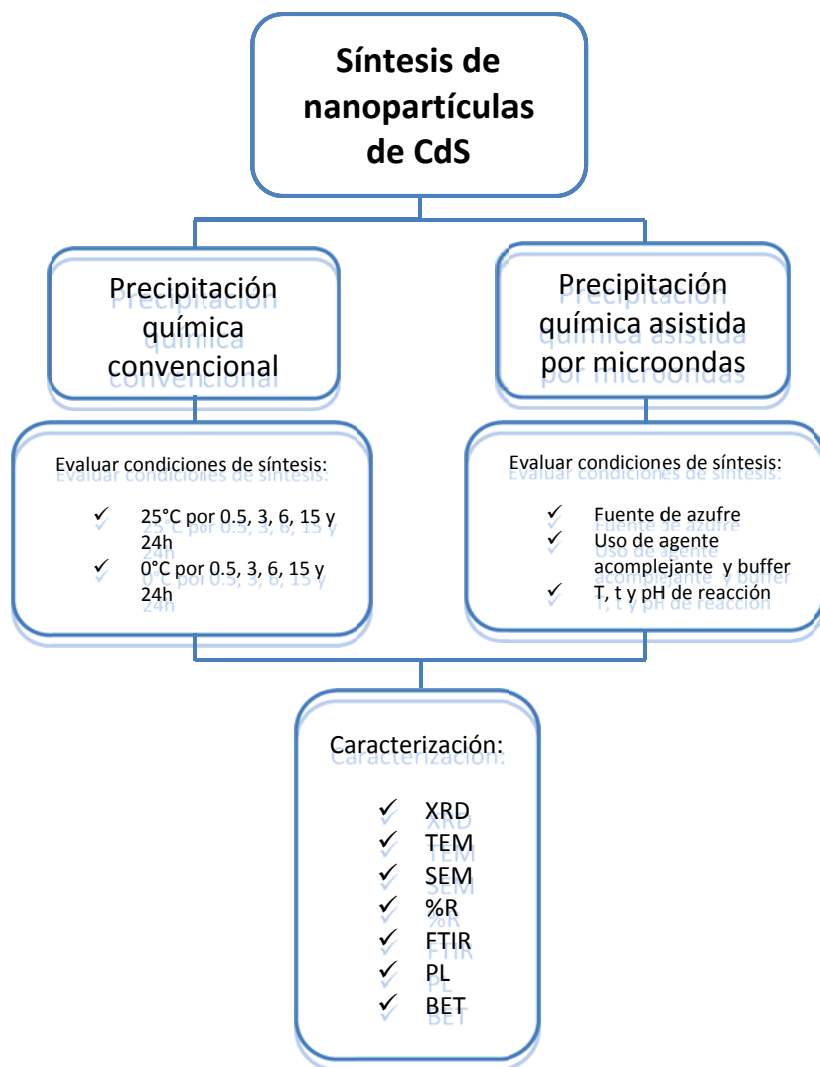
Para lograr estos objetivos se desarrollaron las heterouniones en bulto y bicapa rugosa, utilizando como material semiconductor inorgánico nanopartículas de CdS (tipo-n) sintetizadas por precipitación química convencional y asistida por microondas. Como polímero conjugado se usó el P3HT (tipo-p). Para la síntesis de nanopartículas de CdS se utilizaron métodos químicos. En una primera etapa se sintetizó el material semiconductor inorgánico, posterior a su caracterización y optimización se desarrollaron las celdas solares híbridas de heterounión en bulto (CdS-n:P3HT en un solvente) y en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT).

Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas por difracción de Rayos X, (XRD por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), Reflectancia difusa (R), Fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) y el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular el área superficial. Por otro lado, las celdas solares híbridas fueron caracterizadas por la curva corriente-voltaje (I-V) y eficiencia cuántica (EQ por sus siglas en inglés). Los resultados se presentan a lo largo de este trabajo.

## Capítulo 2: METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de nanopartículas de CdS

En este trabajo se emplearon la precipitación química convencional y la asistida por microondas para la síntesis de CdS-n (ver Fig.18).



**Figura 18.** Desarrollo experimental para la síntesis de CdS-n por precipitación química convencional y asistida por microondas



### 2.1.1 Síntesis de nanopartículas de CdS por precipitación química convencional

En este método de síntesis de CdS-n por precipitación química convencional solo intervienen la fuente de azufre y cadmio, el método fue tomado del trabajo desarrollado en la tesis de maestría el cual llevó por título: “*Síntesis de tinta de CdS nanoestructurado para depositar películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas*”. Se siguió optimizando la síntesis, en una solución de Na<sub>2</sub>S se agregó una segunda solución con acetato de cadmio (Cd(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (ver Tabla 4). La precipitación ocurre por las altas concentraciones de los iones S<sup>2-</sup> y Cd<sup>2+</sup> que excede el producto de solubilidad del CdS [65-67]. La formación de CdS ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



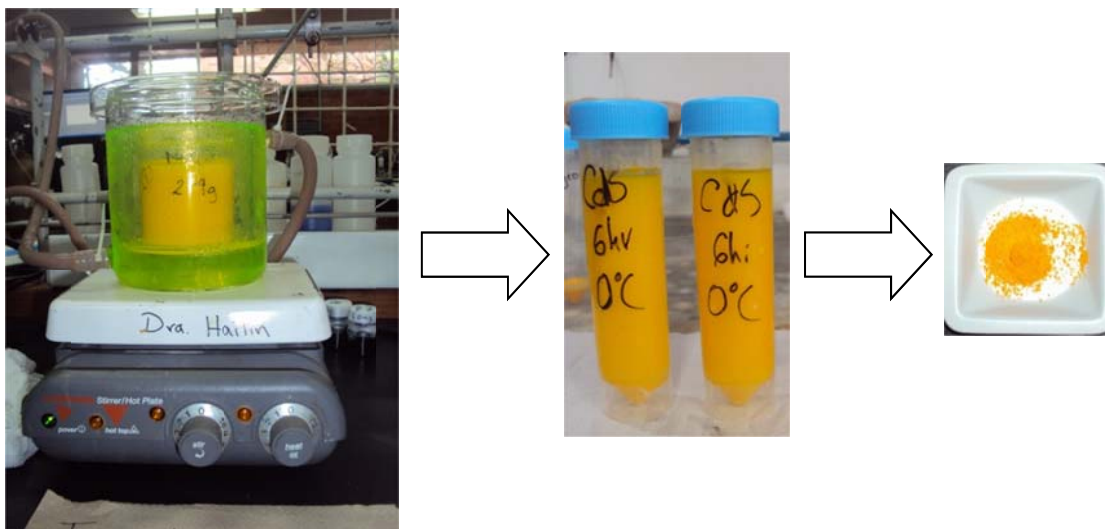
**Tabla 4.** Reactivos utilizados para la formación de CdS-n por precipitación química convencional

Reactivos	Concentración	Función
Metanol CH <sub>3</sub> OH	99.8%	Solvente
Sulfuro de sodio Na <sub>2</sub> S	0.1 M	Fuente de Azufre
Acetato de cadmio (Cd(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	0.1M	Fuente de Cadmio

Se trabajó principalmente variando el tiempo y temperatura de reacción de la síntesis (T=25 y 0°C por 0.5, 3, 6, 15 y 24 h), la idea de variar el tiempo de reacción fue permitir que los reactivos se agotaran, la temperatura de reacción se bajó a 0°C para hacer lenta la nucleación de CdS y obtener tamaños de cristal nanométrico. En un principio las nanopartículas obtenidas fueron enjuagadas con metanol, secadas a temperatura ambiente y aplicadas en las celdas solares híbridas (Fig. 19). Posteriormente se decidió experimentar un lavado exhaustivo de las nanopartículas por ultrasonido y centrifugado alternando agua y metanol (Fig. 20), con la idea de eliminar el mayor número de impurezas presentes en la superficie del material e incrementar los parámetros de salida de las celdas solares híbridas. Finalmente las nanopartículas se dejaron secar a temperatura ambiente, también se experimentó secarlas a temperatura de 50-60°C, se molieron, caracterizaron y aplicaron a las celdas solares híbridas.



**Figura 19.** Síntesis de CdS-n por precipitación química convencional sintetizadas a temperatura de reacción de 25°C , enjuagadas



**Figura 20.** Síntesis de CdS-n por precipitación química convencional sintetizadas a temperatura de reacción de 0°C, lavadas

### 2.1.2 Síntesis de nanopartículas de CdS por precipitación química asistida por microondas

A diferencia de la precipitación química convencional, la asistida por microondas tiene la ventaja de que el calentamiento del solvente ocurre al incidir las microondas sobre este, es así como ocurre la reacción. Este método fue desarrollado con la idea de disminuir el tamaño de partícula y el tiempo de reacción [52]. Para la síntesis por microondas se utilizaron reactivos típicos de depósito por baño químico. Las *Tablas 5 y 6* muestran los reactivos utilizados en la síntesis, se usó tioacetamida y tiourea como fuente de azufre.

**Tabla 5.** Reactivos utilizados en la síntesis de CdS-n por precipitación química asistida por microondas con tioacetamida como fuente de azufre.

Reactivos	Concentración	Volumen (ml)
Cloruro de Cadmio (CdCl <sub>2</sub> )	0.03M	20ml
Citrato de sodio (HOC(COONa)(CH <sub>2</sub> COONa) <sub>2</sub> )	1mM	10ml
KOH	0.67M	10ml
Tioacetamida (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NS)	0.03M	20ml
Agua Desionizada	----	60ml

**Tabla 6.** Reactivos utilizados para la síntesis de CdS-n por precipitación química asistida por microondas con tiourea como fuente de azufre

Reactivo	Concentración	Volumen (ml)
Cloruro de Cadmio ( $\text{CdCl}_2$ )	0.03M	19
Citrato de sodio ( $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$ )	0.1M	9
KOH	0.1M	--
Tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )	0.3M	19
Agua Desionizada	----	~50

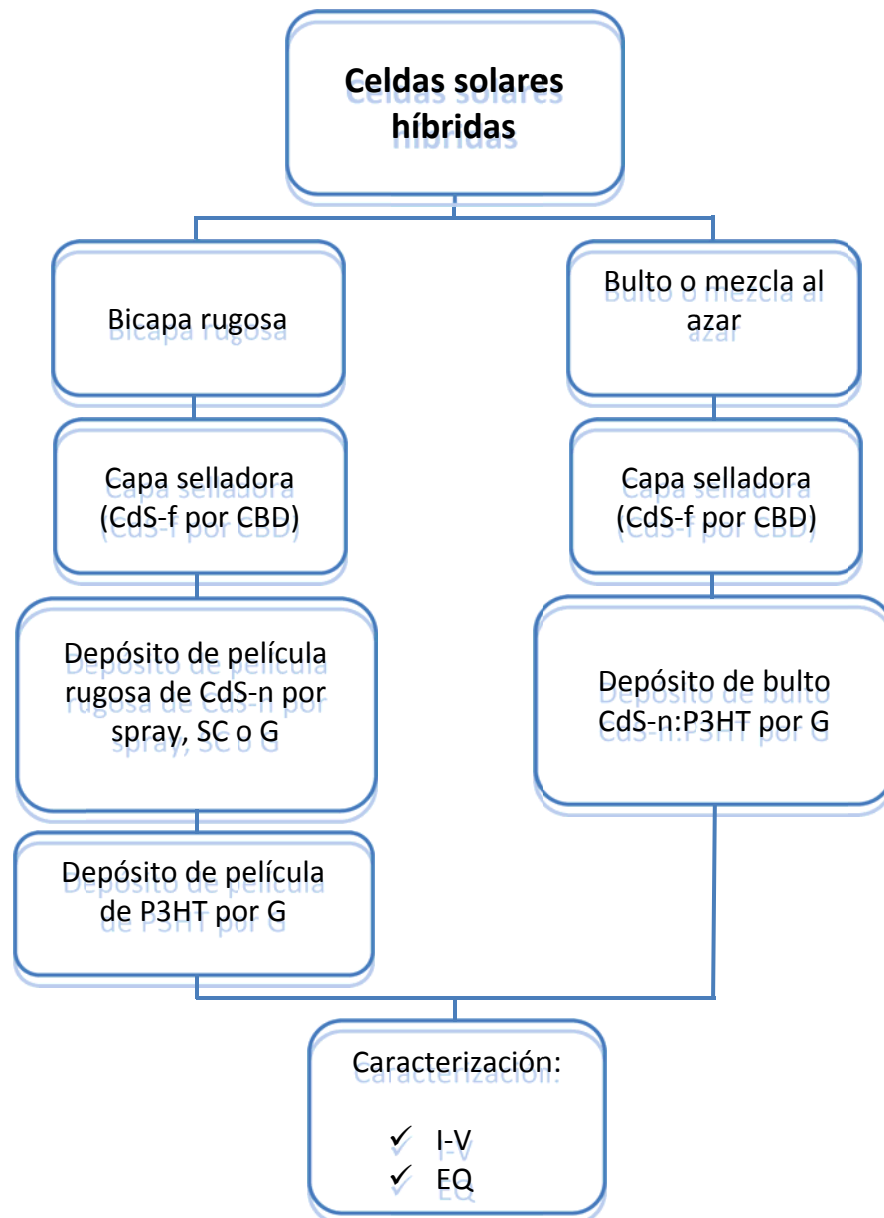
Los reactivos se agregaron en el orden mencionado bajo las siguientes condiciones:

- Potencia 600W
- Rampa 2 min
- Temperatura=50, 100 y 150°C
- Tiempo=5, 10, 15,30 y 60 min reacción , 15 min para enfriar
- Presión inicial 0.8-2 bar
- Agitación en 2

Finalmente las nanopartículas se lavaron por ultrasonido y centrifugación con metanol, se secaron a temperatura ambiente por 24 horas, se caracterizaron y aplicaron a las celdas solares híbridas.

## 2.2 Desarrollo de celdas solares híbridas con nanopartículas de CdS

Las heterouniones formadas por CdS-n y P3HT se hicieron en forma de bulto y bicapa rugosa, considerando los solventes, los métodos de depósito y los tratamientos térmicos adecuados para cada estructura que se desarrolló durante este trabajo. El procedimiento de la preparación se resume en la *Fig.21*.



**Figura 21.** Desarrollo de celdas solares híbridas de heterounión en bulto y bicapa rugosa

### 2.2.1 Capa selladora de película delgada de CdS por baño químico (CBD)

El depósito de CdS se realizó con un procedimiento ya establecido por el Dr. Nair y su grupo de trabajo [68]. El procedimiento de depósito fue denominado CdS-f (ver *Tabla 7*). Las películas delgadas de CdS se depositaron con el objetivo de funcionar como capa selladora de huecos en los dispositivos de CdS-n y P3HT de heterounión en bulto y bicapa rugosa.

**Tabla 7.** Reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de CdS por CBD

Reactivos	Concentración	Vol (ml)
Nitrato de Cadmio: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.1M	12.5
Citrato de sodio: $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$	1M	7.5
Hidróxido de amonio: $\text{NH}_4\text{OH}$	28-30%	1
Tiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0.1M	2.5
Agua destilada		26.5
Total		50

### 2.2.2 Celdas solares híbridas con nanopartículas de CdS sintetizadas: capa activa en bulto (CdS-n:P3HT) y bicapa rugosa (CdS-n/P3HT)

Las celdas solares híbridas tienen los siguientes componentes:

- Sustrato conductor transparente: Óxido de Estaño e Indio (ITO)
- Capa selladora: CdS-f (50nm de espesor aprox. por CBD)
- Semiconductor inorgánico tipo-n (aceptor): CdS-n.
- Semiconductor orgánico tipo-p (absorbedor): P3HT
- Contactos: Pintura de Carbón por spray
- Contactos metálico: Au por evaporación

La estructura de las celdas fue ITO/CdS-f/CdS-n:P3HT/CP/Au (Bulto) y ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/CP/Au (Bicapa rugosa), la elaboración de las celdas solares inicia con el depósito de una película delgada de CdS por baño químico (CdS-f) sobre un sustrato conductor transparente (ITO).

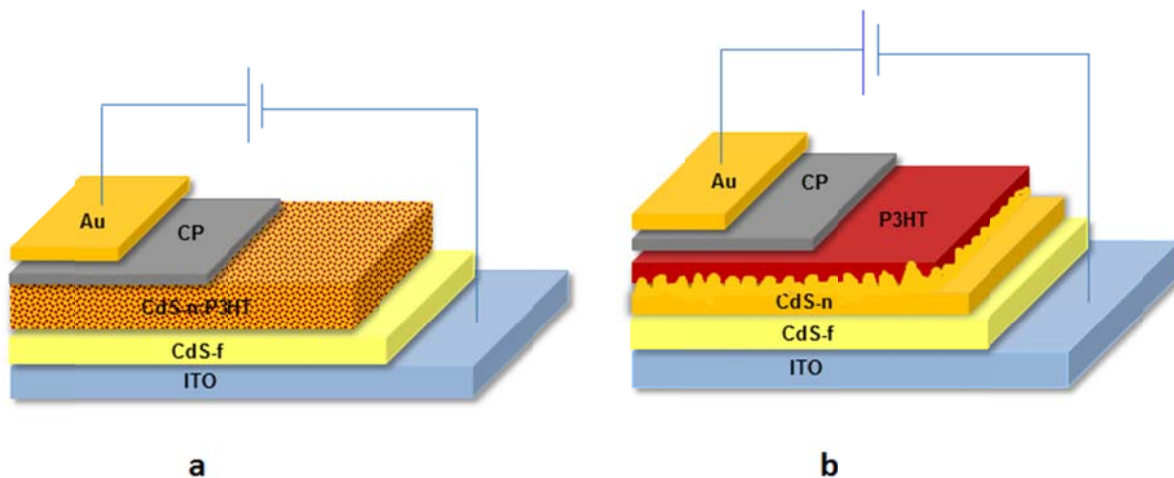
Posteriormente, para la heterounión en *bicapa rugosa* una solución de CdS-n en dimetilsulfoxido (DMSO) se depositó por spin-coating sobre CdS-f se hizo un tratamiento térmico a 180°C para eliminar los residuos de DMSO, paralelamente se preparó la solución de P3HT, disolviendo el polímero en 1,2 diclorobenceno (DCB) y se goteó en la superficie de la película rugosa de CdS-n. La película de P3HT se formó después del proceso de secado (70-80°C) sobre una parrilla, por último se hizo un

tratamiento térmico a 170°C por 10 minutos con el objetivo de ordenar las cadenas poliméricas y asegurar una mayor área interfacial [69].

Para la heterounión en *bulto* se mezclaron las nanopartículas en la solución de P3HT (utilizando DCB como solvente) en relaciones peso 1:1, 1:3, 1:6 y 1:9, el depósito sobre CdS-f se hizo por goteo y se secó (70-80°C) sobre una parrilla, por último se hizo un tratamiento térmico a 150°C por 30 minutos.

Finalmente se depositaron los contactos de pintura de carbón sobre ambas heterouniones (*bicapa rugosa* y *bulto*), el depósito se hizo por spray y posteriormente se depositaron 40 nm de Au por evaporación en la superficie del contacto de carbón. El uso de la pintura de carbón fue para incrementar el contacto óhmico y evitar la difusión de los átomos de Au [70].

Excepto por el contacto metálico todo el proceso de preparación de la celda fue en aire. El dispositivo se hornea en aire a 110°C por 10 minutos. La Fig. 22 es una representación esquemática de las heterouniones desarrolladas en este trabajo a) heterounión en *bulto* y b) heterounión en *bicapa rugosa*.



**Figura 22.** Representación esquemática de las celdas solares híbridas desarrolladas: a) capa activa en *bulto* y b) capa activa en *bicapa rugosa*

### 2.3 Análisis de las propiedades físicas de nanopartículas CdS

Se analizó la estructura cristalina de CdS-n con la técnica de difracción de rayos-X (XRD), se basan en la capacidad de los cristales para dispersar los rayos X, dispersión que se debe a la atmósfera electrónica de los átomos. En este caso la longitud de onda de los rayos X no varía y únicamente se forma una figura de difracción si se cumplen ciertas condiciones geométricas que se expresan en la Ley de Bragg:  $2d\text{Sen}\theta = n\lambda$ , donde d, es la distancia entre los planos del cristal; n, es un numero entero;  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente y  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X [71]. En los métodos de difracción de rayos X se utiliza un haz

monocromático de rayos X para irradiar un sólido cristalino cuyos átomos son capaces de dispersar el haz de rayos X. La suma de todas las ondas dispersadas da una figura de difracción que es característica de cada sustancia cristalina. Su principal utilidad es que da información acerca de la fase cristalina, identificación de la estructura cristalina, tamaño de cristales, defectos de red de la película depositada, entre otros [72]. Los patrones de XRD en este trabajo fueron corridos en un difractor de Rayos-X Rigaku Ultima IV (CuK- radiación  $\lambda = 0.154$  nm), con una velocidad de escaneo de  $1^\circ/\text{min}$  de  $10$  a  $70^\circ$  en un rango  $2\theta$ . El tamaño promedio de cristales de CdS-n fue estimado por la ecuación de Scherrer [73]:  $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ , donde  $D$  es el tamaño de cristal,  $K$  es una constante con valor de  $0.94$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos-X,  $\beta$  es el ancho a la mitad del pico (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

También se hizo un análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), la cual se ha convertido en una técnica indispensable como fuente de datos estructurales de las sustancias, con esta técnica se determina de forma cuantitativa o cualitativa la presencia o ausencia de grupos funcionales específicos en el material en estudio. Esta técnica espectroscópica se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorbe la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente es igual a la necesaria para que exista una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de alguna manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Las vibraciones de tensión y de flexión son las dos categorías básicas en las que se dividen las vibraciones. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces [74,75]. El espectro de infrarrojo es característico para cada material, si en el espectro aparecen variaciones (señales-picos) pronunciadas es indicativo que la muestra está contaminada con cantidades apreciables de impurezas de otras especies [76]. En este trabajo los espectros de FT-IR de CdS-n se obtuvieron en los espectrofotómetros GX Perkin-Elmer y Bruker Equinox 55.

La morfología de las CdS-n fue vista por TEM en el equipo JEOL JEM-1010, así como por SEM en el equipo Hitachi FE-5500. Ambas técnicas se basan en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. En la técnica de TEM un haz de electrones incide y atraviesa la muestra observada. Cuando los electrones inciden en la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una variación entre los electrones que atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La principal ventaja de TEM es su alta resolución, acercándose a  $0.08$  nm. Una muestra preparada adecuadamente permite una excelente definición de la imagen.

En el caso de las nanopartículas una muestra tomada de una solución coloidal estable permite imágenes de buena calidad [77].

Por la técnica de SEM se puede analizar la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, semiconductores, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.). Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras. La formación de la imagen depende de la recolección de las diferentes señales que se encuentran dispersas como consecuencia del haz de alta energía que interactúa con la muestra. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas: electrones retrodispersados (e1) y electrones secundarios (e2). Además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas. El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en imágenes y datos [78].

Las propiedades ópticas de CdS-n también fueron estudiadas por fotoluminiscencia, la cual es una técnica muy poderosa y útil en la caracterización de la estructura electrónica de los semiconductores para energías iguales o menores a la brecha de energía ( $E_g$ ). Es no destructiva y se pueden detectar niveles de impureza, defectos estructurales, calidad cristalina de la muestra, así como la  $E_g$ . La intensidad de la señal observada puede correlacionarse con la densidad de defectos y por consiguiente con la calidad de la muestra. En esta técnica la muestra es excitada con un haz de luz de energía mayor que la  $E_g$  del material, la muestra produce una respuesta que es analizada por medio de la luz emitida. La medición de fotoluminiscencia consiste en hacer que el material en estudio absorba energía en forma de luz, y luego pierda parte de esa energía también en forma de luz. Es esta luz emitida por el material la que da información que buscamos [79]. En este trabajo se usó el equipo Perkin-Elmer Fluorimeter LS55, con una longitud de onda de excitación de 390 nm para los espectros de emisión y un filtro de 430nm para eliminar la segunda onda armónica.

Otras mediciones ópticas son la transmisión, absorción y reflectancia. Son medidas de rutina realizadas a los semiconductores que ayudan a la determinación del coeficiente de absorción. En este trabajo se midió la reflectancia difusa de las CdS-n con el espectrofotómetro Shimadzu UV3101 PC utilizando la esfera de integración. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra a analizar y medir la intensidad de la luz reflejada en función de la longitud de onda. La energía de un fotón  $E$ , está dada por la ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.1)$$

Donde  $E$  es la energía del fotón,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz. En el caso donde existe reflectancia difusa en la superficie el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) puede ser evaluado por la expresión de Kubelka-Munk:



$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (2.2)$$

Donde  $k$  es el coeficiente de absorción y  $s$  la dispersión [80-82]. La ecuación de Tauc que relaciona el coeficiente de absorción con la  $E_g$  del material está dada para transiciones directas e indirectas.

$$\text{Para transiciones directas: } \alpha = (A(h\nu - E_g))^2 \quad (2.3)$$

$$\text{Para transiciones indirectas: } \alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.4)$$

En estas ecuaciones  $A$  es una constante la cual depende de la masa efectiva del electrón y del índice de refractancia del material. De acuerdo con la ecuación para transiciones directas un gráfico de  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  vs  $h\nu$  podría ser una línea recta y extrapolando la porción de la línea recta hacia el eje de  $h\nu$  se puede obtener el valor directo de la  $E_g$ .

El valor del área superficial es un parámetro importante cuando se trabaja con nanopartículas. El método más usado para el cálculo del área superficial es el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El método de BET se basa en la adsorción física de un gas inerte en la superficie sólida, generalmente nitrógeno como adsorbato y se determina la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio a su punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones menores a una atmósfera. Los datos obtenidos son los volúmenes de gas adsorbido a una serie de presiones en la cámara de adsorción [83,84]. Las CdS-n fueron sometidas a un proceso de desgasificación a 200°C por 6 h y posteriormente se midió la isoterma en un baño de nitrógeno en un equipo Quantachrome Nova 2200e.

## 2.4 Análisis del desempeño fotovoltaico de las celdas solares híbridas de CdS- n y P3HT

Las curvas de corriente- voltaje (I-V) de las celdas solares híbridas se midieron bajo condiciones estándar de 1 Sol en un simulador solar (Oriel) con lámpara de Xenón ajustada a 1000 W/cm<sup>2</sup>. La iluminación se realizó a través del sustrato y la medición se hizo en condiciones ambientales.

También se midió la eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares híbridas, la EQE representa el número de electrones que son extraídos de la celda (en condiciones de cortocircuito) por cada fotón incidente. La EQE es una magnitud de gran importancia en la práctica para caracterizar el comportamiento interno de las celdas solares, la medición experimental es directa iluminando la celda con luz monocromática de irradiancia conocida y midiendo la corriente de cortocircuito generada [85]. La EQE está definida como:

$$EQE = \frac{\text{Número de electrones}}{\text{Número de fotones}} = \frac{J_{sc} hc}{\lambda e} = \frac{1240 J_{sc}}{P_{in} \lambda} \quad (2.4)$$

donde  $J_{sc}$  es la corriente en cortocircuito ( $A/cm^2$ ),  $P_{in}$  la potencia de la luz ( $W/cm^2$ ),  $h$  es la constante de Planck (J.s) y  $c$  es la velocidad de la luz (m/s). Un valor alto de EQ no garantiza una buena conversión de energía. La eficiencia cuántica de las celdas solares es generalmente mucho menor que el 100% debido a las pérdidas asociadas con la reflexión de fotones incidentes, su imperfecta absorción por el material fotoactivo y recombinación de los portadores de carga [48]. Además, hay pérdidas de resistencia eléctrica en la celda y en el circuito externo.

En este trabajo se midió la EQE de las celdas solares híbridas en un simulador solar (Science Tech) con una lámpara de Xenón de 150W.

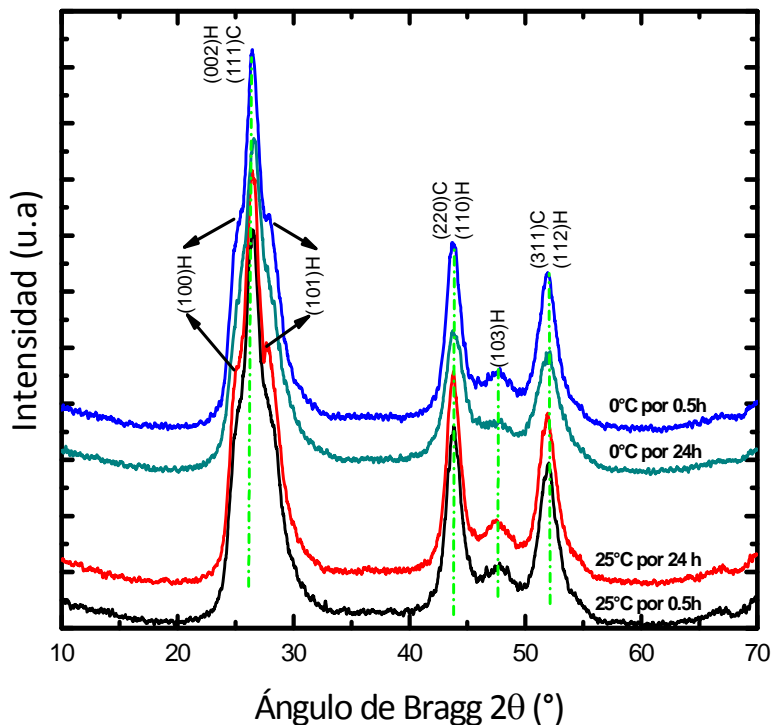
## Capítulo 3: NANOPARTÍCULAS DE CdS SINTETIZADAS POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA CONVENCIONAL Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

En este capítulo se describirán las estructuras cristalinas, morfológicas, ópticas y de superficie de CdS-n, sintetizadas por precipitación química convencional, en función de temperatura de síntesis y proceso de lavado. Se analizará la influencia de esas propiedades en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares híbridas correspondientes.

Parte de los resultados expuestos en este capítulo fueron publicados en *J Mater Sci: Mater Electron* DOI 10.1007/s10854-014-2072-2 el artículo fue titulado “*Solution synthesized CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications*” por **Claudia Martínez-Alonso**, Hugo J. Cortina-Marrero, C. Selene Coria-Monroy, M. C. Arenas, M. E. Nicho & Hailin Hu,

### 3.1 Efecto de la temperatura y tiempo de síntesis de CdS-n

La Fig.23 muestra los difractogramas de CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 0.5 y 24 h en agitación constante y enjuagadas con metanol.

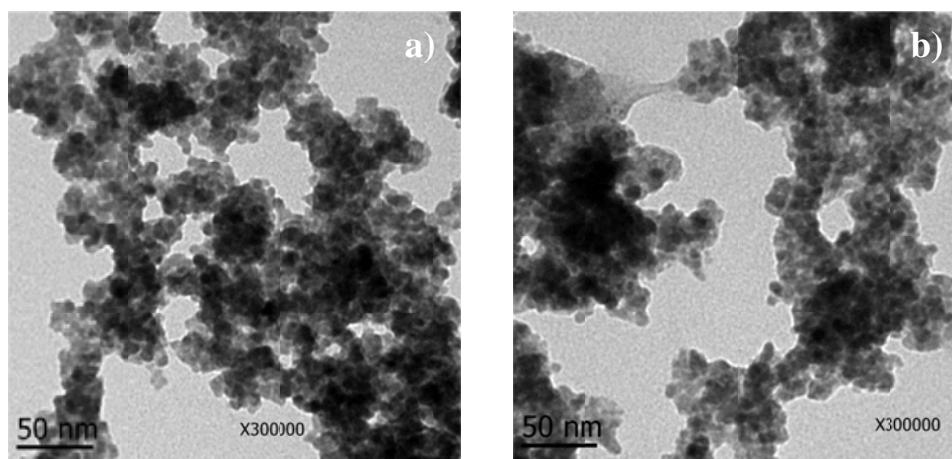


**Figura 23.** XRD de CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 0.5 y 24 h. Los precipitados fueron enjuagados con metanol.

Se observa un pico pronunciado en  $26.5^\circ$  aproximadamente de la fase hexagonal (002) y cúbica (111) y todos los demás picos fuertes de las dos fases en los 4 productos, lo cual sugiere que pueden co-existir las dos fases cristalinas en los productos obtenidos. Los difractogramas de las muestras sintetizadas a  $25^\circ\text{C}$  por 24h y  $0^\circ\text{C}$  por 0.5h muestran ligera presencia de los picos (100) y (101), característicos de la fase hexagonal (Geenockite, PDF#41-1049). En cambio las síntesis a  $25^\circ\text{C}$  por 0.5h y  $0^\circ\text{C}$  por 24h no presentan los picos (100) y (101). Sin embargo no podemos afirmar que la fase para estas CdS-n sea predominantemente cúbica (Hawleyite, PDF#10-0454), ya que el ancho del pico abarca el área en donde difractan los cristales en fase hexagonal en  $2\theta$  ( $24.8^\circ$  y  $28.2^\circ$ ), además se puede observar un pequeño pico a  $47.8^\circ$  en todas las muestras, característico de la fase hexagonal [86].

Otro punto importante que se observó en los difractogramas de la *Fig. 23* es que para los rangos de temperatura y tiempo de síntesis,  $0^\circ\text{C}$  vs  $25^\circ\text{C}$  y 0.5 h vs 24 h, no se logran ver los efectos sobre la cristalinidad de los productos de CdS-n. Esto sugiere que la cinética de reacción de CdS-n en una solución que no contiene ningún acomplejante de cadmio es muy rápida, que aún para una temperatura alrededor de  $0^\circ\text{C}$  la formación de CdS-n es muy rápida.

En la *Fig. 24* se muestran las imágenes de TEM de las muestras de CdS-n sintetizadas a  $25^\circ\text{C}$  por 0.5 h y 24 h. El tamaño de cristal de las muestras de CdS-n se obtuvo a partir de XRD y TEM, enlistado en la *Tabla 8*.



**Figura 24.** TEM de CdS-n sintetizado y enjuagado a: a)  $25^\circ\text{C}$  por 0.5 y b)  $25^\circ\text{C}$  por 24h, dispersas en DMSO

Se observa que el tamaño de cristal promedio obtenido por XRD es de 9.5nm y por TEM de 5nm. En la *Fig. 24*, las imágenes de TEM muestran que las nanopartículas presentan forma esférica y cierto grado de aglomeración, el diámetro promedio de los cristales fue de 5nm, no se logró ver el efecto del tiempo en la morfología de los productos de CdS-n sintetizados a  $25^\circ\text{C}$  por 0.5 y 24h. Como se mencionó anteriormente esto es indicativo de

que la cinética de reacción de CdS-n en una solución que no contiene ningún acomplejante de cadmio es muy rápida.

**Tabla 8.** Tamaño de cristal de CdS-n enjuagadas, estimados por XRD y TEM

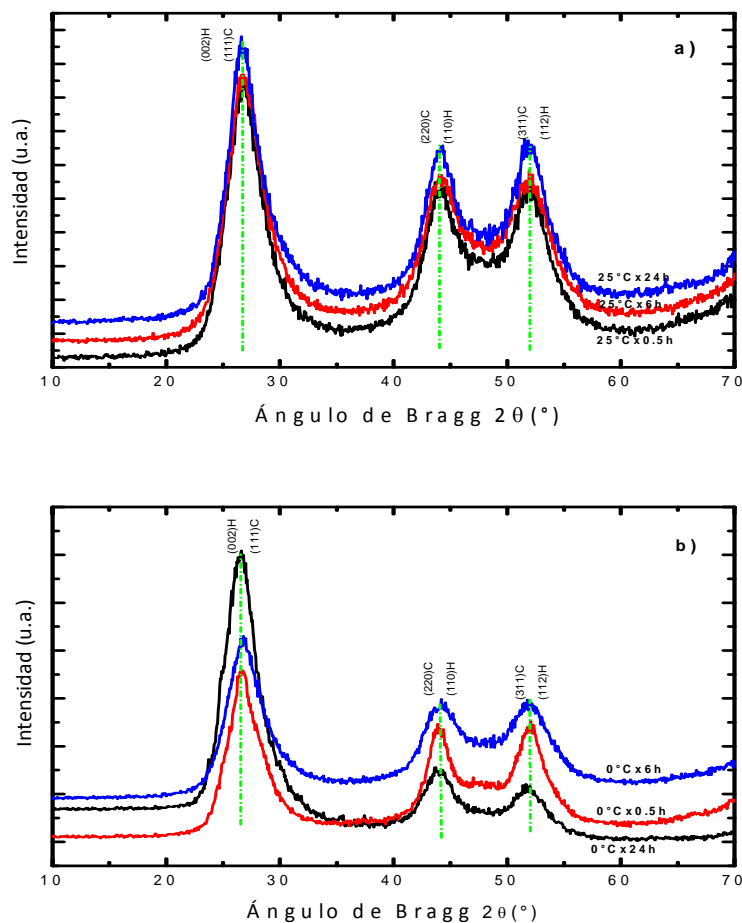
Muestra	Tamaño de cristal por XRD (nm)	Tamaño de cristal por TEM (nm)
25°C por 0.5h	9.6	7
25°C por 24h	9.5	6
0°C por 0.5h	10.1	5
0°C por 24h	9.5	3

### 3.2 Efecto del lavado de los productos de CdS-n

Debido a que la cinética de la precipitación química en una solución con solo fuentes de cadmio y azufre es muy rápida, el proceso de lavado post-síntesis es crucial no solo para eliminar las impurezas sino también para romper los cúmulos formados por el proceso acelerado de la reacción. Por tal motivo se decidió hacer lavados exhaustivos de los productos de CdS-n alternando agua-metanol. Posteriormente se secaron a temperatura ambiente, todo esto con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de impurezas y evitar la nueva aglomeración por el proceso de calentamiento.

#### 3.2.1 Estructura cristalina y tamaño de cristales de CdS-n

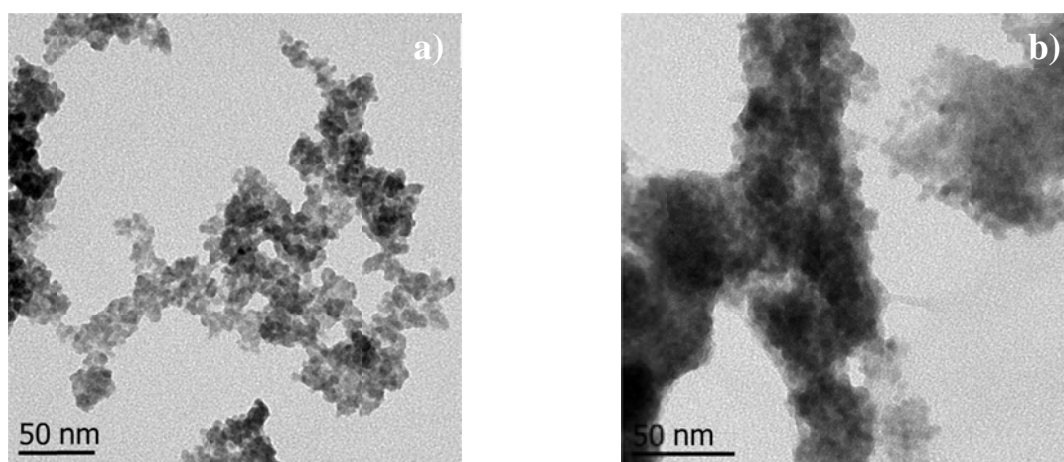
En este caso, las condiciones de síntesis fueron de 0.5, 3, 6, 15 y 24h a 0 y 25°C. Debido a la similitud de los difractogramas de los productos sintetizados a diferentes intervalos de tiempo, la *Fig. 25a* y *25b* solo muestran los difractogramas de las CdS-n sintetizadas a 0.5, 6 y 24h a 25 y 0°C. Posterior a la síntesis las CdS-n fueron lavadas con agua y metanol exhaustivamente.



**Figura 25.** XRD de CdS-n sintetizadas y lavadas: a) 0.5, 6 y 24h a 25°C y b) 0.5, 6 y 24h a 0°C

Se observa que los difractogramas no presentan diferencia entre los tiempos de síntesis y temperatura de reacción. Existe un pico pronunciado a 26.5° aproximadamente de la fase hexagonal (002) y cúbica (111). Sin embargo no se observa la presencia de los picos (100) y (101) característicos de la fase hexagonal, pero sucede lo mismo que lo observado en la Fig. 23, el ancho del pico principal abarca el área en donde difractan los cristales en fase hexagonal en  $2\theta$  (24.8° y 28.2°), por lo tanto no podemos afirmar que la fase para estas CdS-n es predominantemente cúbica [86], además la superposición de los picos a 44.0° y 52.1° podrían estar cubriendo el pequeño pico hexagonal a 47.8°, por estos motivos podemos suponer que las CdS-n obtenidas después de lavado exhaustivo y secado a temperatura ambiente aún conservan la estructura hexagonal con cristales de menor tamaño [86]. Podemos decir que no existe tendencia en cuanto a tiempo y temperatura de reacción se refiere. Si hacemos una comparación entre la Fig. 25a y Fig. 25b, los difractogramas de CdS-n se traslapan en todos los picos, por lo tanto se observó que el lavado no influyó en su estructura cristalina, sin embargo influyó directamente en el tamaño de cristal [87,88].

La morfología de las CdS-n fue vista por TEM. Se hicieron mediciones para las CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 0.5 y 24h lavadas exhaustivamente con agua y metanol. La Fig. 26 corresponde a imágenes de CdS-n sintetizadas a (a) 25°C por 0.5h y (b) 25°C por 24 h, dispersas en DMSO. En general, se observa que las nanopartículas presentan una forma esférica y cierto grado de aglomeración, el diámetro promedio de los cristales fue de 4 nm para las muestras lavadas, más pequeños que las enjuagadas (Fig. 24). Es evidente que el proceso de lavado por centrifugado y ultrasonido redujo el tamaño de cristal de las CdS-n, esto confirma los resultados de XRD en donde el tamaño de cristal disminuyó al lavar las CdS-n.



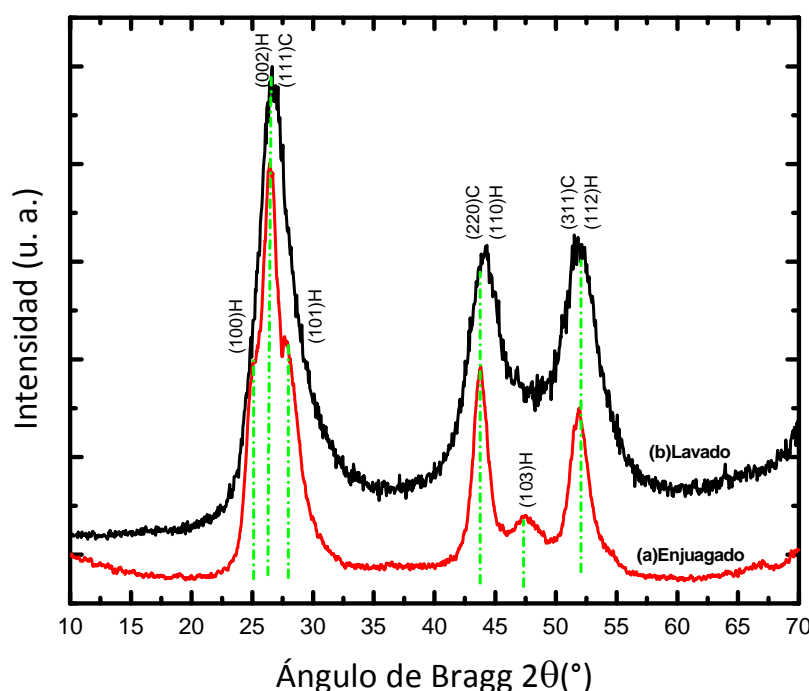
**Figura 26.** TEM de CdS-n sintetizado y lavado: a)25°C por 0.5h y b)25°C por 24h, dispersas en DMSO

La Tabla 9, muestra el tamaño de cristal obtenido por XRD y TEM de las CdS-n lavadas.

**Tabla 9.** Tamaño de cristal de CdS-n lavadas, estimados por XRD y TEM

Tiempo (h)	Tamaño de cristal por XRD (nm)		Tamaño de cristal por TEM (nm)	
	0°C	25°C	0°C	25°C
0.5	2.2	2.1	5	4.5
3	2.1	1.6	3.75	4
6	2.1	2.1	4	4
24	2.3	2.2	3	4.5

Como se ha observado en la *Fig. 23* y *Fig. 25* se determinó la fase cristalina y el tamaño de cristal de CdS-n por XRD y los resultados indican que el tamaño de cristal depende más del proceso de lavado que de la temperatura (0 y 25°C) y el tiempo (0.5, 6, y 24 h) de reacción. A continuación se muestra un gráfico de XRD comparativo de los procesos de enjuagado (a) y lavado (b) de CdS-n sintetizadas a 25 °C por 24 h, *Fig. 27*. Es evidente que las muestras enjuagadas presentan planos cristalinos de la estructura hexagonal, pero después de lavar la muestra por centrifugado y ultrasonido, los picos cristalinos se volvieron muy anchos, disminuyendo el tamaño de cristal al interior de las partículas. Para las CdS-n enjuagadas el tamaño de cristal fue de 9.5 nm y 2.2 nm para las muestras lavadas como ya se observó en las *Tablas 8* y *9*.



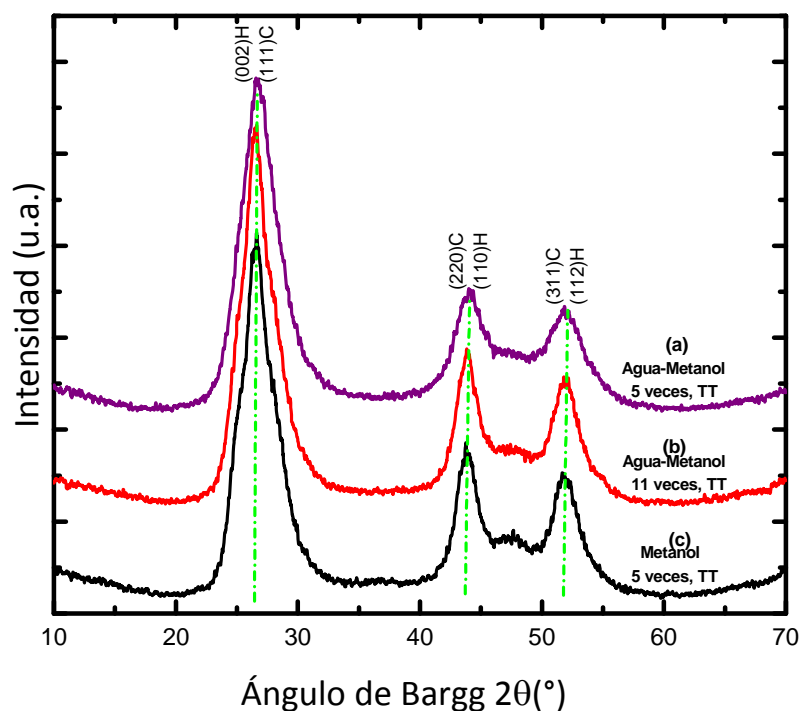
**Figura 27.** XRD comparativo de los procesos de enjuagado (a) y lavado (b) de CdS-n sintetizado a 25 °C por 24 h

### 3.2.2 Optimización del proceso de Lavado de CdS-n

Al observar que el proceso de lavado influía en el tamaño de cristal considerablemente, se intentó optimizar dicho proceso. Se redujo el número de lavados alternando agua-metanol (5 veces) y se hizo otro nuevo proceso de lavado solo con metanol (5 veces), con la finalidad de evitar que las CdS-n estuvieran en contacto con el agua y tuvieran un mejor desempeño en la celda. Además, ahora las CdS-n fueron secadas entre 50-60°C por 48h en vacío. La *Fig. 28* hace un comparativo de las nanopartículas mencionadas, con la finalidad de visualizar más el efecto del nuevo lavado y secado se agregó un difractograma de CdS-n lavada exhaustivamente (11 veces) y secada entre

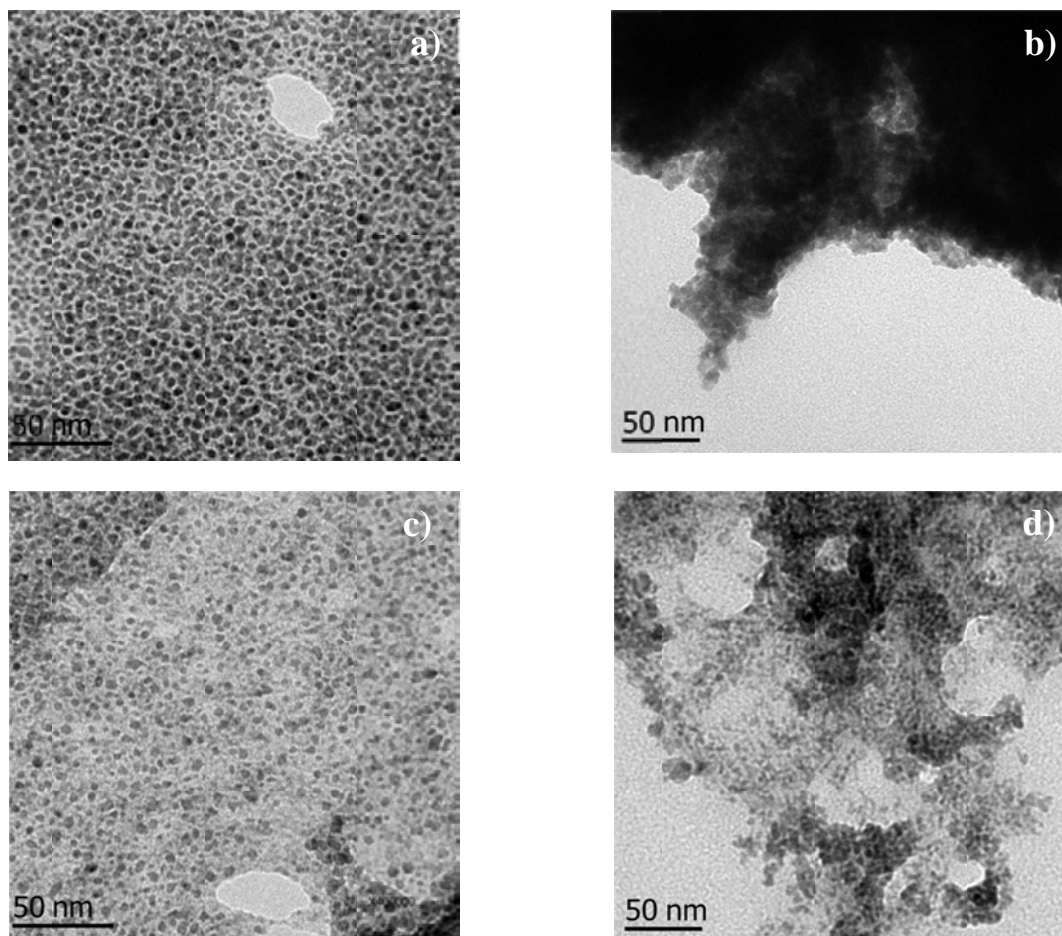


50-60°C. Se observa que las muestras lavadas 5 veces son muy parecidas en todos sus picos, así como en el tamaño de cristal (8.5nm), el cual es semejante a la muestra enjuagada (9.5nm).



**Figura 28.** XRD de CdS-n comparativo de lavados: Agua-Metanol 5 veces (a) Agua-Metanol 11 veces (b) y Metanol 5 veces (c)

Aquí pudimos observar que el proceso de lavado con 5 veces no redujo el tamaño de cristal, esto se atribuyó a un menor tiempo en el ultrasonido. El ultrasonido ha sido usado con éxito en química, tanto para la síntesis como para el proceso de lavado de los productos finales. Un punto importante del ultrasonido en el proceso de lavado es que al incidir las ondas sobre la solución provocan que las burbujas generadas colapsen y esta energía desprende las impurezas presentes en el material [87], lo cual permite que las nanopartículas queden libres de impurezas en la superficie. La Fig. 29 corresponde a la morfología por TEM de CdS-n sintetizadas a 0°C por 0.5h: a) enjuagado, b) lavado y 0°C por 24h: c) enjuagado y d) lavado, dispersas en DMSO.



**Figura 29.** TEM de CdS-n sintetizado a 0°C por 0.5h: a) enjuagado, b) lavado y CdS-n sintetizado a 0°C por 24h: c) enjuagado, d) lavado, dispersas en DMSO.

Estas CdS-n muestran la misma morfología que las vistas en la Fig. 24 y Fig. 26, se observa que presentan forma esférica y cierto grado de aglomeración, el diámetro promedio de los cristales fue de 5nm para CdS-n enjuagado y 4nm para las muestras lavadas. Como se observó por XRD, es evidente que el proceso de lavado por centrifugado y ultrasonido redujo el tamaño de cristal de las CdS-n y no así la temperatura y el tiempo de síntesis.

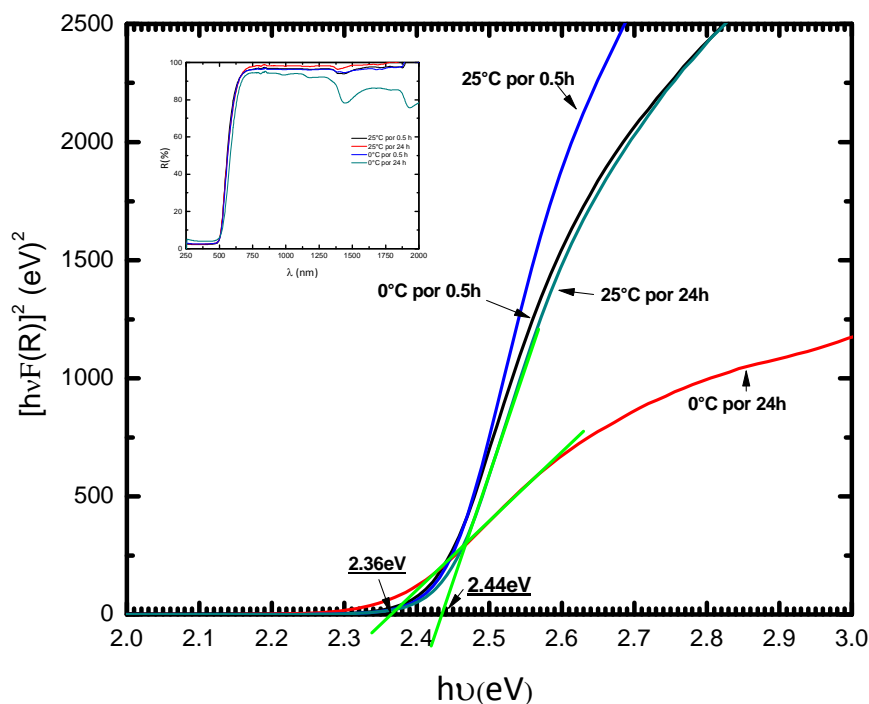
### 3.3 Propiedades Ópticas de CdS-n

#### 3.3.1 Brecha de energía por reflectancia difusa

La medición de la reflectancia difusa se hizo para las CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 0.5 y 24h enjuagadas y lavadas. Para realizar la medición se hicieron pastillas de CdS-n. Como material nanométrico, el tamaño de cristal de los precipitados de CdS muestra

influencia en las propiedades ópticas como es el valor de la  $E_g$  [89]. Las Fig. 30-32 muestra las gráficas Tauc de los espectros de reflectancia difusa. El coeficiente de absorción en la gráfica Tauc fue sustituido por la relación de Kubelka-Munk  $F(R) = (1-R)/2R = k/s$ . Se observó que las CdS-n enjuagadas tienen una  $E_g$  promedio de  $2.44 \pm 0.04$  eV, un valor muy cercano a la  $E_g$  del CdS en bulto.

En la Fig. 30 se muestran la gráfica de Tauc de los espectros de reflectancia difusa, con la correspondiente gráfica anidada de la reflectancia obtenida de las CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 0.5 y 24h enjuagadas.

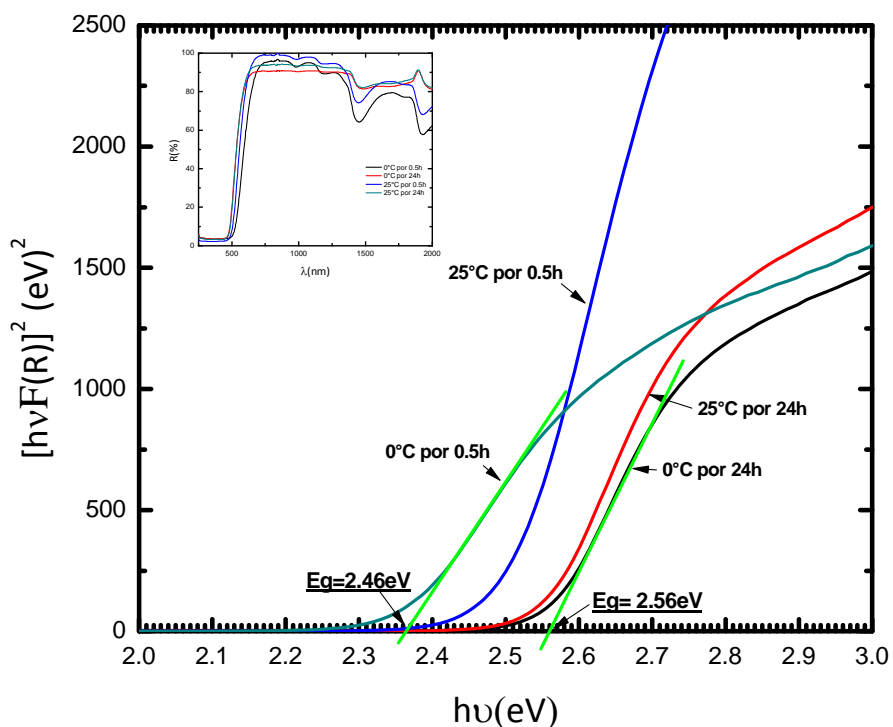


**Figura 30.** Gráfica Tauc de CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 0.5 y 24h enjuagadas, con la correspondiente gráfica anidada de la reflectancia difusa

Si hacemos comparativos tanto de tiempo como de temperatura de reacción, no se observa alguna tendencia marcada en cuanto a los valores de  $E_g$  para las CdS-n enjuagadas. Como ya se observó por XRD y TEM las variables tiempo y temperatura no

afectaron a la cristalinidad de las CdS-n sintetizadas. El valor más grande de  $E_g$  se obtuvo para los precipitados sintetizados a 25°C por 24h, siendo este de 2.44 eV y el valor más pequeño fue de 2.36 eV para los precipitados sintetizados a 0°C por 24h. Como se mencionó anteriormente al estar sintetizando nanopartículas los resultados de  $E_g$  deberían de ser mayores al de CdS en bulto (2.42eV), por efecto del confinamiento cuántico. Sin embargo aquí se observa que no existe aumento considerable en la  $E_g$ , esto se puede atribuir a la presencia de impurezas en las CdS-n sintetizadas (enjuagadas), las cuales fueron retiradas después del lavado exhaustivo con agua y metanol.

En la *Fig. 31* se muestran la gráfica Tauc de los espectros de reflectancia difusa, con la correspondiente gráfica anidada de la reflectancia obtenida de las CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 0.5 y 24h lavadas.



**Figura 31.** Gráfica Tauc de CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 0.5 y 24h lavadas, con la correspondiente gráfica anidada de la reflectancia difusa

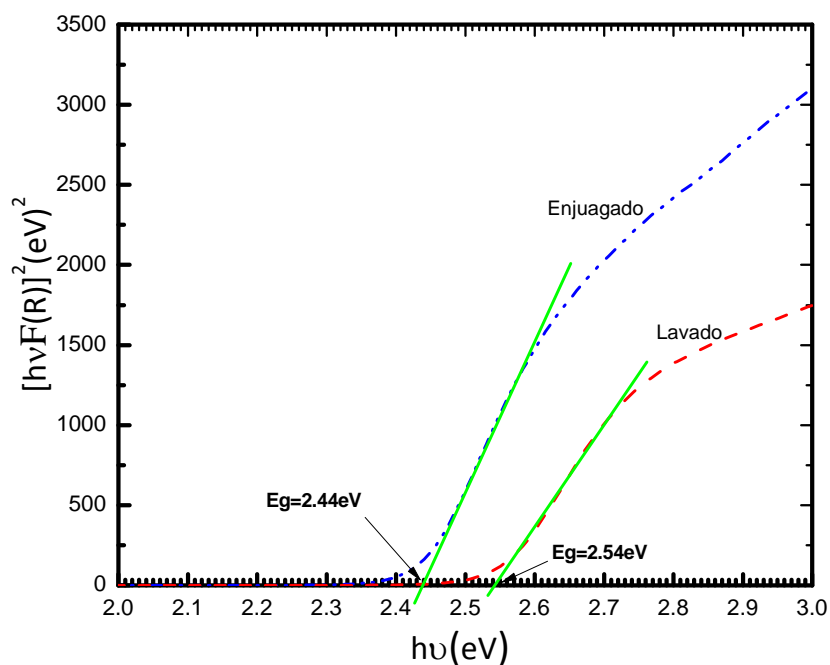
Al igual que en la *Fig. 30*, no se observa ninguna tendencia en cuanto a tiempo y temperatura de reacción se refiere. Sin embargo, es evidente el aumento de la  $E_g$  después de lavar las CdS-n, para los precipitados sintetizados a 0 y 25°C por 24h, 25°C por 0.5h, no así para la síntesis de 0°C por 0.5h en donde el valor de  $E_g$  fue menor al del CdS en bulto. El aumento de la  $E_g$  puede ser atribuido a la eliminación de

impurezas presentes en el material. En estos casos, la estructura electrónica es modificada a bandas electrónicas continuas o niveles electrónicos discretos, lo cual incrementa el valor de la  $E_g$  [48,90]. Un valor menor de  $E_g$  puede ser por presencia de impurezas o defectos del material. La *Tabla 10* muestra los valores obtenidos de  $E_g$  para las CdS-n enjuagadas y lavadas.

*Tabla 10.*  $E_g$  de CdS-n enjuagadas y lavadas.

Muestras CdS-n	$E_g$ (eV) Enjuagadas	$E_g$ (eV) Lavadas
0°C por 0.5h	2.42	2.36
0°C por 24h	2.36	2.56
25°C por 0.5h	2.42	2.50
25°C por 24h	2.44	2.54

En la *Fig.32* se muestra un comparativo del efecto del lavado de las CdS-n en la  $E_g$ . Los resultados mostrados corresponden a las nanopartículas sintetizadas a 25°C por 24h, después de enjuagadas y lavadas.

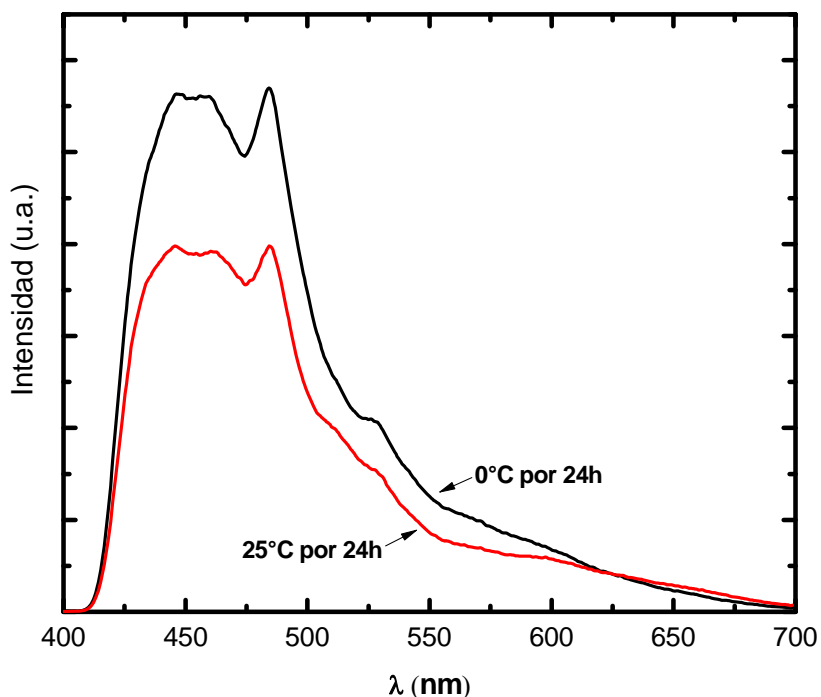


*Figura 32.* Comparativo del efecto del lavado de las CdS-n, sintetizadas a 25°C por 24h, en la  $E_g$

Como ya se mencionó anteriormente después de lavar las CdS-n varias veces alternando agua y metanol, el valor de la  $E_g$  se incrementa considerablemente. Este incremento de  $E_g$  puede ser por la eliminación de impurezas presentes en las CdS-n y/o la reducción del tamaño de cristal.

### 3.3.2 Fotoemisión por Espectro de Fotoluminiscencia (PL)

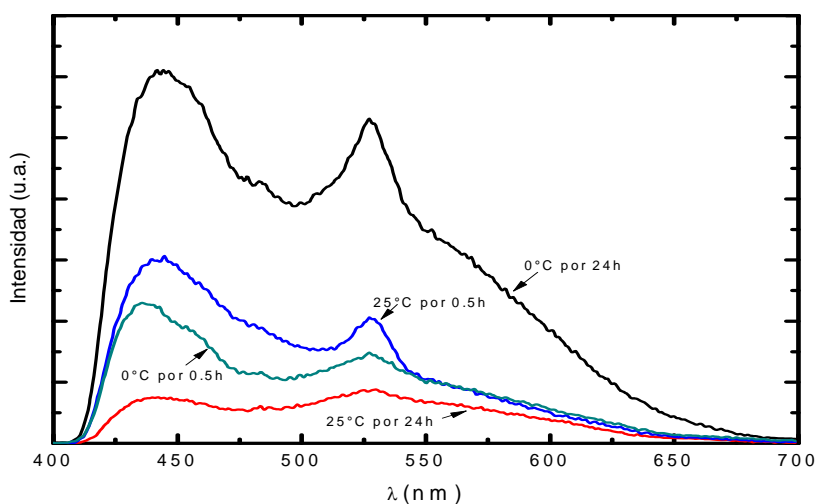
Se midió fotoluminiscencia a las muestras sintetizadas a 0 y 25°C por 24h enjuagadas y también a las muestras sintetizadas a 0 y 25°C por 24 y 0.5 h lavadas. Para la medición de PL, las muestras de CdS-n fueron dispersadas en agua. Debido a la baja intensidad de la luz incidente procedente de una lámpara de xenón en el espectrómetro de fluorescencia, gran parte de los espectros de emisión podrían provenir de estados de la superficie de las CdS-n. La *Fig. 33* muestra los espectros de emisión para las muestras de CdS-n enjuagadas sintetizadas a 0 y 25°C por 24 h.



**Figura 33.** Espectros de emisión de CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 24 h y posteriormente enjuagadas.

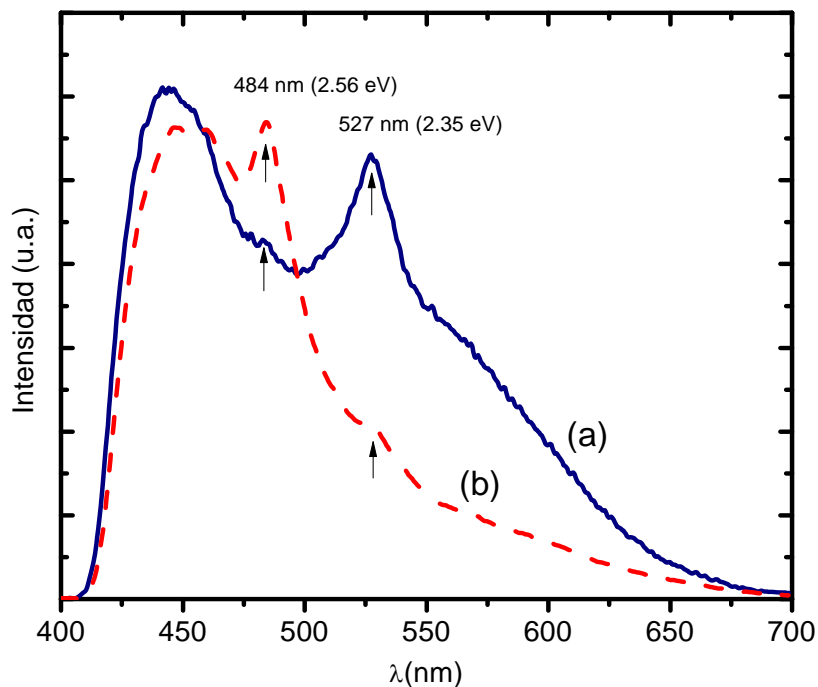
El filtro de corte fue a 430 nm, el pico alrededor de 450nm (2.75eV) puede ser atribuido a CdS solubles, y la emisión de 484 nm (2,56 eV) en las muestras enjuagadas correspondería a la transición banda a banda de nanopartículas de CdS [91]. La emisión a 527 nm (2,35 eV) es relacionada con el CdS en bulto [92], mientras que las

longitudes de onda de emisión de más de 550 nm (2,25 eV) provienen de los estados superficiales de las CdS-n. Las muestras enjuagadas no mostraron señales en la zona de emisión de longitud de onda mayor, probablemente por la presencia de impurezas no fotoluminiscentes (acetato de sodio y/o sulfato de sodio) en la superficie de los precipitados. Por el contrario, las muestras lavadas por ultrasonido y centrifugación sintetizadas a 0 y 25°C por 24 y 0.5h (Fig.34) presentaron menos impurezas en la superficie por lo que fueron más fotoluminiscentes en longitudes de onda que corresponden a estados de la superficie del semiconductor debido a su gran área superficial y la reacción con el oxígeno. En longitudes de onda de emisión menores a 550nm presentan un comportamiento muy similar a las CdS-n enjuagadas. Como en XRD y en reflectancia difusa, el factor que distingue los espectros de PL de los productos de CdS-n fue el proceso de lavado en lugar de la temperatura y tiempo de reacción.



**Figura 34.** Espectros de emisión de CdS-n lavadas sintetizadas a 0 y 25°C por 24 h y 0.5 h

La Fig. 35 hace una comparación del proceso de enjuagado y lavado en las CdS-n sintetizadas a 0°C por 24 h, los espectros de emisión ya fueron descritos en las Fig. 33 y 34. Es evidente la diferencia entre las CdS-n enjuagadas y lavadas. Como se mencionó anteriormente las muestras enjuagadas presentan menos emisiones a longitudes de onda mayor a 550nm contraria a las muestras lavadas que presentan menos impurezas en la superficie por efecto del lavado y son más fotoluminiscentes a longitudes de onda que corresponden a estados de superficie del semiconductor.



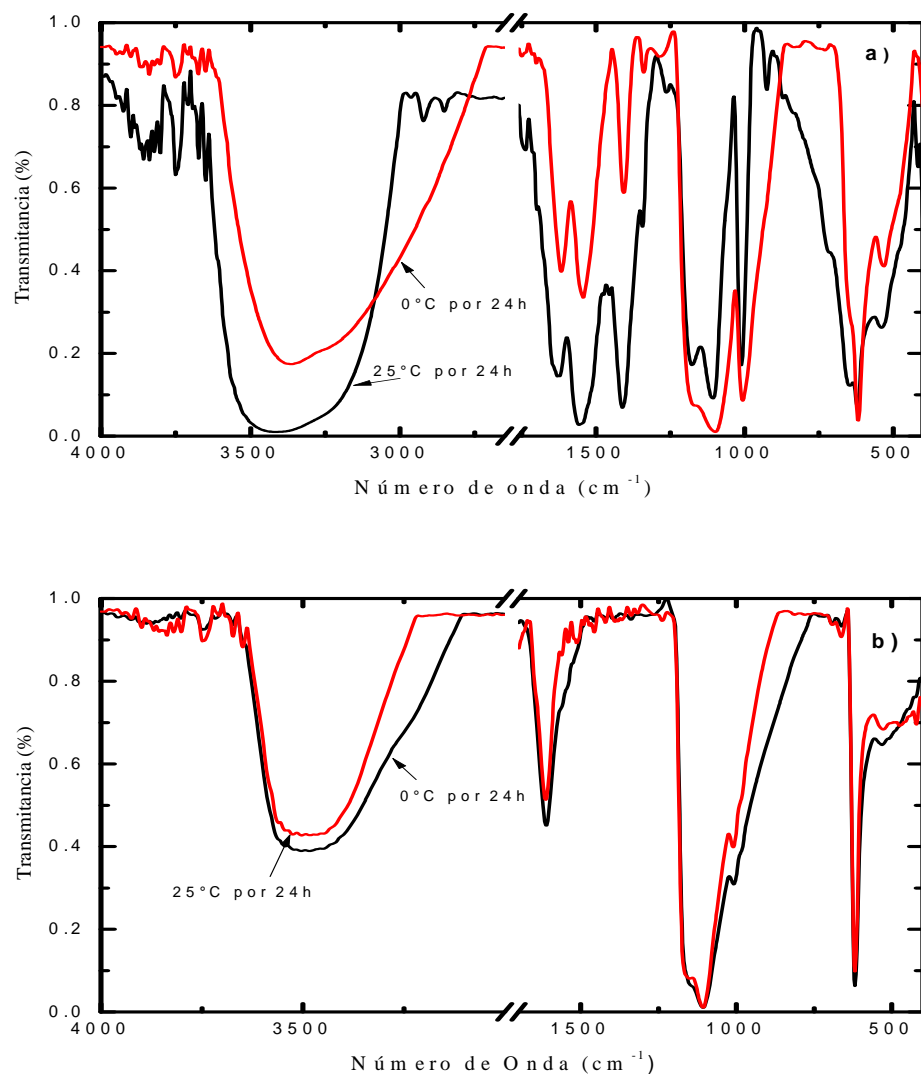
**Figura 35.** Espectros de emisión fotoluminiscente comparativos de CdS-n sintetizadas a 0°C por 24 h: a) lavadas y b) enjuagadas

### 3.4 Presencia de Compuestos Orgánicos como Impurezas en CdS-n por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. Abarca la región de  $14000-10\text{cm}^{-1}$  y se divide en infrarrojo cercano ( $14000-4000\text{cm}^{-1}$ ), medio ( $4000-400\text{cm}^{-1}$ ) y lejano ( $400-10\text{cm}^{-1}$ ). Es la región del infrarrojo medio donde se obtiene mayor información de los enlaces químicos de compuestos orgánicos que puedan estar en la superficie de nanopartículas de CdS.

Ahora bien, la técnica de FTIR fue empleada en el análisis de las CdS-n enjuagadas y lavadas. La Fig.36a muestra los espectros obtenidos de CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 24 h enjuagadas.





**Figura 36.** Espectros de FTIR de CdS-n sintetizadas a 0 y 25°C por 24 h: a) enjuagadas, b) lavadas

Se observa que ambas muestras son muy similares entre sí, el ensanchamiento alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  es asignado a una vibración de estiramiento del grupo OH presente en el agua. Además, existen cinco bandas de vibración que se observaron en las muestras enjuagadas a  $1537$ ,  $1405$ ,  $1339$ ,  $1282$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  que no presentan las muestras lavadas, *Fig.36b*. Los picos a  $1000$ ,  $1282$  and  $1339\text{ cm}^{-1}$  son asociados con vibraciones de enlaces químicos de C-O [74,75]. El único precursor usado para la formación de CdS-n que contiene el grupo C-O fue el acetato de cadmio, después de la reacción con sulfuro de sodio puede formar acetato de sodio como subproducto. Las bandas de vibración a  $1405$  y  $1537\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asociadas con vibraciones de enlaces S=O [76], por la posible formación de sulfato de sodio como subproducto durante la reacción.

Por otra parte, la Fig. 37 muestra una comparación entre las muestras de CdS-n sintetizadas a 0°C por 24h enjuagada y lavada, es evidente que la muestra enjuagada presenta picos que desaparecen después de lavar como se mencionó anteriormente. La Tabla 11 muestra los picos correspondientes a cada muestra de CdS-n enjuagada y lavada.

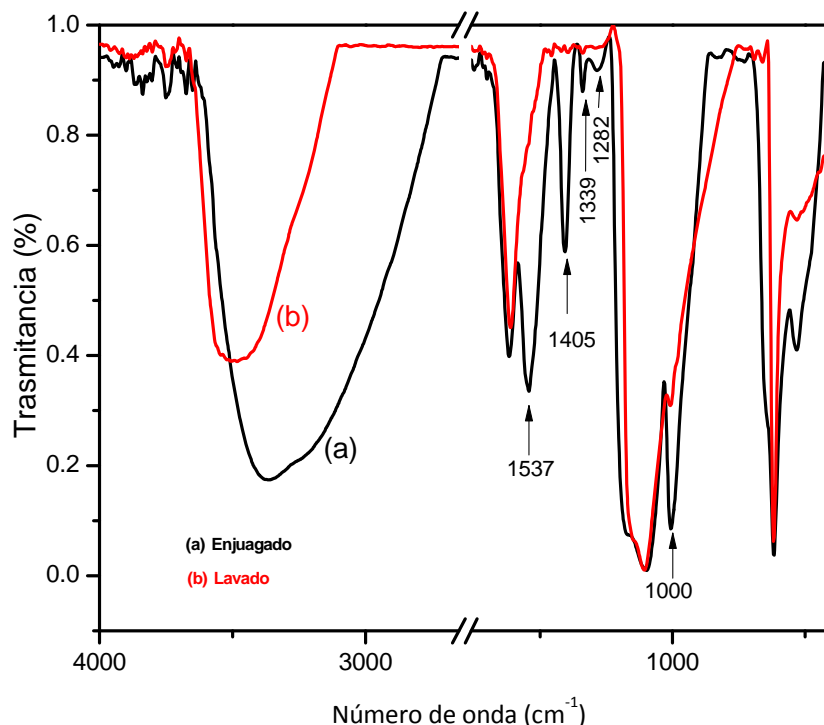


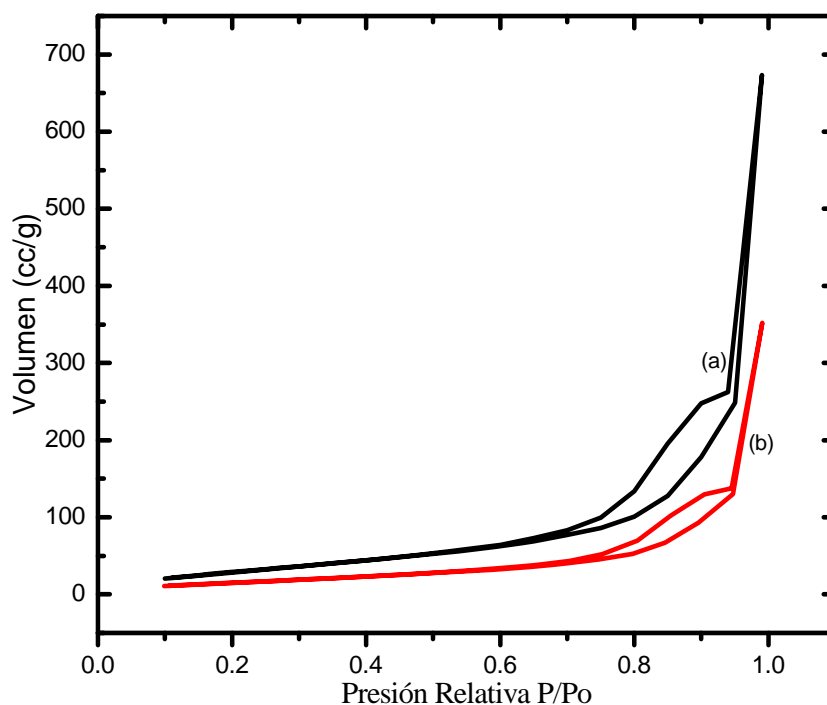
Figura 37. Espectros de FTIR de CdS-n sintetizadas a 0°C por 24h: a) enjuagada y b) lavada

Tabla 11. Número de onda correspondiente a los espectros de FTIR de CdS-n enjuagada y lavada

Número de Onda, cm <sup>-1</sup>	CdS-n, Enjuagadas		CdS-n, Lavadas		Tipos de Vibraciones
	0°C por 24h	25°C por 24h	0°C por 24h	25°C por 24h	
3500	✓	✓	✓	✓	O-H
1537	✓	✓			S=O
1405	✓	✓			S=O
1339	✓	✓			C-O
1282	✓	✓			C-O
1000	✓	✓			C-O

### 3.5 Área superficial de CdS-n por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Con la técnica del BET, el objetivo principal fue obtener los valores del área superficial de las CdS-n enjuagadas y lavadas. La *Fig. 38* muestra las isothermas de adsorción de nitrógeno para las CdS-n sintetizadas a 25°C por 0.5 h enjuagadas y lavadas, así como su ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). En la gráfica se observa que el comportamiento de la isoterma es tipo III de acuerdo a la clasificación de S. Brunauer. Este tipo de isothermas corresponde a adsorción en multicapas y presenta un ciclo de histéresis [93]. El ciclo de histéresis es tipo I que corresponde a materiales porosos por empaquetamiento regular y compacto de esferas y distribuciones estrechas de porosidad [83,84,94].



**Figura 38.** Isothermas de adsorción de nitrógeno de CdS-n sintetizadas a 25°C por 0.5 h: a) lavadas y b) enjuagadas, así como su ciclo de histéresis correspondiente

Los valores obtenidos del área superficial de CdS-n sintetizadas se muestran en la *Tabla 12*, en donde se relacionan con la  $E_g$  y el tamaño de cristal obtenido por XRD. En estos resultados puede apreciarse que se obtuvo una mayor área superficial cuando las nanopartículas fueron lavadas, es decir, las impurezas adheridas a la superficie del material son retiradas después de un proceso exhaustivo de lavado, este mismo comportamiento se observó en los resultados obtenidos por fotoluminiscencia y FTIR.

**Tabla 12.** Valores de área superficial por el método de BET,  $E_g$  y tamaño de cristal de CdS-n

Condiciones de Síntesis	Área superficial ( $m^2/g$ )	$E_g$ (eV)	Tamaño de Cristal (nm) por XRD
25°C x 0.5 h Enjuagada	66.56	2.43	9.5
25°C x 0.5 h Lavada	127	2.51	2.1

El valor del área superficial de las nanopartículas está íntimamente relacionado con el tamaño de éstas. A menor tamaño de cristal se obtiene mayor área superficial. Se puede observar que el área superficial aumentó prácticamente al doble solo por someter las nanopartículas a un proceso exhaustivo de lavado [95]. El aumento del área superficial favorece a las celdas solares por la posibilidad de incrementar el área de contacto entre las fases CdS-n/P3HT.

### 3.6 Dispersión de CdS-n en diferentes solventes

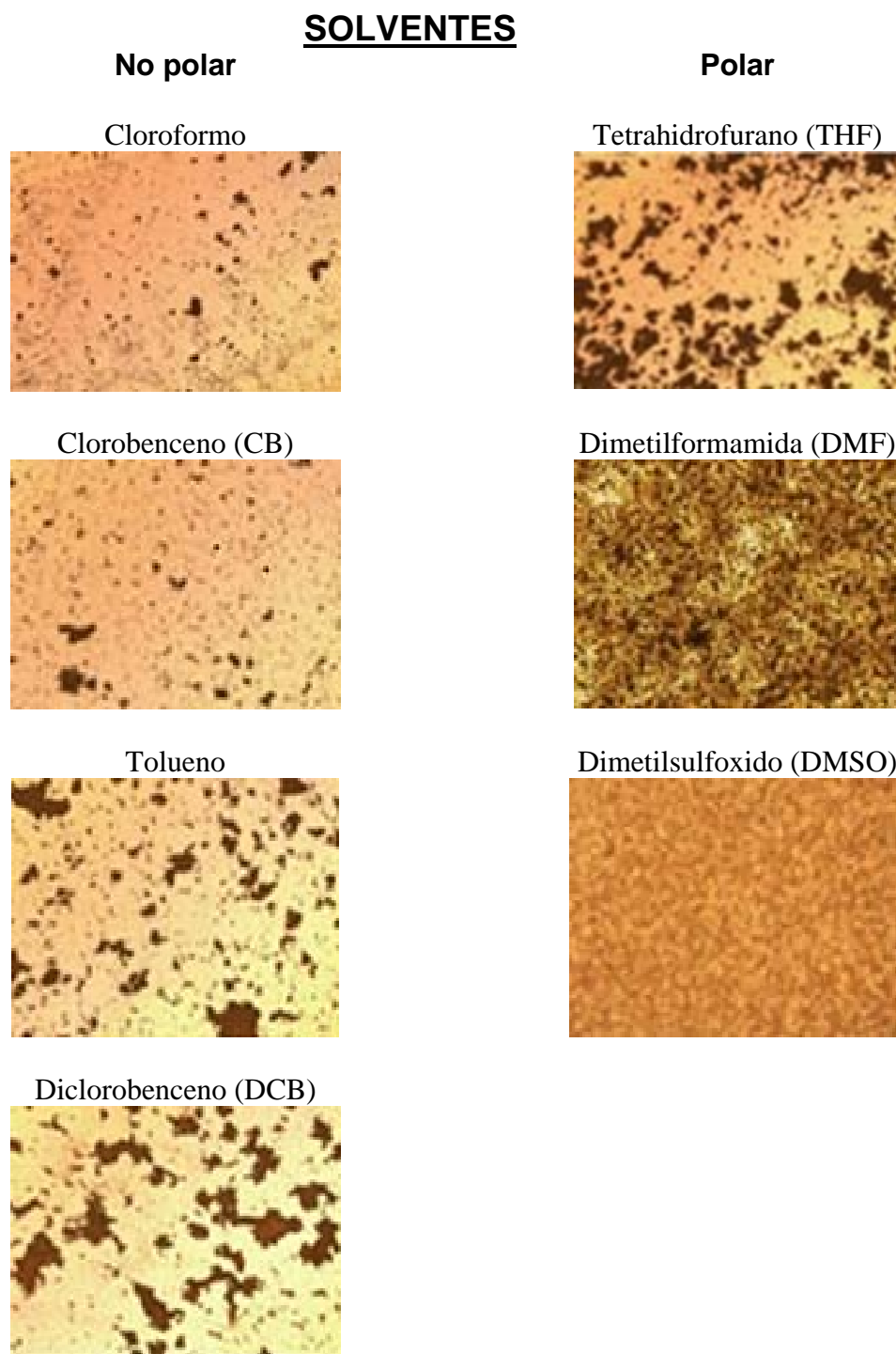
Con la finalidad de lograr un alto grado de dispersión de las CdS-n para su posterior aplicación en las celdas solares híbridas, se hicieron pruebas con diferentes medios dispersantes (solventes). Las dispersiones se hicieron con CdS-n sintetizadas a 0°C por 24 h enjuagadas y posteriormente se hicieron películas depositadas por goteo. La *Tabla 13* muestra de manera breve la forma de hacer las dispersiones, así como el punto de ebullición de cada solvente, factor importante en el tiempo de secado. Dado que el poli(3-hexitiofeno) (P3HT), polímero utilizado como material semiconductor orgánico tipo-p) es altamente soluble en solventes no polares, se utilizaron solventes con estas características con la idea de que posteriormente se utilizaran para disolver el polímero y así poder realizar la heterounión en bulto (CdS-n:P3HT) y así desarrollar la celda solar híbrida. Sin embargo, al hacer las pruebas de dispersión se observó que el CdS-n es un material hidrofílico (amigable con el agua o solvente polares) y por tal razón se decidió hacer dispersiones en solventes polares tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DFM) [96]. Aunque un material hidrofóbico con uno hidrofílico dificultó hacer la heterounión en bulto, si pueden ser depositados en capas sucesivas para formar una heterounión bicapa rugosa, en donde el material semiconductor inorgánico tipo-n se deposita utilizando un solvente polar como dispersante y posteriormente el material semiconductor orgánico tipo-p se deposita utilizando un solvente no polar.

**Tabla 13.** Solventes utilizados para pruebas de dispersión

<b>Solvente No Polar (0.5 ml)</b>	<b>CdS-n Enjuagadas (12 mg)</b>	<b>Punto de ebullición de solvente (°C)</b>
Cloroformo	CdS-n 0°C por 24 h	61
Tolueno	CdS-n 0°C por 24 h	111
Clorobenceno (CB )	CdS-n 0°C por 24 h	130.8
Diclorobenceno (DCB )	CdS-n 0°C por 24 h	180.5
<b>Solvente Polar (0.5 ml)</b>	<b>CdS-n Enjuagadas (12 mg)</b>	<b>Punto de ebullición de solvente (°C)</b>
Tetrahidrofurano (THF)	CdS-n 0°C por 24 h	66
Dimetilformamida (DMF )	CdS-n 0°C por 24 h	153
Dimetilsulfóxido (DMSO)	CdS-n 0°C por 24 h	189

Con las dispersiones de CdS-n en diferentes solventes se hicieron películas de CdS-n por goteo sobre un portaobjeto, calentado en una parrilla con una temperatura entre 60-70°C, a lo que denominamos secado rápido. Posterior a su secado las películas se observaron en el microscopio óptico y las imágenes se muestran en la Fig. 39. Al usar solventes no polares para la dispersión de CdS-n, se observó visualmente que las películas en donde se usó clorobenceno (CB), Tolueno y diclorobenceno (DCB) fueron las mejores. Sin embargo, después de analizarlas en el microscopio óptico, se observó que las películas en donde se usó CB y Cloroformo presentan menos aglomerados, contrario a las depositadas con DCB, Tolueno y THF como medio dispersante. Esto puede ser por la característica hidrofílica de las CdS-n. Las pruebas de dispersión permitieron observar que las CdS-n no se dispersan en solventes no polares como ya se mencionó.

En el caso de solventes polares, se observó que con DMF se obtiene una solución homogénea. Sin embargo al depositar la película de CdS-n se aglomeró y no presentó buena adherencia al sustrato. Para DMSO la solución también es homogénea y forma una película compacta y uniforme, como se observa en la imagen en la Fig.39.



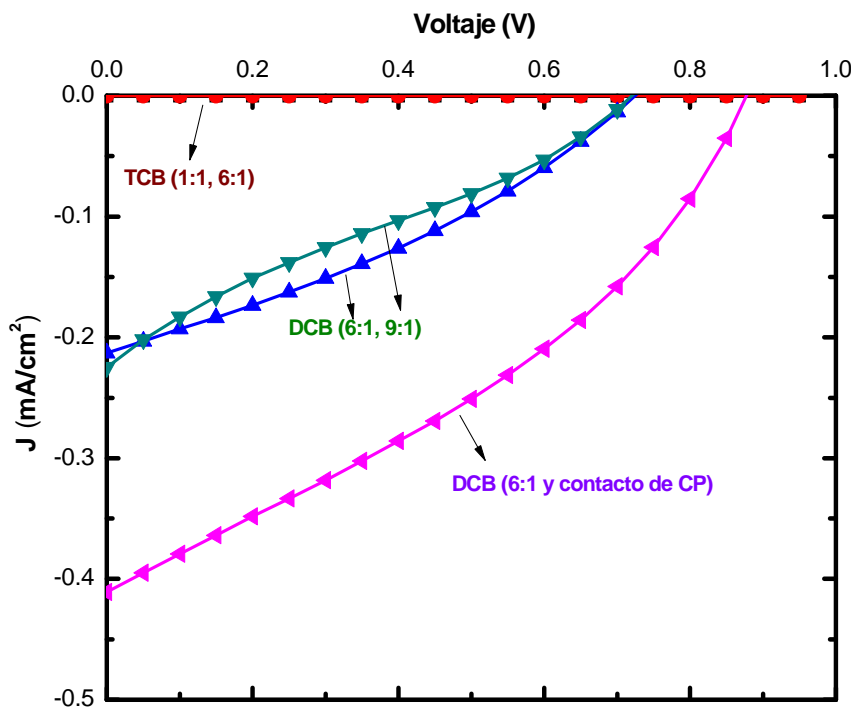
**Figura 39.** Imágenes de microscopía óptica de películas de CdS-n dispersos originalmente en diferentes solventes.

En base a los resultados observados en la *Fig. 39* se decidió hacer celdas solares híbridas de CdS-n y P3HT utilizando CB, Cloroformo o DMSO como medios dispersantes de CdS-n y DCB como solvente de P3HT.

### 3.7 Celdas solares híbridas con CdS-n sintetizado: capas activas en bulto (CdS-n:P3HT)

A continuación se presentan los resultados de las celdas solares híbridas desarrolladas con CdS-n sintetizadas por precipitación química. Cabe mencionar que en los primeros resultados solo involucra el uso de nanopartículas de CdS enjuagadas. Las nanopartículas de CdS lavadas se aplicaron después de la optimización del proceso en la elaboración de celdas. Las heterouniones desarrolladas fueron en bulto sin CP (ITO/CdS-f/CdS-n:P3HT/Au) y con CP (ITO/CdS-f/CdS-n:P3HT/CP/Au) y en bicapa rugosa (ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/CP/Au).

Como se mencionó anteriormente, las CdS-n sintetizadas se aplicaron en celdas solares híbridas como material semiconductor inorgánico tipo-n. En la *Fig. 40* se muestran las curvas de la densidad de corriente contra el voltaje aplicado (J-V) de los dispositivos desarrollados con CdS-n y P3HT en bulto. En estas primeras celdas solares se trabajó con CdS-n sintetizado a 25°C por 24h enjuagado. Se hicieron diferentes relaciones peso (1:1, 6:1 y 9:1), utilizando triclorobenceno (TCB, p.e. 218.5°C) y diclorobenceno (DCB, p.e 180.5°C) como solventes. El TCB se utilizó tomando como consideración que dado su alto punto de ebullición se favorecería un secado lento y por ende un mejor ordenamiento de las cadenas de P3HT. Por otra parte el DCB es el solvente más ampliamente usado para este tipo de celdas [69].



**Figura 40.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bulto con TCB y DCB en relaciones peso de CdS-n:P3HT = 1:1, 6:1 y 9:1

La Fig.40 muestra el comparativo de los solventes así como de las diferentes relaciones peso entre CdS-n y P3HT. Se observa que al utilizar TCB como solvente los parámetros de salida de la celda se ven afectados. Esto puede ser por el alto punto de ebullición del TCB, en comparación con el DCB, que prolongó demasiado el tiempo de secado, causando la separación de los dos componentes en la mezcla, y por consecuente reduce el área interfacial entre CdS-n y P3HT, que es de gran importancia en celdas solares orgánicas en general [97]. Por otro lado, los resultados de la curva J-V mostrados en la Fig.40 sugieren que la relación peso de CdS-n:P3HT = 6:1 presentan mejores parámetros de salida que la relación peso 1:1 cuando se utiliza TCB como solvente (ver Tabla 14). Esto puede ser principalmente por la mayor cantidad de CdS-n dentro de la red polimérica y el aumento del área de contacto entre las fases.

Posteriormente se desarrollaron celdas solares con relación peso de CdS-n:P3HT = 6:1, ahora cambiando el solvente por DCB y también se exploró la relación peso 9:1 como puede observarse en la Fig.40. Se nota que las relaciones peso 6:1 y 9:1 no muestran diferencias considerables. En cambio el empleo de DCB como solvente incrementa la  $J_{sc}$  un millón de veces respecto al uso de TCB ( $J_{sc}=2E-7$  a  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ ) ver Tabla 14. Esto pudiera ser porque el menor punto de ebullición de DCB (p.e.  $180.5^{\circ}\text{C}$ ) en comparación con el de TCB evita la separación de fase, y la capa activa seca tiene una mayor área de contacto entre CdS-n y P3HT. De esta forma la disociación del excitón es mucho mejor, lo cual se refleja en mayores valores de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . En una celda solar



híbrida el incremento de la  $J_{sc}$  depende principalmente de la disociación del excitón. El mayor  $V_{oc}$  en este caso es por la reducción de la recombinación de las cargas en la interface de CdS-n con el P3HT [98].

**Tabla 14** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bulto (ITO/CdS-f/CdS-n:P3HT/CP/Au) con relaciones peso CdS-n:P3HT de 1:1, 6:1 y 9:1

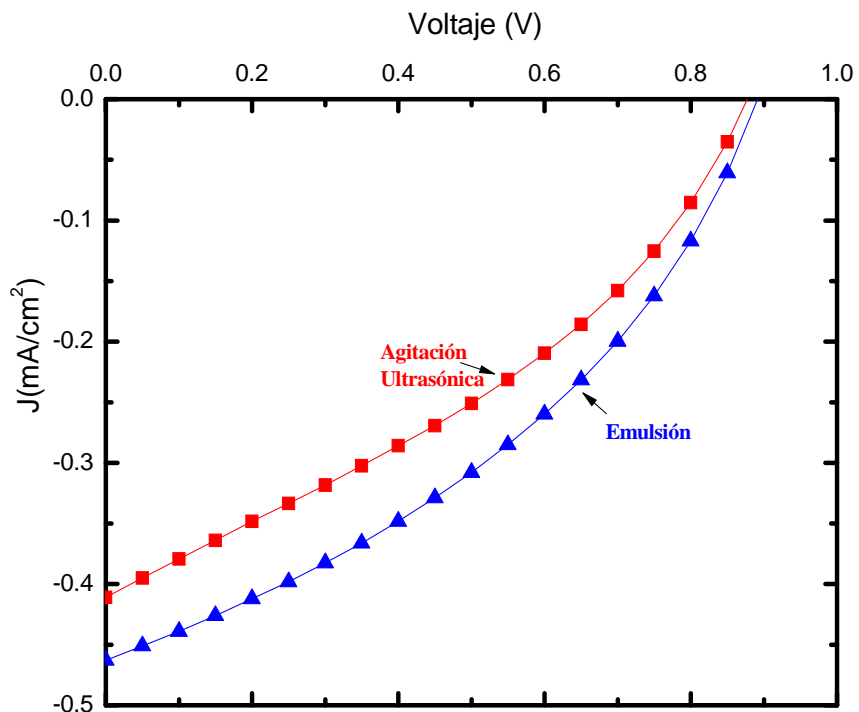
Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
TCB (1:1)	$3.3 \times 10^{-7}$	0.27	0.12	$1.09 \times 10^{-8}$
TCB (6:1)	$2.5 \times 10^{-7}$	0.76	0.28	$5.31 \times 10^{-8}$
DCB (6:1)	0.21	0.72	0.33	0.05
DCB (9:1)	0.22	0.72	0.25	0.04
DCB (6:1) con CP	0.42	0.88	0.35	0.13

Posterior a las pruebas de solventes y relaciones peso desarrolladas se usó pintura de carbón (CP) [70] como capa buffer antes de oro en una celda solar híbrida de relación peso 6:1. La *Fig. 40* muestra el efecto del contacto de CP en los parámetros fotovoltaicos de la celda híbrida. Es evidente el incremento tanto de  $J_{sc}$  como  $V_{oc}$  con el uso de CP. La presencia de éste reduce la penetración de los átomos de Au durante el proceso de evaporación y mejora el contacto óhmico entre P3HT y el contacto metálico

(Au). Se exploraron más relaciones peso CdS-n:P3HT utilizando DCB, no se logró tener éxito en los resultados, solo se confirmó que la mejor relación peso de CdS-n:P3HT cuando se trabaja en heterouniones en bulto es 6:1. Se observó que al usar relaciones peso con demasiado CdS-n, por ejemplo 9:1 ó 12:1, la heterounión se desprendía del sustrato por el exceso de CdS-n.

Como se expuso anteriormente, la dificultad para homogeneizar la mezcla es uno de los problemas en una celda en bulto de tipo CdS-n:P3HT, debido a la característica hidrofílica e hidrofóbica de CdS-n y P3HT respectivamente. Para tratar de minimizar este problema se modificó la forma de hacer la mezcla, anteriormente se hacía con agitación ultrasónica y se cambió después a una mezcla por emulsión (empleando un mortero de agata para hacer la heterounión), se siguió usando la relación peso de CdS-n:P3HT = 6:1 y se mezcló CdS-n con solución de P3HT, la mezcla por emulsión fue muy homogénea a diferencia de la mezcla hecha con agitación ultrasónica. A continuación se hace una comparación de las curvas J-V que se obtuvieron de las dos heterouniones (mezcla por agitación ultrasónica y mezcla por emulsión). La *Fig. 41* muestra la comparación mencionada, se observa que la curva J-V de la celda en bulto por emulsión presenta un ligero incremento en los parámetros de salida comparada con la celda en bulto por agitación ultrasónica *ver Tabla 15*, aunque es evidente el incremento de los parámetros de salida para la celda en mezcla por emulsión en

realidad no es considerable, con estos resultados se optó por continuar con la agitación ultrasónica cuidando que al realizar dicha mezcla se homogeneizaran los componentes.



**Figura 41.** Curvas J-V comparativo de celdas solares híbridas de heterounión en bulto CdS:P3HT con relación peso 6:1, por agitación ultrasónica y emulsión

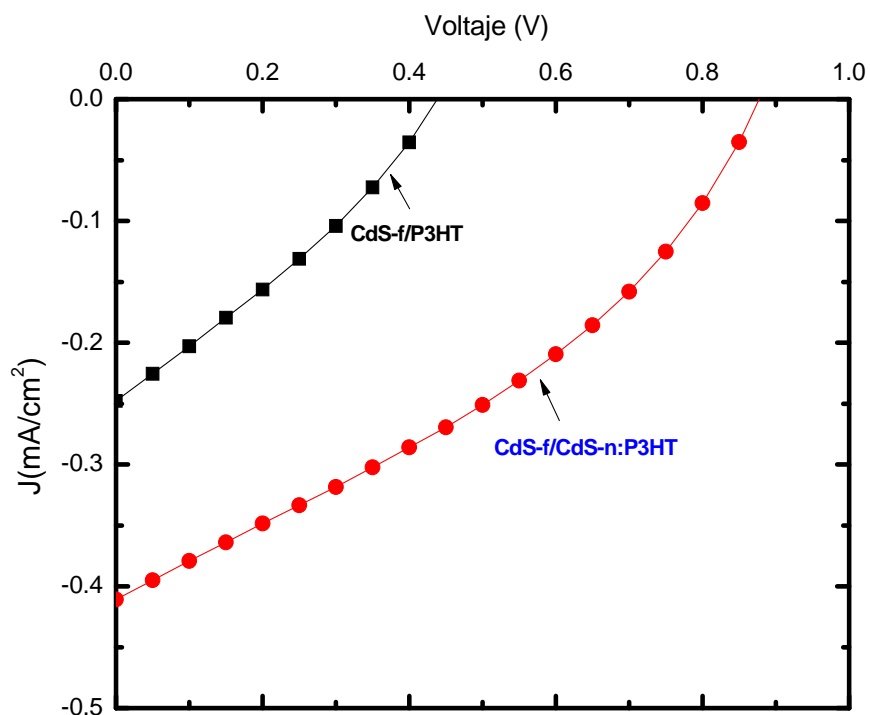
**Tabla 15.** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bulto (ITO/CdS-f/CdS-n:P3HT/CP/Au) con relación peso 6:1 (CdS-n:P3HT), por agitación ultrasónica y emulsión

Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
Agitación ultrasónica	0.42	0.88	0.35	0.129
Emulsión	0.46	0.89	0.38	0.160

### 3.7.1 Evaluación del desempeño de la capa selladora en celdas solares híbridas capa activa en bulto (CdS-n:P3HT)

Otro aspecto importante abordado durante este trabajo doctoral fue la evaluación de la capa selladora utilizada en las celdas solares híbridas, como se mencionó en la Sección 2.2.1. La función de esta capa selladora es fundamental para evitar el contacto entre ITO y el Au. Para ello se probaron varias capas selladoras de distintos materiales ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO y CdS) depositados por diversas técnicas. El  $\text{TiO}_2$  fue depositado por sol-gel y ALD (Atomic Layer Deposition), el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue depositado por ALD, el ZnO por sputtering y el CdS por CBD. Desafortunadamente ninguno de ellos, excepto CdS, dio efecto fotovoltaico. El mal funcionamiento de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y ZnO pudo ser por la falta de experiencia en el depósito de estos materiales. Por eso se decidió seguir con la película de CdS por CBD.

La película delgada de CdS (CdS-f) empleada como capa selladora es un material inorgánico tipo-n y pudiera estar formando la heterounión con el P3HT. Para observar su efecto en una celda solar híbrida, la Fig. 42 muestran las curvas de J-V de una celda tipo planar solo con CdS-f como semiconductor tipo-n y P3HT como tipo-p (CdS-f/P3HT), una celda con CdS-f como capa selladora y además la capa de CdS-n:P3HT en bulto (CdS-f/CdS-n:P3HT), y por último una celda de CdS-n:P3HT en bulto sin capa selladora (CdS-n:P3HT).



**Figura 42.** Curvas J-V comparativo entre celdas tipo planar (ITO/CdS-f/P3HT/CP/Au), en bulto con CdS-f (ITO/CdS-f/CdS-n:P3HT/CP/Au) y en bulto sin CdS-f (ITO/CdS-n:P3HT/CP/Au)

Se observa que la heterounión planar (CdS-f/P3HT) dio bajos valores de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  en comparación con la heterounión en bulto con CdS-f como capa selladora (CdS-f/CdS:n:P3HT) ver *Tabla 16*. La heterounión sin capa selladora de CdS-f dio corto; no presentó fotocorriente. Esta comparación permite concluir que nuestras celdas híbridas de heterounión en bulto necesitan la presencia de una capa selladora para evitar la unión de los electrodos, debido a que la mezcla presenta alta porosidad que puede dejar pasar los átomos de Au durante el proceso de depósito.

**Tabla 16.** Parámetros de salida de celdas solares tipo planar (ITO/CdS-f/P3HT/CP/Au), en bulto con CdS-f (ITO/CdS-f/CdS-n:P3HT/CP/Au) y en bulto sin CdS-f (ITO/CdS-n:P3HT/CP/Au)

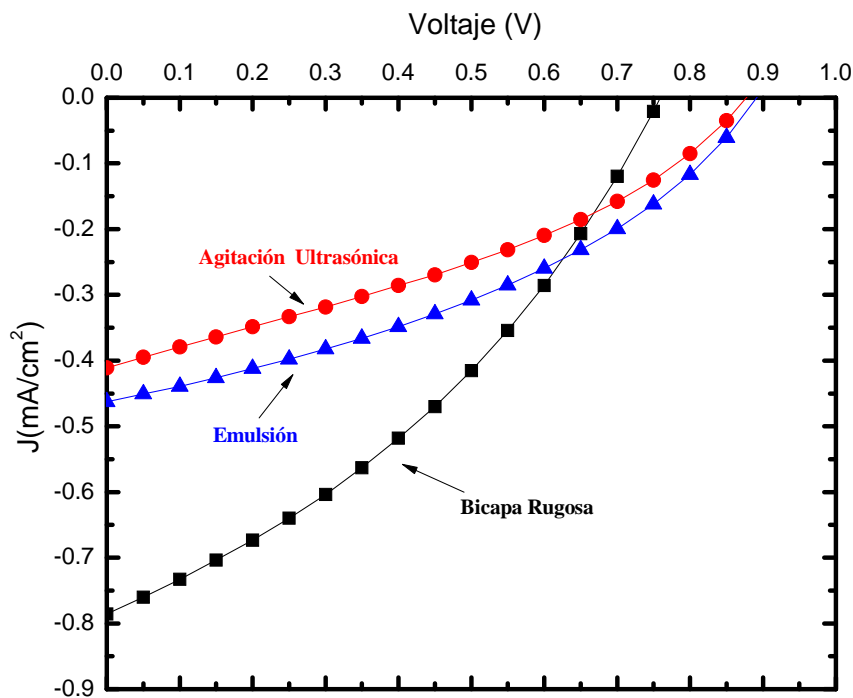
Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
CdS-f/CdS-n:P3HT	0.42	0.88	0.35	0.129
CdS-f/P3HT	0.24	0.43	0.30	0.030
CdS-n:P3HT	-----	-----	-----	-----

Las celdas solares híbridas de heterounión en bulto permitieron obtener parámetros de salida, pero sobretodo permitieron adquirir experiencia al grupo de trabajo sobre el tema y lo complicado de este tipo de heterouniones. Aunque los parámetros de salida para esta heterounión no son altos, son aceptables comparados con otras publicaciones [18, 23,24]. Por la dificultad de trabajar con esta heterounión se alternó el desarrollo de celdas solares con la heterounión en bicapa rugosa, que se discutirá a continuación.

### 3.8 Celdas solares híbridas con CdS-n sintetizado: capas activas en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT)

La heterounión tipo bicapa rugosa entre CdS-n y P3HT, se realizó con el objetivo de obtener mayores parámetros de salida que los obtenidos en las celdas en bulto. La estructura de la bicapa rugosa es ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/CP/Au. Sabemos que con la heterounión en bulto se logra una gran área de contacto entre las fases, pero la pobre miscibilidad entre CdS-n y P3HT no permite una buena disociación de excitones. Por lo tanto se decide explorar la heterounión en estructura de capas separadas de CdS-n y P3HT, que se llamará bicapa rugosa por la interface entre los dos componentes.

La película rugosa de CdS-n se elaboró por spray con la suspensión de CdS-n en isopropanol. La película de P3HT fue depositada por goteo sobre la película rugosa de CdS-n. La *Fig.43* muestra un comparativo de celdas de heterounión en bicapa rugosa y bulto por agitación ultrasónica y por emulsión (*presentada en la Fig. 41*). La heterounión en bicapa rugosa mostró una alta  $J_{sc}$ , el doble del valor presentado para la heterounión en bulto, el valor de  $V_{oc}$  es cercano en ambas heterouniones ver *Tabla 17*.



**Figura 43.** Curvas J-V comparativo entre celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa (ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/CP/Au) y bulto (ITO/CdS-f/CdS-n:P3HT/CP/Au) por agitación ultrasónica y emulsión

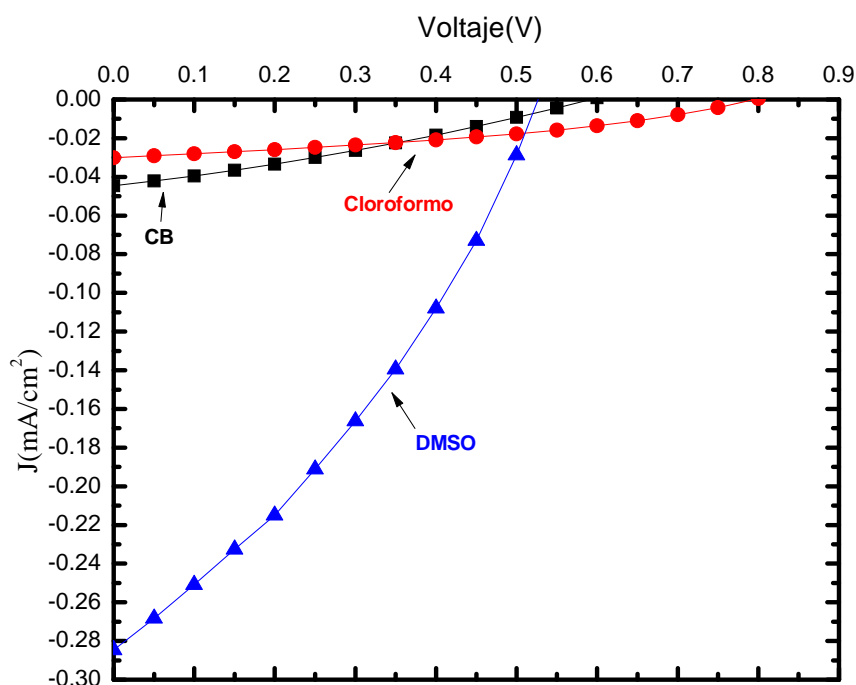
**Tabla 17** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa y bulto

Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
Bicapa rugosa	0.78	0.76	0.35	0.212
Bulto por agitación ultrasónica	0.42	0.88	0.35	0.129
Bulto por emulsión	0.46	0.89	0.38	0.155

En esta comparación entre ambas heterouniones es evidente que la heterounión en bicapa rugosa presenta una mejor fotocorriente ( $J_{sc}$ ), debido al incremento del área interfacial en un medio más ordenado [24]. Posterior a esto se trabajó en la optimización de los resultados para encontrar un medio dispersante adecuado para mantener suspendidas las nanopartículas. También se experimentó en métodos de depósito para las películas rugosas de CdS-n.

### 3.8.1 Capa activa en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) utilizando diferentes solventes como medios dispersantes de CdS-n

La homogeneidad de la solución para depositar una película rugosa de CdS-n es muy importante. Para ello se hicieron pruebas de dispersión en diferentes solventes. En la Fig. 44 se presentan las curvas J-V de los dispositivos de CdS-n/P3HT utilizando diferentes solventes como medios dispersantes de CdS-n. Todas las suspensiones de CdS-n en este caso fueron depositadas por goteo. De los resultados de dispersión (sección 3.6) sabemos que el CdS-n se dispersa en CB, cloroformo y por su característica hidrofílica se dispersa mucho mejor en DMSO.



**Figura 44.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) utilizando diferentes solventes como medios dispersantes de CdS-n

En la Fig. 44 se observa que las celdas elaboradas con CB y Cloroformo como medios dispersantes de CdS-n presentan parámetros de salida similares entre sí. Sin embargo para la celda en donde el medio dispersante de CdS-n es el DMSO la  $J_{sc}$  y la eficiencia de conversión aumentan considerablemente, ver Tabla 18. La eficiencia de la celda en donde se utiliza DMSO como medio dispersante aumentó un orden de magnitud. Este incremento en los parámetros de salida de la celda puede explicarse por el grado de dispersión de las nanopartículas en DMSO. En la Tabla 17 se observa que al utilizar isopropanol como medio dispersante de CdS-n la eficiencia es mayor que al usar DMSO, sin embargo el método de depósito difiere. Cuando se usó isopropanol la técnica empleada fue spray y al usar DMSO el depósito se hizo por goteo.

**Tabla 18** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa con diferentes solventes como medios dispersantes de CdS-n

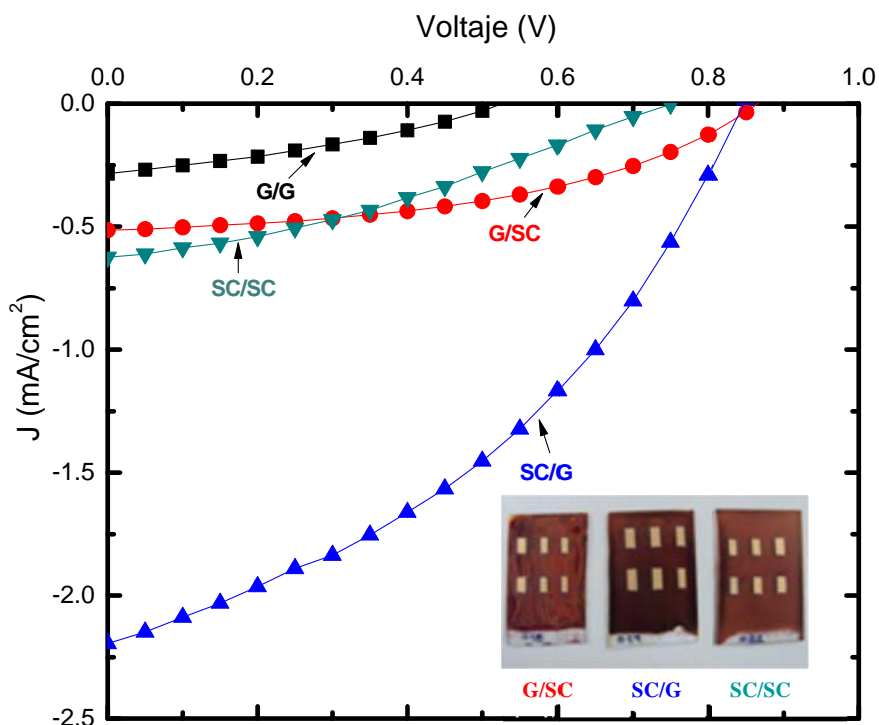
Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
CB	0.045	0.592	0.29	0.008
Cloroformo	0.030	0.795	0.37	0.009
DMSO	0.280	0.527	0.33	0.050

Debido a la característica hidrofílica de CdS-n se decidió seguir trabajando con DMSO como medio dispersante de CdS-n y se exploraron las técnicas de depósito, principalmente goteo (G) y spin coating (SC) tanto para CdS-n como para P3HT (sección 1.6). La técnica de spray para depositar CdS-n a pesar de ser fácil y económica se descartó por seguridad, debido a que genera vapores al momento del depósito, vapores perjudiciales para la salud.

Las CdS-n dispersas en DMSO pueden ser depositadas por los métodos de doctor blading, screen printing, inkjet printing, spray, SC y goteo. En este trabajo las CdS-n y el P3HT se depositaron por SC y goteo. Las técnicas de depósito de los materiales son de gran importancia por que influyen en el espesor y la homogeneidad de las películas [13]. Se combinaron ambos métodos de depósito para observar el desempeño de las celdas. La heterounión fue depositada por spin-coating (SC) y goteo (G) separadamente, primero se depositó la película rugosa de CdS-n dispersas en una solución de DMSO y posteriormente la película de P3HT disuelto en DCB. Antes de depositar las nanopartículas se hizo un tratamiento térmico de 100°C a la CdS-f con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de moléculas de agua presentes en la superficie de las partículas de CdS-f, posteriormente se depositaron las nanopartículas y se hizo otro tratamiento térmico con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de DMSO utilizado como medio dispersante de las nanopartículas.

La Fig. 45 muestra un comparativo de las curvas J-V de celdas solares híbridas con heterounión en bicapa rugosa elaboradas con diferentes combinaciones de métodos de depósito (G/G, G/SC, SC/G y SC/SC). Además se muestra una imagen real de los dispositivos, donde se observa que la celda depositada por G/SC presenta un corrimiento hacia el lado izquierdo contrario a SC/G y SC/SC que presentan homogeneidad, siendo la celda depositada por SC/G la que presenta una mayor coloración. Por otra parte, en las curvas J-V se observa que los parámetros de salida para cada tipo de depósito varían considerablemente; la celda con menores parámetros de salida fue la depositada por G/G, la principal razón por la cual los parámetros de salida son bajos es el espesor de la película de CdS-n. El espesor que presenta la película de CdS-n depositada por goteo es del orden de micras, por lo tanto no permite el paso de suficiente radiación hacia el polímero y es poca la radiación absorbida por este material, ver Tabla 19. Caso contrario sucede con la celda depositada por SC/SC donde la eficiencia se incrementó tres veces comparada con la celda depositada por G/G. El problema del depósito por SC/SC fue el muy delgado espesor de P3HT. Para

un buen funcionamiento de una celda solar híbrida el espesor de la película polimérica debe ser considerable (del orden de 300 nm) para absorber mayor cantidad de fotones. Por la técnica de SC la película polimérica fue menos de 100 nm. Por otra parte, el depósito de CdS-n por SC fue muy homogéneo y de espesor considerable para permitir el paso de fotones hacia el material absorbedor, P3HT. La celda depositada por G/SC aumentó ligeramente la eficiencia en comparación con la de SC/SC. Esto puede ser por el incremento del área de contacto entre las fases. Finalmente la celda depositada por SC/G presentó la mayor eficiencia sobre las demás. Podemos decir que para este tipo de celdas la dupla ideal es que las CdS-n se depositen por SC y el P3HT por G incrementando así el área entre las fases y el espesor, por ende el desempeño de ambas películas será favorecido. Otro punto importante a mencionar es que la eficiencia de 0.72% de la celda depositada por SC/G ha sido la mayor eficiencia obtenida en el grupo de celdas solares híbridas del IER-UNAM. El logro es importante debido a que con la experiencia del grupo se ha llegado a entender mejor la estructura de la celda, desde los contactos frontal y posterior, así como la capa activa, permitiendo la exploración de otros materiales para sus próximas aplicaciones.



**Figura 45.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) elaboradas utilizando diferentes combinaciones de métodos de depósito

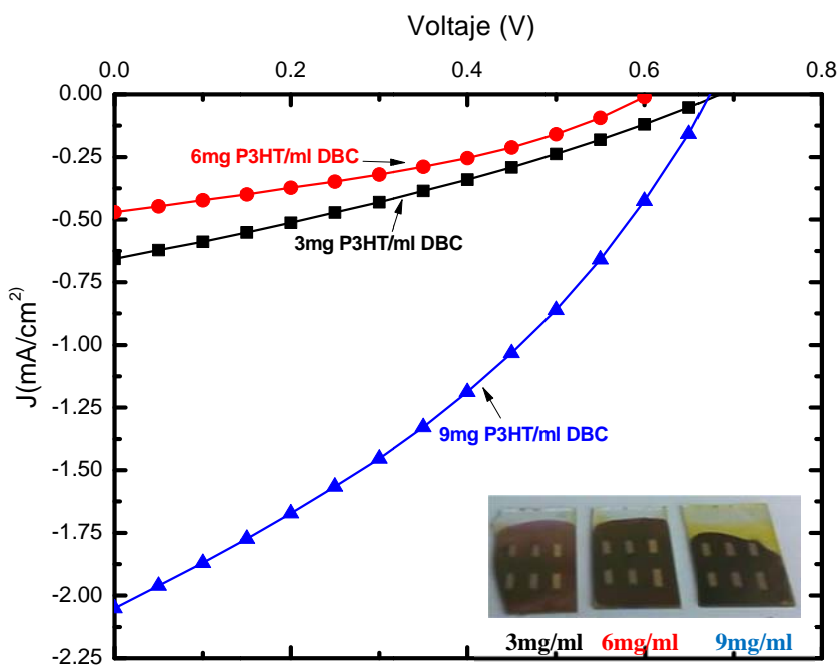


**Tabla 19** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa elaboradas utilizando diferentes combinaciones de métodos de depósito

Celda (CdS/P3HT)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
G/SC	0.512	0.865	0.456	0.20
G/G	0.285	0.527	0.330	0.05
SC/G	2.195	0.847	0.39	0.72
SC/SC	0.624	0.751	0.32	0.15

### 3.9 Capa activa en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) con CdS-n Lavadas

Finalmente en los resultados que involucra a las CdS-n sintetizadas por precipitación directa se hicieron celdas solares híbridas con CdS-n lavadas, depositándolas por SC y el P3HT por G como se expuso anteriormente. Teniendo en cuenta que el proceso de lavado mejoró considerablemente las propiedades de las nanopartículas y encontrando mejores condiciones para el desarrollo de las celdas se procedió a su elaboración, utilizando nanopartículas sintetizadas a 0°C por 24h lavadas. El procedimiento para el desarrollo de las celdas solares híbridas con nanopartículas lavadas fue el mismo que se ha descrito en la sesión anterior. En la Fig. 46 se observan las curvas J-V de las celdas elaboradas con tres diferentes concentraciones de P3HT.



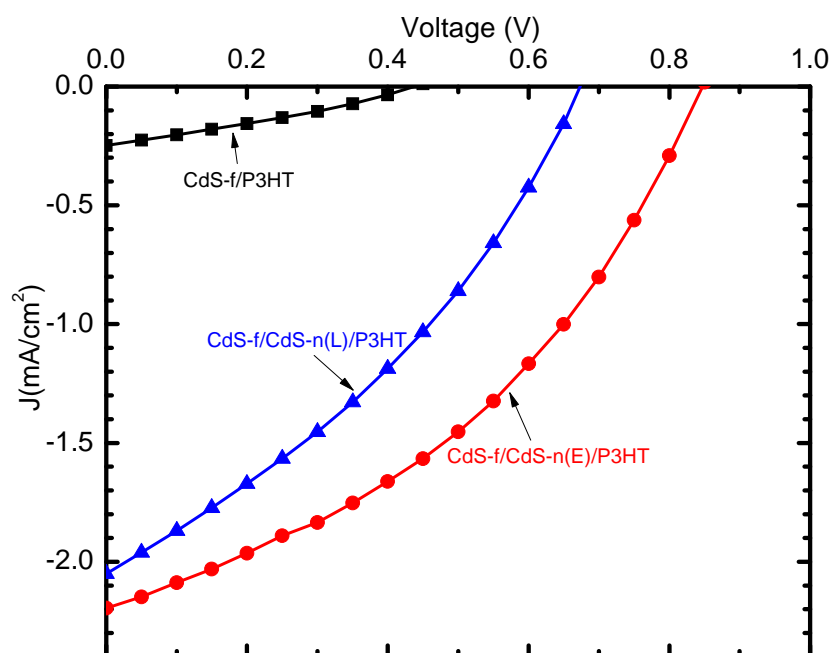
**Figura 46.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT) elaboradas con CdS-n lavadas y diferentes concentraciones de P3HT

La concentración del material polimérico se modificó por el incremento del área superficial de las CdS-n, como se discutió anteriormente. Las CdS-n incrementaron prácticamente al doble el valor de su área superficial después del proceso de lavado, por lo cual la concentración de 4mg/ml de P3HT que se venía manejando resultaba insuficiente para recubrir a las nanopartículas. Es así como se hicieron celdas de 3, 6 y 9 mg/ml de P3HT. En las curvas J-V podemos observar que la concentración de 9 mg/ml de P3HT presenta mayores parámetros de salida, además en la imagen de los dispositivos se observa una tonalidad más oscura de la celda correspondiente a 9mg/ml de P3HT. Podemos decir que al incrementar la concentración de la solución polimérica se tuvo suficiente material para recubrir en su totalidad las CdS-n, sin embargo aunque se logró un incremento en la  $J_{sc}$  al aumentar la concentración, no se superó el valor de la eficiencia de la mejor celda obtenida, ver *Tabla 20*.

**Tabla 20** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa elaboradas con CdS-n lavadas y diferentes concentraciones de P3HT

Celda (CdS-n/P3HT)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
3 mg/ml	0.65	0.68	0.30	0.13
6 mg/ml	0.47	0.60	0.35	0.10
9 mg/ml	2.05	0.67	0.34	0.47

En la *Fig. 47* se hace un comparativo de la celdas solares híbridas de heterounión en bicapa plana con CdS-f (CBD) sin CdS-n llamada celda de referencia (*vista en la Sección 3.7.1*) la estructura fue ITO/CdS-f/P3HT/CP/Au, una celda solar híbrida con CdS-n enjuagadas (CdS-n(E)) y una celda con CdS-n lavadas (CdS-n(L)) con estructura ITO/CdS-f/CdS-n(E)/P3HT/CP/Au y ITO/CdS-f/CdS-n(L)/P3HT/CP/Au respectivamente.



**Figura 47.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa con CdS-n(E) y CdS-n(L), comparada con la celda de referencia sin CdS-n

Como ya se mencionó en el párrafo anterior, contrario a lo que se esperaba la celda solar híbrida con CdS-n(L) presenta una  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  menores comparados con la celda solar híbrida con CdS-n(E) *Tabla 21*. Esto lo atribuimos principalmente al aumento del área superficial de las nanopartículas, al aumentar el área superficial las condiciones establecidas para el desarrollo de las celdas solares con heterounión en bicapa rugosa tuvieron que ser modificadas. Además, en el proceso de lavado las nanopartículas entraron en contacto con agua, existe la posibilidad que pudieran quedar trazas de agua en la superficie de las nanopartículas debido al proceso de lavado y secado a temperatura ambiente. Se hizo un proceso de secado a 50-60°C para las CdS-n(L) y se observó que sus propiedades cambiaron considerablemente (*Fig. 28*).

**Tabla 21.** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa elaboradas con CdS-n(E) y CdS-n(L), comparada con la celda de referencia sin CdS-n

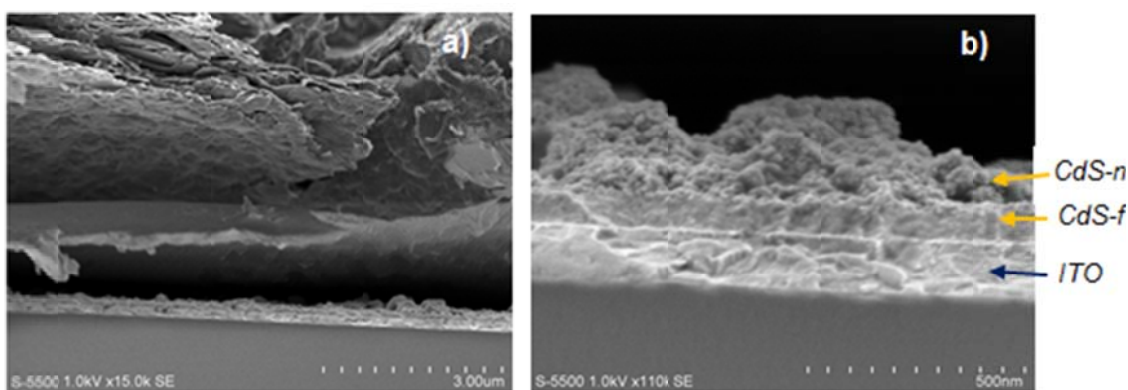
Estructura (CdS a 0 °C por 24 h)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
ITO/CdS-f/P3HT/CP-Au	0.24	0.43	0.30	0.03
ITO/CdS-f/CdS-n-L/P3HT/CP/Au	2.05	0.67	0.34	0.47
ITO/CdS-f/CdS-n-E/P3HT/CP/Au	2.19	0.84	0.39	0.72

Podemos decir que aunque las CdS-n(L) presentan mejores características que las CdS-n(E) no se garantiza mejores parámetros de salida al aplicarlas a las celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa con el procedimiento ya establecido. Como trabajo a futuro se pretende optimizar este proceso para obtener mejores parámetros de salida.

### 3.10 Sección Transversal de una celda solar híbrida con capa activa en bicapa rugosa por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con la finalidad de observar las capas de la celda solar híbrida de heterounión en bicapa rugosa se observó con SEM la sección transversal de una celda híbrida. Sin embargo al parecer la celda sufrió daños al momento del corte y hubo desprendimiento de las películas, principalmente de la fase polimérica, pero las imágenes obtenidas permiten observar la heterounión CdS-n/P3HT. La *Fig. 48* muestra las imágenes obtenidas, la *Fig. 48a* es una imagen donde se observa el desprendimiento de las capas: una capa adherida al vidrio seguida de vacío por el desprendimiento y en la parte superior se observa otra capa. Nosotros atribuimos que las capa compacta adherida al vidrio son las siguientes películas: ITO/CdS-f/CdS-n y la región desprendida lleva en la parte inferior película de CdS-n seguida del P3HT, CP y Au. La *Fig. 48b* es un acercamiento de la *Fig. 48a* donde se confirma lo descrito anteriormente y se

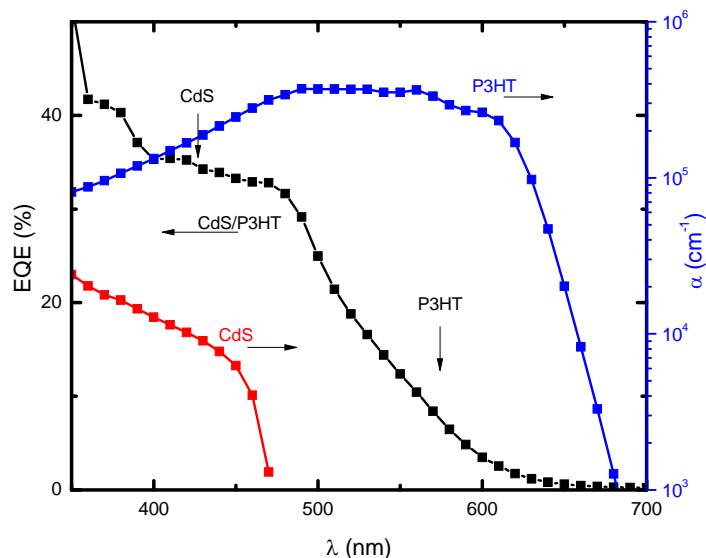
pueden observar 3 capas: una capa de ITO, película delgada de CdS-f y la capa rugosa de CdS-n. Aunque en las imágenes de SEM no se lograron observar todas las películas de la celda solar, sí nos permite ver la gran rugosidad que introducen las CdS-n con lo cual se logra una gran área de contacto entre las fases al depositar el P3HT, a esto se le atribuye el resultado de la eficiencia para el caso de la celda depositada por SC/G (*Tabla 19*).



**Figura 48.** Imágenes de SEM transversal a) Imagen de toda el área a 15k, b) acercamiento a las primeras 3 capas 110k

### 3.11 Eficiencia cuántica externa de celdas solares híbridas con capa activa en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT)

En la *Fig.49* se muestra la eficiencia cuántica externa (EQE) de la celda con mayor eficiencia de conversión depositada por SC/G (*Tabla 19*).



**Figura 49.** EQE de celda solar híbrida de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n/P3HT)

En la misma figura también están las gráficas de absorción correspondiente a películas de CdS-n y P3HT, materiales que componen la heterounión, con la finalidad de observar las zonas de absorción de cada uno. La EQE de la celda depositada por SC/G es de aproximadamente 40%. Las flechas señalan la contribución de las nanopartículas de CdS y el P3HT en la EQE de la celda. La curva de absorción del P3HT indica que este material absorbe alrededor de 600nm, y en la curva de EQE no se observa la contribución del P3HT como material absorbedor. En la EQE de la celda solo se observa la contribución del CdS-n que absorbe alrededor de 475 nm [99]. Este comportamiento de EQE puede ser por el espesor de la capa selladora (CdS-f) empleada en la celda solar, así como por el espesor de la capa activa. Como trabajo a futuro está la optimización de esta heterounión para lograr a una mayor EQE en donde ambos materiales absorban.

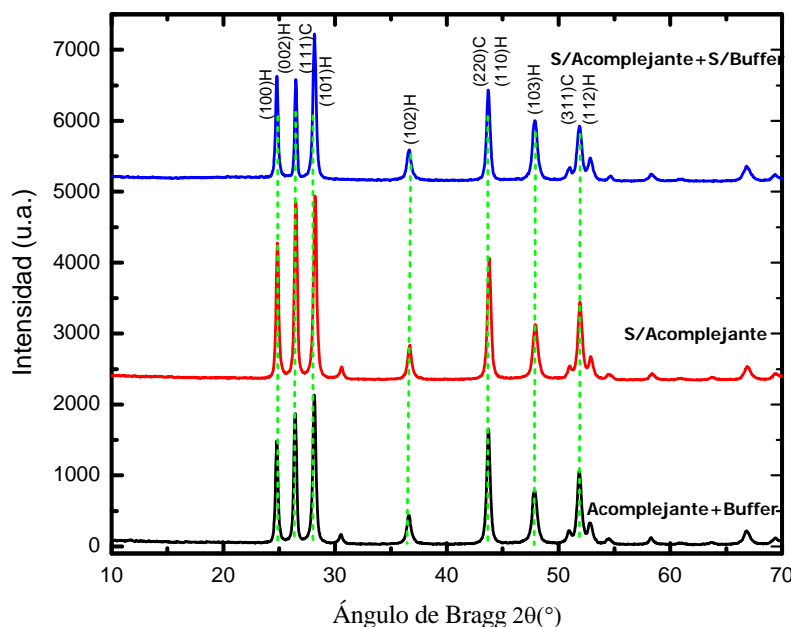
## Capítulo 4: NANOPARTÍCULAS DE CdS SINTETIZADAS POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA ASISTIDA POR MICROONDAS Y SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

En la síntesis por precipitación química asistida por microondas las CdS-n fueron sintetizadas con dos fuentes de azufre: Tioacetamida (TA) y Tiourea (TU), como se muestra en la *Tabla 5* y *6*, respectivamente, en el *Capítulo 2*, y las muestras de CdS-n fueron denominadas como CdS-n(TA) y CdS-n(TU), respectivamente.

Parte de los resultados de este capítulo fueron publicados en *International Journal of Photoenergy Volume 2014, Article ID 453747* el artículo fue titulado “*Cadmium Sulfide Nanoparticles Synthesized by Microwave Heating for Hybrid Solar Cell Applications*” por **Claudia Martínez-Alonso**, Carlos A. Rodríguez-Castañeda, Paola Moreno-Romero, C. Selene Coria-Monroy, and Hailin Hu.

### 4.1 Estructura cristalina y tamaño de cristal de CdS-n(TA)

La *Fig. 50* muestra los difractogramas de XRD de CdS-n(TA) sintetizadas por precipitación química asistida por microondas. Son representativos de muestras sintetizadas con la receta mostrada en la *Tabla 5* donde intervienen la fuente de cadmio, acomplejante, buffer y fuente de azufre a la que denominamos *acomplejante+buffer*, pero además se hicieron modificación de esta receta; se sintetizaron CdS-n(TA) con fuente de cadmio, buffer y fuente de azufre denominada *s/acomplejante*, así como también se sintetizaron CdS-n(TA) con fuente de cadmio y fuente de azufre solamente llamada *s/acomplejante+s/buffer*.



**Figura 50.** XRD de CdS-n(TA) sintetizadas a 150°C por 30 min con acomplejante+buffer, s/acomplejante, s/acomplejante+s/buffer

La finalidad de hacer variaciones a la receta propuesta en la *Tabla 5* fue disminuir las impurezas en la superficie de las CdS-n(TA) al evitar tanto el acomplejante como el buffer. Se sabe que en este tipo de síntesis el agente acomplejante juega un papel importante, debido a que reduce la cinética de reacción entre fuente de cadmio y azufre, controlando de esta manera la velocidad de crecimiento del material a sintetizar [88, 100-102]. Sin embargo para nuestros fines las CdS-n(TA) deben de tener la menor cantidad posible de impurezas para su aplicación en las celdas solares híbridas.

Las CdS-n(TA) en la *Fig.50* fueron sintetizadas a 150°C por 30 min. En los tres difractogramas se observa un pico pronunciado en 26.5° aproximadamente que corresponde a la fase hexagonal (002) y cúbica (111), también se observan los picos (100), (101), (102) y (103) característicos de la fase hexagonal (Geenockite, PDF#41-1049) por lo cual podemos decir que la fase para estas CdS-n es predominantemente hexagonal. Los tres difractogramas muestran que las CdS-n(TA) son muy cristalinas. La modificación de la síntesis afecto principalmente el tamaño de cristal y partícula. En la *Tabla 22* se observa el tamaño de cristal y partícula medido por XRD, así como el rendimiento de la reacción. El tamaño de partícula de CdS-n(TA) fue observado por las imágenes de SEM y se muestra también en la misma tabla. Se observa que el tamaño de cristal y de partícula de CdS-n(TA) tienen el comportamiento esperado, cuando la reacción se hace con *acomplejante+buffer*. Al parecer tanto el acomplejante como el buffer se encargan de desacelerar la cinética de reacción por lo cual se esperaba que el tamaño de cristal fuera menor. Caso similar ocurrió con la reacción *s/acomplejante* [92].

Para la reacción *s/acomplejante+s/buffer* se observó un aumento en el tamaño de cristal. El mismo comportamiento sucedió con el tamaño de partícula.

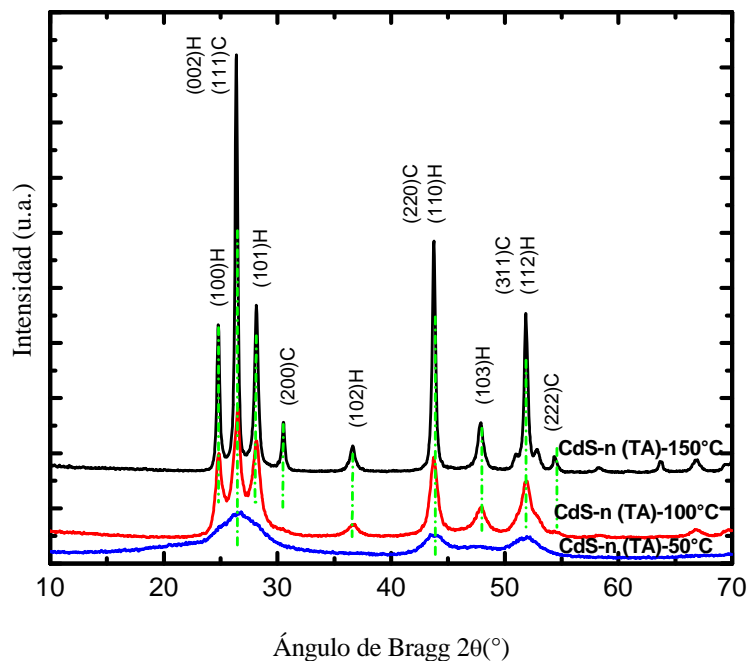
**Tabla 22.** Tamaño de cristal y partícula estimado por XRD y SEM respectivamente, además del rendimiento de reacción para CdS-n(TA) sintetizadas: *acomplejante+buffer*, *s/acomplejante* y *s/acomplejante+s/buffer*

Muestra	Tamaño de cristal por XRD (nm)	Tamaño de partícula por SEM (nm)	Rendimiento (mg)
<i>acomplejante +buffer</i>	33.3	20	69.3
<i>s/acomplejante</i>	31.6	30	68.1
<i>s/acomplejante+s/buffer</i>	47.4	60	69.7

Tomando en cuenta que el tamaño de cristal es mayor cuando se realiza la síntesis en ausencia de *acomplejante* y *buffer* (*s/acomplejante+s/buffer*) se continuó trabajando con la síntesis propuesta en la *Tabla 5* del *Capítulo 2*, haciendo variaciones de la temperatura de reacción, para observar el efecto tanto en la morfología como en el tamaño de cristal y partícula. Las temperaturas altas en una síntesis siempre favorecen el crecimiento de los cristales y la aglomeración de partículas.

La *Fig. 51* muestra los difractogramas de CdS-n(TA) sintetizadas a 50, 100 y 150°C por 30 min. En los tres difractogramas se observa un pico pronunciado a 26.5° que corresponde a la fase hexagonal (002) y cúbica (111). Para las CdS-n(TA) sintetizadas a 100 y 150°C también se observan los picos (100), (101), (102) y (103) característicos de la fase hexagonal (Geenockite, PDF#41-1049) por lo cual podemos decir que la fase para estas CdS-n es predominantemente hexagonal. En el caso de las CdS-n(TA) sintetizadas a 50°C el pico principal es demasiado ancho y abarca la zona de difracción de los picos (100) y (101) correspondientes a la fase hexagonal, por lo tanto podemos decir que la fase para estas CdS-n(TA) también es preferentemente hexagonal. Además, las CdS-n(TA) sintetizadas a 150°C son muy cristalinas, la cristalinidad disminuye un poco con las CdS-n(TA) sintetizadas a 100°C, pero las CdS-n(TA) sintetizadas a 50°C son muestras menos cristalinas que las sintetizadas a 100 y 150°C, podemos decir que la cristalinidad aumenta con la temperatura de reacción. En la *Tabla 23* se muestra el tamaño de cristal y partículas estimado por XRD y SEM respectivamente. Se observa que tanto el tamaño de cristal como de partícula disminuye considerablemente a temperaturas bajas, CdS-n(TA) sintetizada a 50°C tiene tamaño de cristal de alrededor de 8.7nm ya que los picos de difracción fueron bastante amplios. Las imágenes de SEM se presentan en una sección posterior.





**Figura 51.** XRD de CdS-n (TA) sintetizadas a 50, 100 y 150°C por 30 min

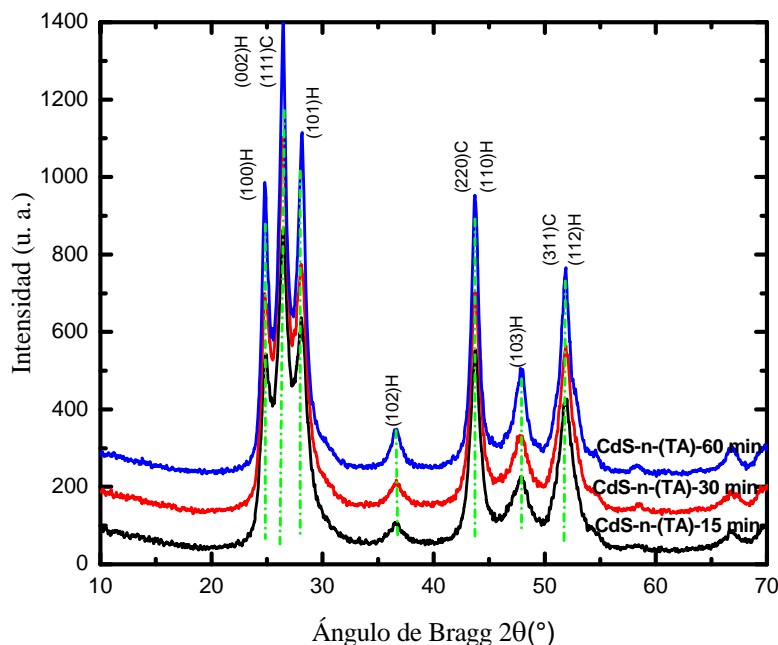
**Tabla 23.** Tamaño de cristal y partícula estimado por XRD y SEM respectivamente, además del rendimiento de reacción de CdS-n (TA) sintetizadas a 50, 100 y 150°C por 30 min

CdS-n Temperatura de Síntesis (°C)	Tamaño de cristal por XRD (nm)	Tamaño de partícula por SEM (nm)	Rendimiento (mg)
150	34.2	35	63.7
100	16.6	16.8	49.5
50	8.7	9	10.4

En el comparativo de temperatura de reacción podemos observar que las CdS-n(TA) sintetizadas a 50°C presentan menor tamaño de cristal y partícula. Sin embargo el rendimiento es pobre; con la cantidad de nanopartículas obtenidas se dificulta tanto la caracterización como la aplicación de las mismas en las celdas solares híbridas. Es por eso que se decidió trabajar con la síntesis a 100°C en donde el tamaño de cristal y partícula es de aproximadamente 16 nm, prácticamente la mitad del tamaño de cristal y partícula de las CdS-n(TA) sintetizadas a 150°C.

Además del análisis comparativo de temperatura de reacción, también se hizo un análisis del tiempo de reacción, tomando la temperatura de 100°C en base a los resultados de tamaño de cristal y partícula obtenidos, pero principalmente por el rendimiento de la reacción como ya se mencionó. En la Fig. 52 se observan los difractogramas correspondientes a las CdS-n sintetizadas a 15, 30 y 60 min a 100°C. La

estructura cristalina corresponde a la fase hexagonal como se ha visto en las Figs. 50 y 51 y no existe variación en el ancho e intensidad de los picos.



**Figura 52.** XRD de CdS-n(TA) sintetizadas a 15, 30 y 60 min a 100°C

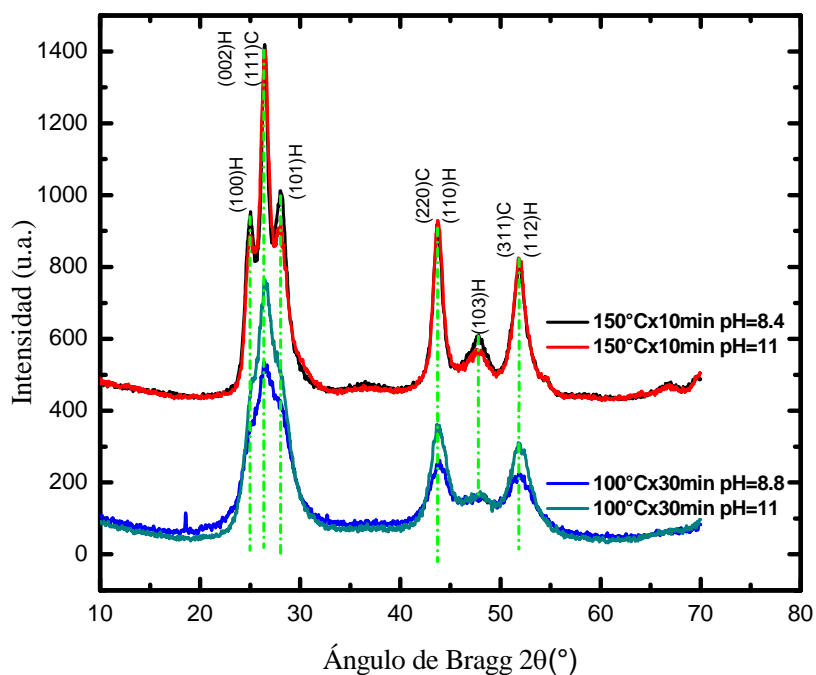
En la *Tabla 24* se pueden observar los valores tanto del tamaño de cristal como del rendimiento de la reacción. Así, podemos asumir que el tiempo de reacción influye principalmente en el rendimiento de la reacción y no en el tamaño de cristal para este caso específico de síntesis.

**Tabla 24.** Tamaño de cristal y partícula estimado por XRD y SEM respectivamente, además del rendimiento de reacción de CdS-n(TA) sintetizadas a 15, 30 y 60 min a 100°C

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Rendimiento (mg)
CdS 100°C-15 min	13.7	48.4
CdS 100°C -30 min	13.3	69.8
CdS 100°C-60 min	16.5	88.7

## 4.2 Estructura cristalina y tamaño de cristal de CdS-n(TU)

Los resultados obtenidos con la síntesis de CdS-n(TA) como fuente de azufre dieron la pauta para explorar el comportamiento de otra fuente de azufre como lo es la tiourea (TU). Conociendo temperaturas y tiempos de síntesis con los cuales se obtuvieron resultados aceptables se hicieron algunas variaciones en la síntesis planteada en la *Tabla 6*. Una de las variaciones fue el pH de la reacción. En la *Fig.53* se muestran los difractogramas de CdS-n(TU) sintetizadas a 150°C por 10 min a pH de 8 y 11, así como también los difractogramas de CdS-n(TU) sintetizadas a 100°C por 30 min a pH de 8 y 11. Se observa que los difractogramas de CdS-n(TU) sintetizadas a temperaturas de 150°C son similares entre sí, así como también lo son los difractogramas de CdS-n(TU) sintetizadas a 100°C. La explicación para este tipo de difractogramas se dio en las *Fig. 51-52*, de manera breve solo comentamos que la fase cristalina en ambos casos corresponde a la fase hexagonal. Pudiera decirse que la fase para las CdS-n(TU) sintetizadas a 100°C es cúbica, sin embargo el ancho del pico principal abarca los picos laterales correspondientes a la fase hexagonal, por lo cual se asume que corresponden a dicha fase. Para la reacción a 150°C se eligió el tiempo más corto para evitar la formación de cristales grandes, incluso así claramente se observó el efecto de la temperatura sobre el crecimiento de los cristales. En la *Tabla 25* se muestra el tamaño de cristal y partícula para cada síntesis, observando que ambos crecen a temperaturas altas. Como se mencionó anteriormente se observó la influencia de la temperatura en el tamaño de cristal y partícula.



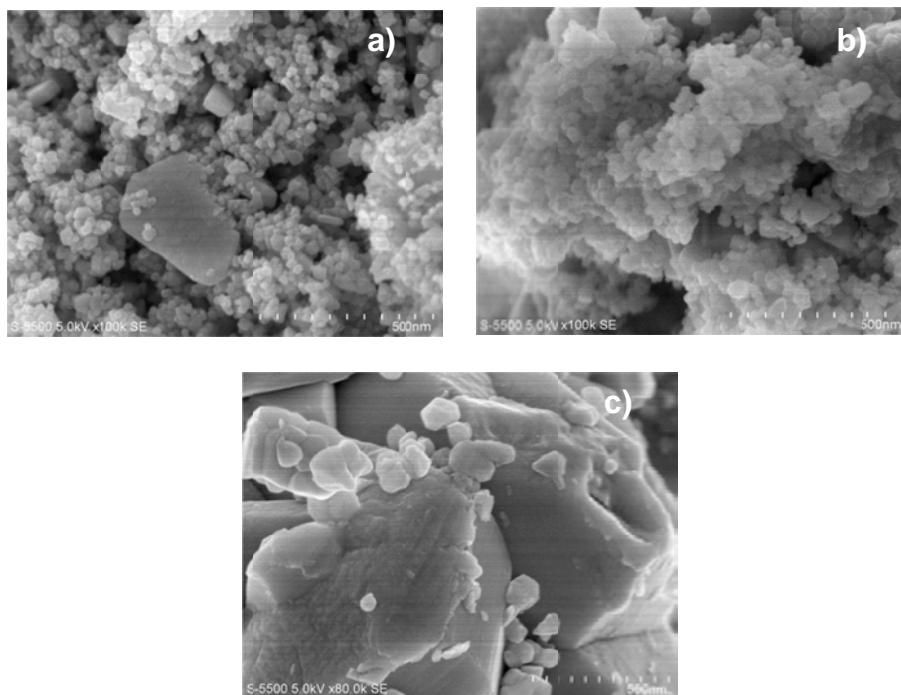
**Figura 53.** Patrones de XRD de CdS-n(TU) sintetizadas a 150°C por 10 min y 100°C por 30 min a pH de 8 y 11

**Tabla 25.** Tamaño de cristal y partícula de CdS-n(TU) sintetizadas a 150°C por 10 min y 100°C por 30 min a pH de 8 y 11 estimado por XRD y SEM

Muestra	pH	Tamaño de cristal por XRD (nm)	Tamaño de partícula por SEM (nm)	Rendimiento (mg)
CdS 150°C (10min)	8.8	16	137	207.5
	11	12.4	40	127.3
CdS 100°C (30min)	8.4	9.2	98	90.4
	11	9.5	51	158.9

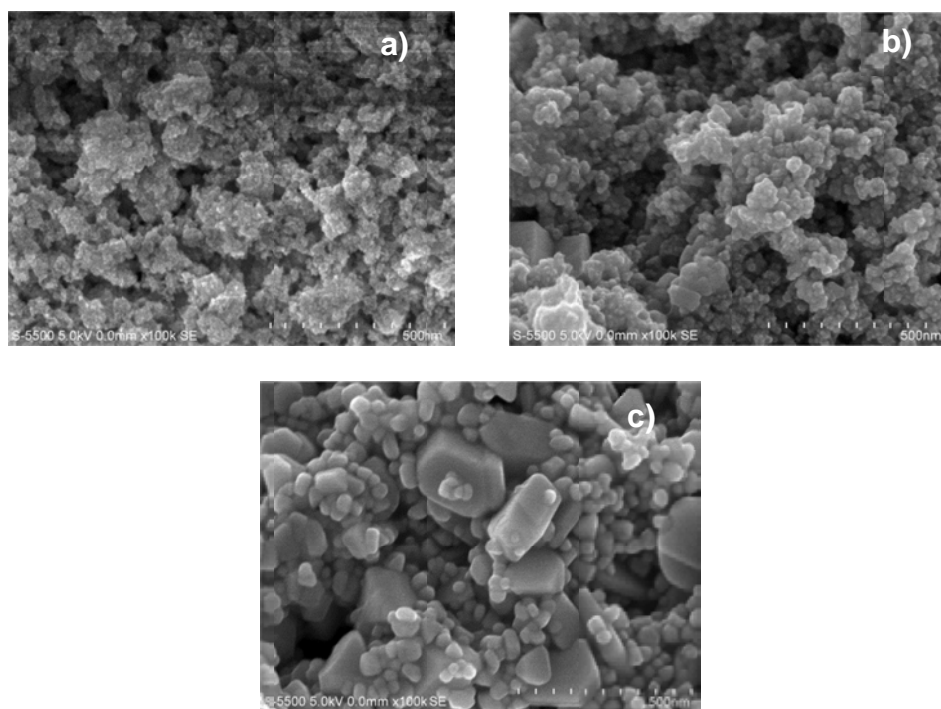
### 4.3 Comparación de Morfología y Tamaño de Partícula entre CdS-n(TA) y CdS-n(TU)

El análisis de la morfología de las CdS-n(TA) y CdS-n(TU) se hizo por SEM directamente del polvo de CdS-n sin necesidad de dispersar en algún solvente. La Fig.54 muestra las CdS-n(TA) sintetizadas con las variaciones descritas en la Sección 4.1: a) *acomplejante+buffer*, b) *s/acomplejante* y c) *s/acomplejante+s/buffer*. Se observa que a y b presentan una forma esférica y cierto grado de homogeneidad el diámetro promedio de las partículas fue de 20 y 30 nm respectivamente *ver Tabla 22*. En cambio la imagen c indica que las partículas crecieron demasiado en ausencia de *acomplejante* y *buffer* hasta alcanzar tamaños de 60 nm aproximadamente. La misma tendencia presentó el tamaño de cristal, podemos decir que el *acomplejante* y el *buffer* juegan un papel importante en la reacción [24].



**Figura 54.** SEM de CdS-n(TA) sintetizadas con algunas variaciones: a) *acomplejante+buffer*, b) *s/acomplejante* y c) *s/acomplejante+s/buffer*

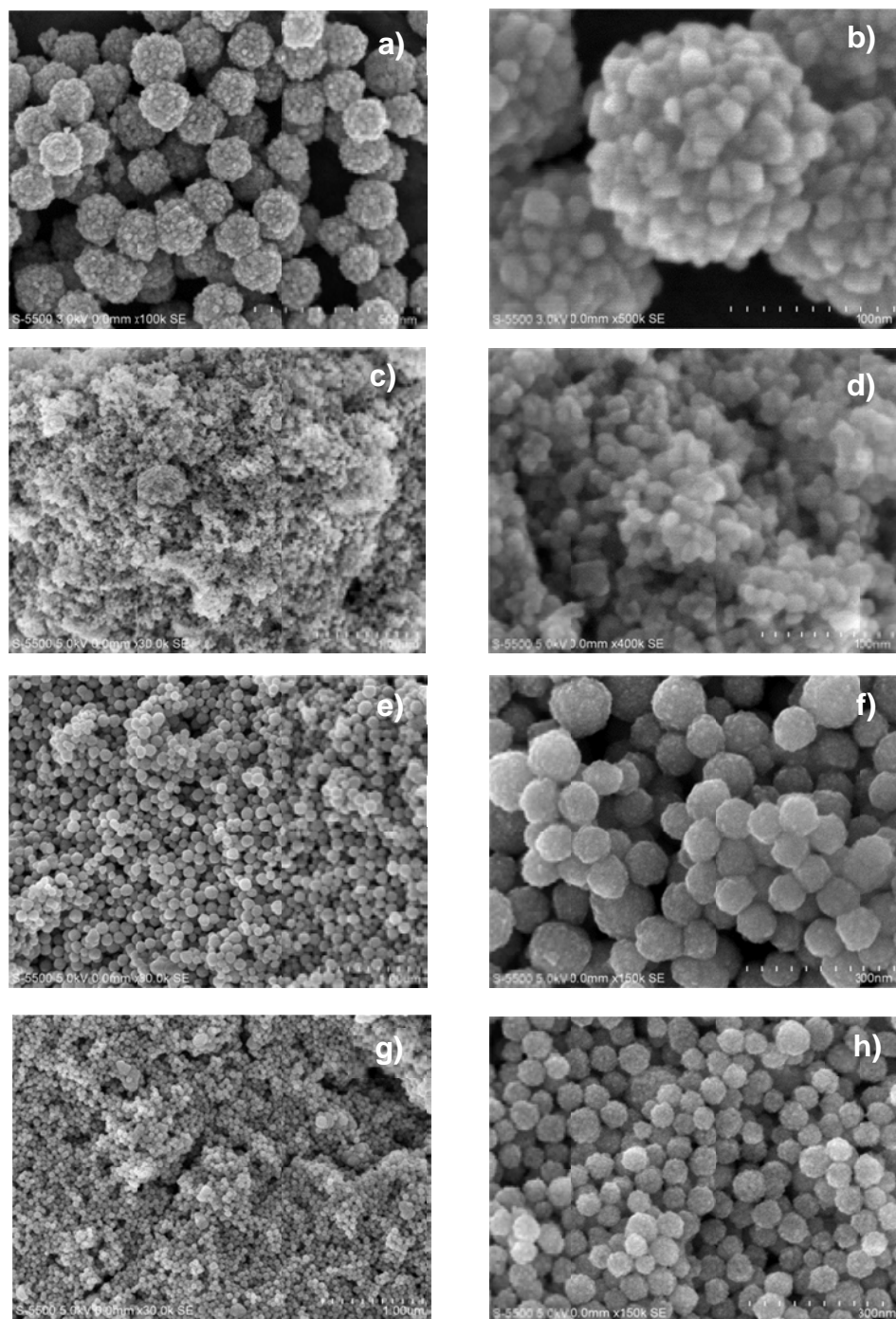
Por otra parte, el efecto de la temperatura de reacción en la morfología de CdS-n(TA) se observa en la *Fig.55*. Las imágenes de SEM de CdS-n(TA) sintetizadas a temperaturas de a)50, b)100 y c)150°C muestran que la temperatura de reacción es determinante en el crecimiento de los cristales y/o partículas, a mayor temperatura mayor tamaño *ver Tabla 23*. A baja temperatura de reacción (50 y 100°C) existe una aglomeración de partículas pequeñas y a 150°C las partículas tienen una morfología hexagonal con tamaño superior a cien nanómetros. En la literatura, CdS hexagonal de diferentes tamaños se reportó en [52] usando tiocianato como fuente de azufre por calentamiento por microondas. La tendencia observada en este trabajo donde un aumento en la temperatura provoca el crecimiento de los cristales y partículas también se reportó por otros autores [103].



**Figura 55.** SEM de CdS-n(TA) sintetizadas: a)50, b)100 y c)150°C por 30 min

La morfología de las CdS-n(TU) también fue analizada por SEM. La *Fig. 56* muestra un comparativo del valor de pH utilizado durante la reacción y su efecto en la morfología de CdS-n(TU) sintetizadas a 150°C por 10 min a pH=8 (a,b), pH=11(c,d), y 100°C por 30 min a pH=8 (e,f), pH=11(g,h). Se presentan dos imágenes con diferente amplificación con la finalidad de observar mejor la morfología. En la *Tabla 25* se muestra el tamaño de partícula para cada CdS-n(TU). Se observa el efecto de la temperatura en tamaño de cristal y partículas. En ambas muestras se observó la misma tendencia en cuanto al tamaño de partícula. Sin embargo, la característica más importante de CdS-n(TU) es la formación de partículas esféricas monodispersas en todas las muestras, independiente de la temperatura de reacción y valores de pH. Esta morfología monodispersa no se observó en CdS-n(TA). La formación de nanocristales monodispersos de CdS, de

aproximadamente 2 nm por calentamiento por microondas, se observó en 2001 [56] con tiourea en DMF después de un corto tiempo de irradiación (18 segundos aproximadamente). Con mayores intervalos de tiempo de reacción, como en nuestro caso, los cristales se aglomeran para formar partículas, como se observa en la *Fig.56*.

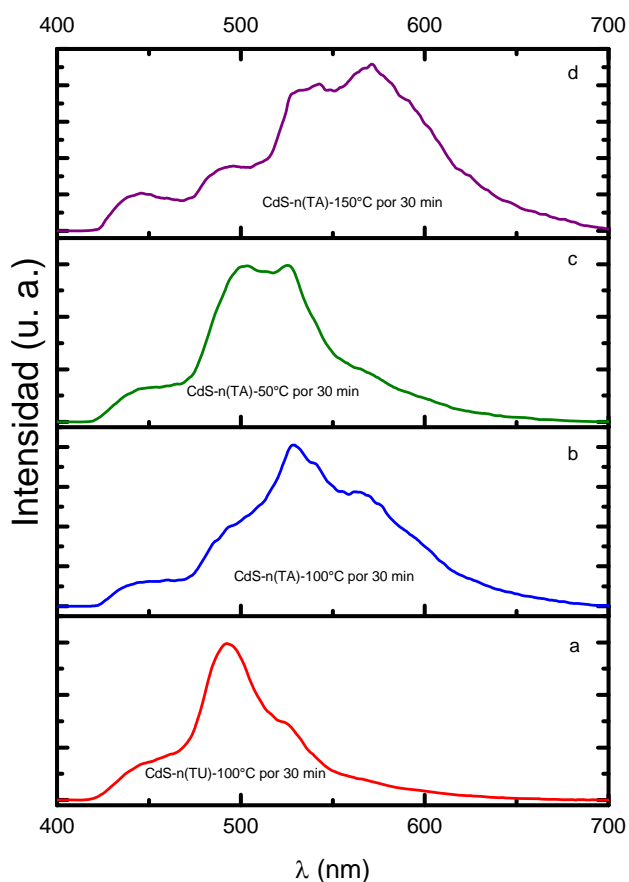


**Figura 56.** SEM efecto del pH en la morfología de CdS-n(TU) sintetizadas a 150°C por 10 min a pH=8 (a,b), pH=11(c,d), y 100°C por 30 min a pH=8 (e,f), pH=11(g,h),

Podemos decir que la temperatura de reacción es determinante para el tamaño de cristal y tamaño de partícula, aunque la morfología de las partículas de sulfuro de cadmio depende más del reactivo utilizado como fuente de azufre.

#### 4.4 Comparación de la Fotoemisión por Espectros de Fotoluminiscencia de CdS-n(TA) y CdS-n(TU)

La diferencia entre CdS-n(TA) y CdS-n(TU) también se observó en sus propiedades ópticas. Bajo la luz blanca, las CdS-n(TA) fueron de color amarillo-naranja, mientras que las CdS-n(TU) fueron amarillo-verde. La fotoluminiscencia (PL) de ambas CdS-n describen mejor esa diferencia (*Fig. 57a-d*). La *Fig.57a,b* muestran el espectro de PL de CdS-n(TU) y CdS-n(TA) en polvo disperso en agua, ambos polvos fueron sintetizados bajo condiciones similares (100°C por 30 min). Debido a la baja intensidad de la luz incidente procedente de una lámpara de xenón en un espectrómetro de fluorescencia, gran parte de los espectros de emisión podría provenir de estados de la superficie de las CdS-n.



**Figura 57.** PL de CdS-n(TU): a)100° por 30 min de reacción, CdS-n(TA): b)100°C por 30 min, c)50°C por 30 min y d)150°C por 30 min de reacción

Se observaron tres bandas principales en todos los espectros de PL correspondientes a las siguientes longitudes de onda: 450 nm, 490 nm y 525 nm aproximadamente. La banda de emisión alrededor de 450 nm corresponde a las CdS-n solubles [91,104]; la presencia de este pico fue indicativa de la calidad de la dilución de las partículas y/o clusters en la solución acuosa. La banda de emisión de 490 nm (2,53 eV) corresponde a las transiciones de borde de banda en nanocristales de CdS, mientras que la emisión a 525 nm (2,36 eV) corresponde a las transiciones de borde de banda en CdS en bulto [105-108]. Las bandas de emisión anchas alrededor de 550-570 nm (2,25-2.17 eV) y 620 nm (2 eV) podrían ser transiciones electrónicas del borde de la banda de conducción a los estados de superficie de cristales/partículas grandes [109,110].

Las principales diferencias en los espectros de PL de las dos CdS-n son las siguientes. La primera fue la intensidad de dos bandas de emisión de color azul-verde. En CdS-n(TU), *Fig. 57a*, la intensidad de emisión de 490-495nm (azul-verde) fue mucho mayor a la intensidad de emisión de 525-530nm (verde). En CdS-n(TA) *Fig. 57b*, sin embargo, se observó un comportamiento contrario, las bandas de emisión de 525-530nm presentaron mayor intensidad que las bandas de emisión de 490-495nm. Esto es congruente con el tamaño de cristal de ambos productos (9.2 nm para el primero y 16.6 nm para el segundo). La segunda diferencia fue la intensidad y amplitud de las bandas de emisión alrededor de 540-570 nm (rojo-anaranjado). Esto sugiere que las CdS-n(TA) no podían dispersarse muy bien en solución acuosa y contenían aglomerados (*ver Fig.55b*). Como consecuencia, presentaron una gran emisión de estado de superficie del material en bulto alrededor de 567 nm.

Finalmente, el efecto de la temperatura de reacción en los espectros de PL también se observó en las intensidades de las bandas de emisión de CdS-n. La *Fig.57b-d* sólo muestra el caso de CdS-n(TA), la misma tendencia se observó en el caso de CdS-n(TU). A menor temperatura de reacción (50°C), la banda de emisión de nanopartículas a 490nm y 525nm, presentaron intensidades similares *Fig.57c*. Cuando la temperatura de reacción fue elevada (100 ó 150°C), la emisión de los estados de superficie (550-570 nm) fue predominante *Fig.57b,d* debido a las partículas más grandes y/o aglomerados.

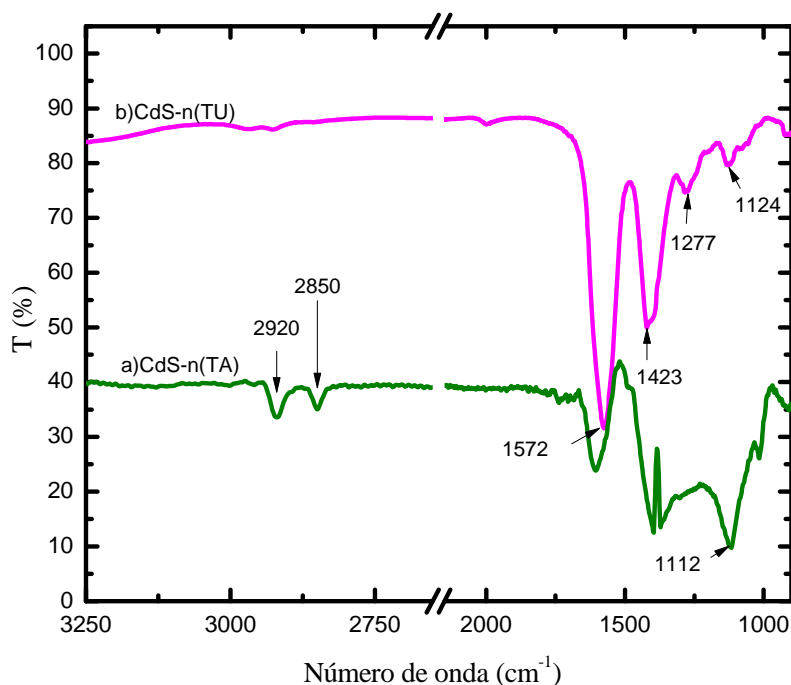
Podemos decir que los espectros de PL de CdS-n(TU) y CdS-n(TA) confirmaron la relación del color y tamaño de cristal, así como también se confirmó el efecto de la fuente de azufre y la temperatura de síntesis en el tamaño de partícula y el grado de aglomeración en las soluciones.

#### **4.5 Presencia de Compuestos Orgánicas como Impurezas en CdS-n(TA) y CdS-n(TU) por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

La presencia de impurezas en las CdS-n(TA) y CdS-n(TU) fue analizada por FTIR. La *Fig.58a,b* muestra los espectros de FTIR de muestras de CdS-n(TA) y CdS-n(TU), respectivamente, sintetizadas a 100°C por 30 min (mismas muestras de *Fig. 57a,b* de PL). En la *Fig.58a* (CdS-n(TA)) se observaron bandas débiles de estiramiento NH<sub>2</sub> alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup>, por la misma razón se omitieron en la gráfica. La banda de flexión fuerte de NH<sub>2</sub> se observó a 1600 cm<sup>-1</sup> [111]. Las bandas observadas a 2920 y



2850 son bandas antisimétricas y simétricas de estiramiento  $\text{CH}_3$ , y la banda alrededor de  $1396\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a estiramiento de C-N [111]. En la literatura, se menciona que el par de bandas observado alrededor de  $1112$  y  $623\text{ cm}^{-1}$  son bandas de estiramiento de C=S en materiales compuestos de cadmio-tioacetamida preparado por el método de sonoquímica [112]. La presencia de las bandas de vibración que corresponden a los enlaces químicos de  $\text{CH}_3$ , C-N, C=S y  $\text{NH}_2$  sugiere que las moléculas de tioacetamida TA ( $\text{CH}_3(\text{CS})\text{NH}_2$ ) podrían permanecer como impurezas en el producto final de  $\text{CdS-n(TA)}$ .



**Figura 58.** Espectros de FTIR: a)  $\text{CdS-n(TA)}$  y b)  $\text{CdS-n(TU)}$  sintetizada a  $100^\circ\text{C}$  por 30 min

El espectro de FTIR de  $\text{CdS-n(TU)}$  (Fig. 58b) sólo presenta dos bandas fuertes a  $1572$  y  $1423\text{ cm}^{-1}$ . El estiramiento antisimétrico de  $\text{CO}_2$  correspondiente a citrato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{Na}$ ) es de alrededor de  $1576\text{ cm}^{-1}$  y el estiramiento simétrico de  $\text{CO}_2$  se observa generalmente en  $1450\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$  [111]. Es razonable suponer que esas dos bandas observadas en  $\text{CdS-n(TU)}$  podrían ser de grupos  $\text{CO}_2^-$ . Otras bandas observadas a números de onda más bajos,  $1277\text{ cm}^{-1}$ , por ejemplo, podría ser estiramiento de éster C-O y  $1124\text{ cm}^{-1}$  pueden ser estiramientos de C-C-O o C-O-C. Las vibraciones correspondientes a cada espectro se enlistan en la *Tabla 26*.

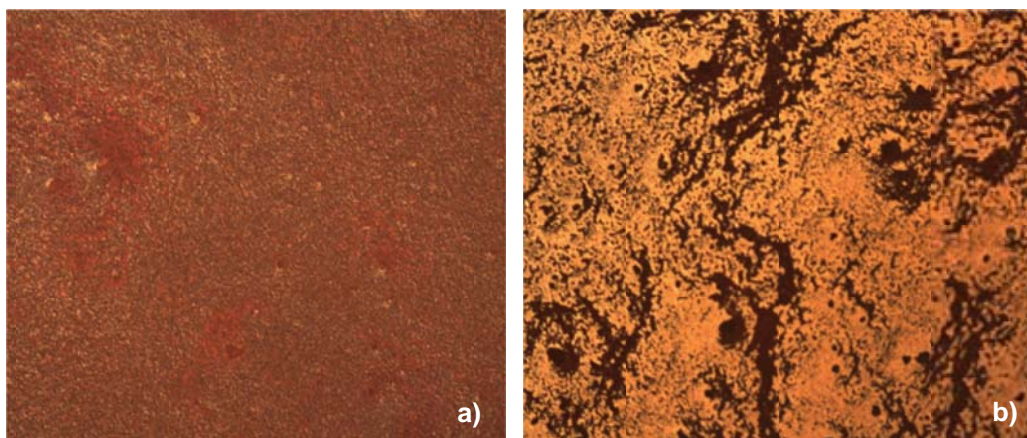
**Tabla 26.** Número de onda correspondiente a los espectros de FTIR de CdS-n(TA) y CdS-n(TU) sintetizada a 100°C por 30 min

TA (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de Vibración	TU (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de Vibración
2920	CH <sub>3</sub>	1572	CO <sub>2</sub>
2850	CH <sub>3</sub>	1423	CO <sub>2</sub>
1600	NH <sub>2</sub>	1277	C-O
1396	C-N	1124	C-C-O o C-O-C
1112	C=S	-----	-----

Puesto que citrato de sodio fue el único compuesto que contiene los grupos carbonilo y las vibraciones de estos enlaces químicos, CH<sub>2</sub> ó C-O-C, no se observaron en los espectros FTIR de CdS-n(TA), podemos decir que la combinación de calentamiento por microondas y reacción en solución con tiourea descompuso al citrato de sodio, dejando el grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup> en la superficie de los CdS-n(TU).

#### 4.6 Dispersión de CdS-n(TA) y CdS-n(TU) en solución de P3HT

Como ya se menciona anteriormente uno de los principales problemas de la heterounión en bulto es la miscibilidad de las fases, es decir, lograr una mezcla homogénea se dificulta en especial cuando se cuenta con un material hidrofóbico (P3HT) e hidrofílico (CdS). Sin embargo la característica hidrofílica del CdS puede cambiar dependiendo del método y reactivos utilizados en la síntesis. Para el desarrollo de las celdas solares híbridas de heterounión en bulto se hicieron pruebas de dispersión de las CdS-n(TA) y CdS-n(TU) en la solución de P3HT, con la finalidad de lograr una buena miscibilidad de las nanopartículas en la solución. La relación peso entre los polvos de CdS-n y el P3HT fue 6:1 para facilitar el análisis en el microscopio óptico. La mezcla se depositó en un portaobjetos de vidrio para formar una película de la capa activa CdS-n:P3HT. La Fig. 59 muestra las micrografías ópticas de ambos bultos CdS-n(TU):P3HT (Fig.59a) y CdS-n(TA):P3HT (Fig.59b).



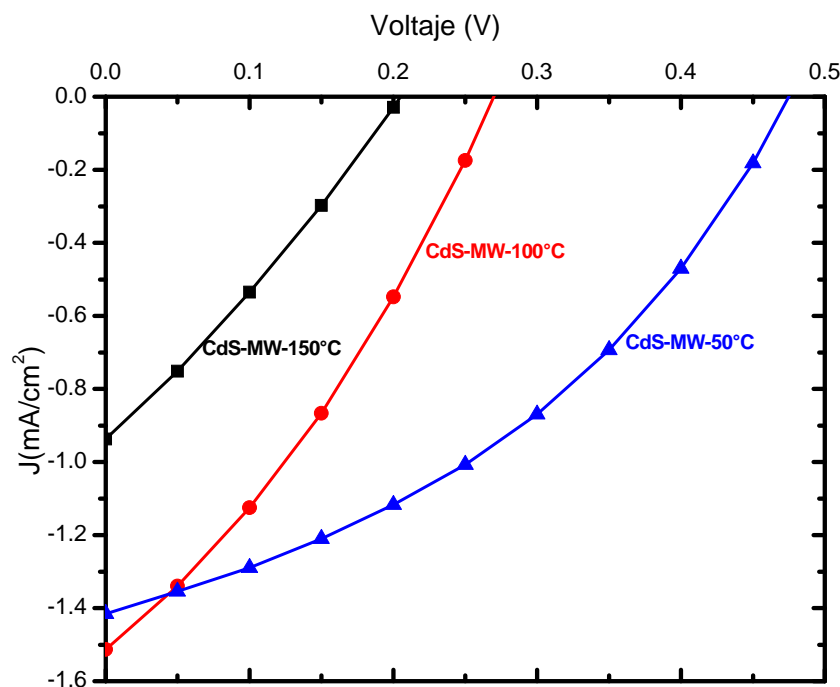
**Figura 59.** Micrografías ópticas: a) CdS-n(TU):P3HT y b) CdS-n(TA):P3HT

Se observó que para CdS-n(TA):P3HT las fases se segregan, lo que indica que no existe una buena miscibilidad entre CdS-n(TA) y la solución polimérica. Sin embargo, las CdS-n(TU) mostraron una buena miscibilidad con la solución polimérica, lo que indica que las CdS-n(TU) presenta características hidrofóbicas que beneficiarían las propiedades fotovoltaicas, como se discutirá más adelante.

#### 4.7 Celdas solares híbridas: capa activa en bicapa rugosa y bulto con CdS-n(TA) y P3HT

El efecto de la fuente de azufre en la síntesis de CdS-n por microondas también se observó en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares híbridas. A continuación se describe de manera breve el desempeño de CdS-n(TA) en las celdas de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n(TA)/P3HT) con la siguiente estructura: ITO/CdS-f/CdS-n(TA)/P3HT/CP/Au.

La Fig. 60 muestra el efecto de la temperatura de síntesis (50, 100 y 150°C, por 30 min de reacción) en el desempeño fotovoltaico de las celdas solares híbridas con CdS-n(TA).



**Figura 60.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n(TA)/P3HT) con CdS-n(TA) sintetizado a 50, 100 y 150°C por 30 min

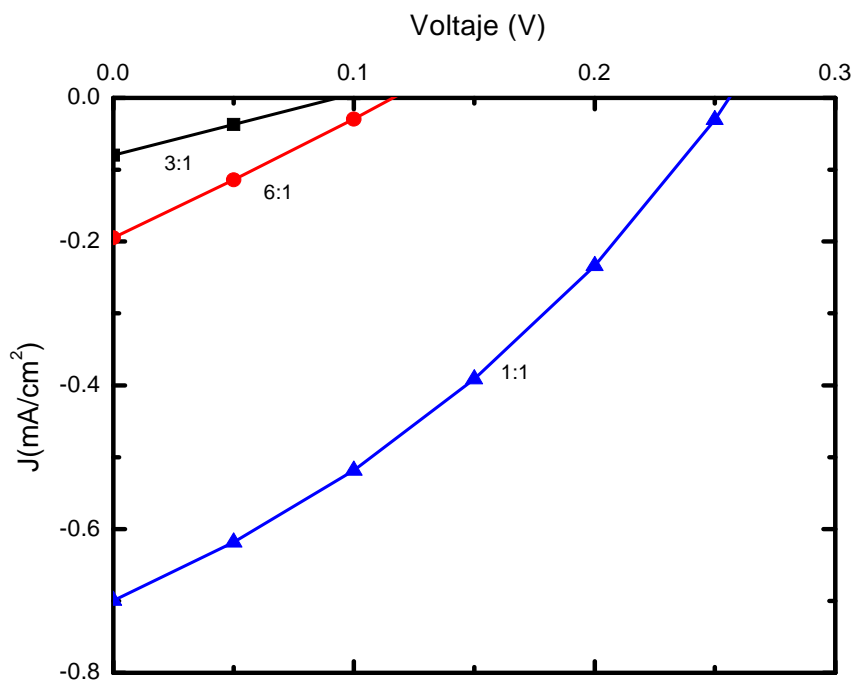
Se observan en estas curvas J-V que los mayores parámetros de salida los presentó la celda desarrollada con CdS-n(TA) sintetizada a 50°C:  $J_{sc} = 1.42 \text{ mA/cm}^2$ , y  $V_{oc} = 0.47 \text{ V}$ . Por XRD y SEM estas nanopartículas presentaron menor tamaño de cristal y partícula respectivamente. Sin embargo el rendimiento de la síntesis a 50°C fue deficiente para el desarrollo de celdas solares híbridas para fines comparativos. Por tal razón se optó por utilizar las CdS-n(TA) sintetizadas a 100°C, con las cuales la celda desarrollada fue la segunda mejor. La celda preparada con CdS-n(TA) sintetizada a 150°C fue la más deficiente de las tres. En la *Tabla 27* se observan los parámetros de salida para cada celda solar desarrollada con CdS-n(TA).

**Tabla 27.** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosas (CdS-n(TA)/P3HT) con CdS-n(TA) sintetizadas a 150, 100 y 50°C por 30 min

Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
CdS-n(TA)-150°C	0.94	0.20	0.27	0.05
CdS-n(TA)-100°C	1.51	0.27	0.31	0.13
CdS-n(TA)-50°C	1.42	0.47	0.38	0.26

El resultado de este grupo de celdas fue consistente con el tamaño de cristal y partícula obtenido a baja temperatura de reacción, creando así una gran área interfacial con el P3HT y por consecuencia se incrementó el  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  de las celdas solares híbridas.

Además de la heterounión en bicapa rugosa se trabajó en heterounión en bulto (CdS-n(TA):P3HT) con la finalidad de incrementar los parámetros de salida de la celda solar híbrida. La estructura de la celda en bulto fue: ITO/CdS-f/CdS-n(TA):P3HT/CP/Au en diferentes relaciones peso de CdS:P3HT (1:1, 3:1 y 6:1), las celdas fueron desarrolladas con CdS-n(TA) sintetizado a 100°C por 30 min. La *Fig. 61* muestra las curvas J-V de las celdas solares híbridas. Aunque el mejor desempeño en este grupo de celdas fue la celda con relación peso 1:1, en general el desempeño fotovoltaico fue menor que en la heterounión en bicapa rugosa (*ver Tabla 27*). La razón principal podría ser atribuida a la baja miscibilidad de CdS-n(TA) con el P3HT disuelto en DCB, como se observa en la *Fig.59*. Podemos decir que la baja miscibilidad condujo a una generación de portadores y transporte de carga muy deficiente en la capa activa de CdS-n(TA):P3HT. Los parámetros de salida para cada celda con diferente relación peso se enlistan en la *Tabla 28*.

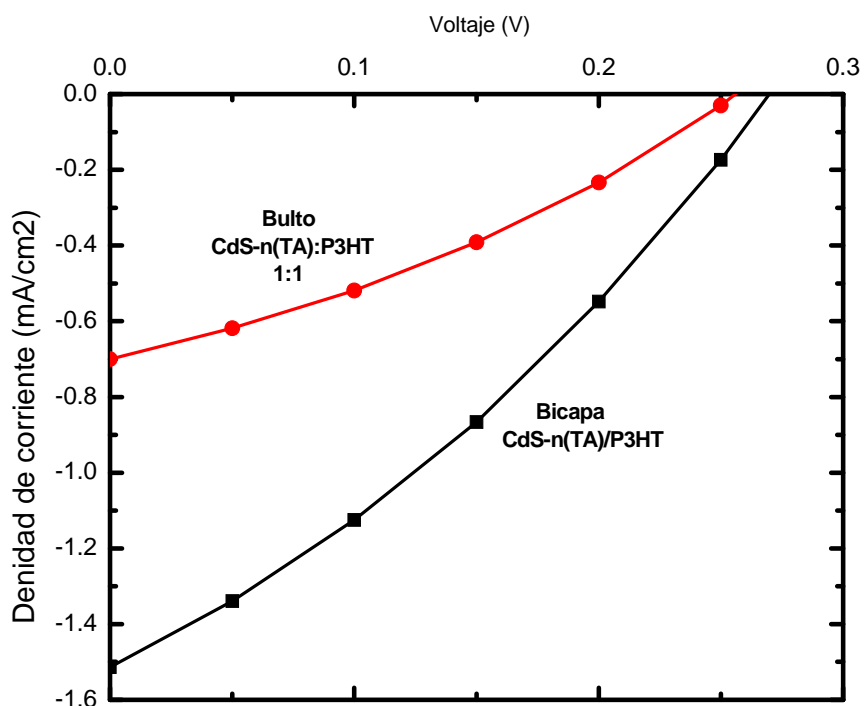


**Figura 61.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bulto (CdS-n(TA):P3HT) con relación peso 1:1, 3:1 y 6:1

**Tabla 28** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bulto (CdS-n(TA):P3HT) con relación peso 1:1, 3:1 y 6:1

Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
1:1	0.70	0.26	0.32	0.059
3:1	0.08	0.09	0.25	0.002
6:1	0.19	0.12	0.25	0.006

Para enfatizar la diferencia entre la heterounión en bicapa rugosa y bulto, la Fig. 62 muestra ambas heterouniones. Es evidente que la heterounion en bicapa rugosa presenta mayores parámetros de salida que la heterounion en bulto. Ambas heterouniones fueron discutidas en las Figs. 60,61 de forma separada. El incremento en los parámetros de salida para la heterounión en bicapa rugosa puede ser por el aumento en el área de contacto entre las nanopartículas y el P3HT, esto no sucede en la heterounion en bulto debido a la poca miscibilidad entre las nanopartículas y el P3HT disuelto en DCB.

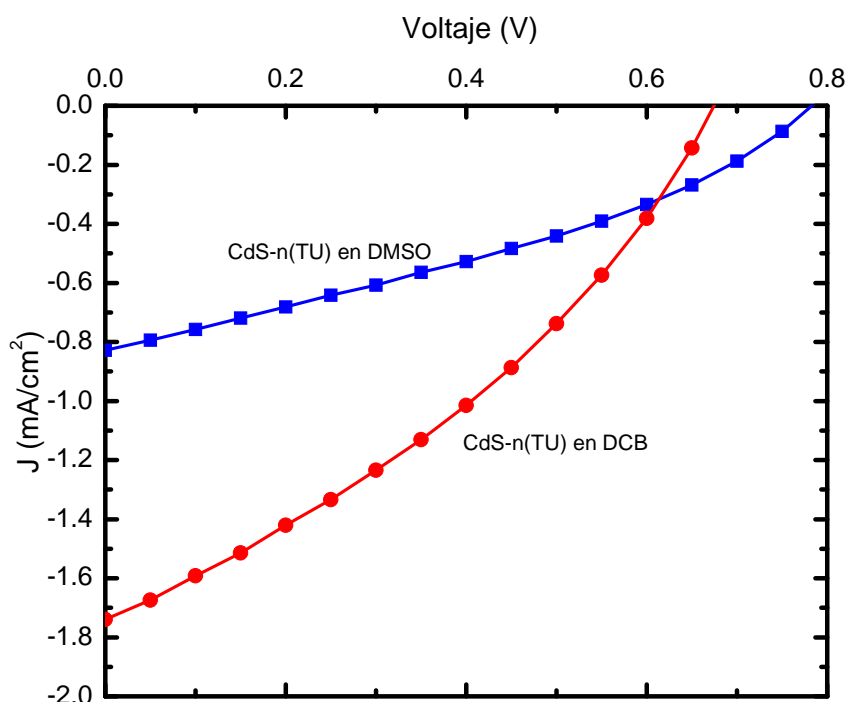


**Figura 62.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de CdS-n(TA) y P3HT, heterounión en bulto vs heterounión en bicapa rugosa

#### 4.8 Celdas solares híbridas: Capa activa en bicapa rugosa y bulto de CdS-n(TU) y P3HT

A continuación se analiza el comportamiento de las CdS-n(TU) en el desempeño de las celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa y bulto. La Fig. 63 muestra las curvas J-V de las celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa, utilizando dos solventes como medio dispersante de CdS-n(TU), uno no polar (DCB) y uno polar (DMSO). Se observó experimentalmente que las nanopartículas se dispersan mejor en DCB que en DMSO. Los grupos carbonilo ( $\text{CO}_2^-$ ) en la superficie de CdS-n(TU) podrían facilitar su miscibilidad con el disolvente no polar más que con el polar. Las dos soluciones de CdS-n(TU) fueron depositadas por spin-coating sobre CdS-f, posteriormente se depositó la solución de P3HT para formar la capa activa. Los parámetros de salida indican que el tipo de solvente no afecta considerablemente el  $V_{oc}$  ver Tabla 29. Sin embargo, la  $J_{sc}$  de la celda solar fue mayor cuando las CdS-n(TU) se dispersó en DCB. Podemos decir que una buena dispersión de las CdS-n(TU) en solventes no polares (DCB) beneficia el desempeño fotovoltaico. Cuando la solución de P3HT fue goteada sobre las nanopartículas, se logró una mayor área interfacial entre

CdS-n(TU) y P3HT, y como resultado hay una mayor probabilidad de generación y disociación de excitones para lograr una mayor fotocorriente.



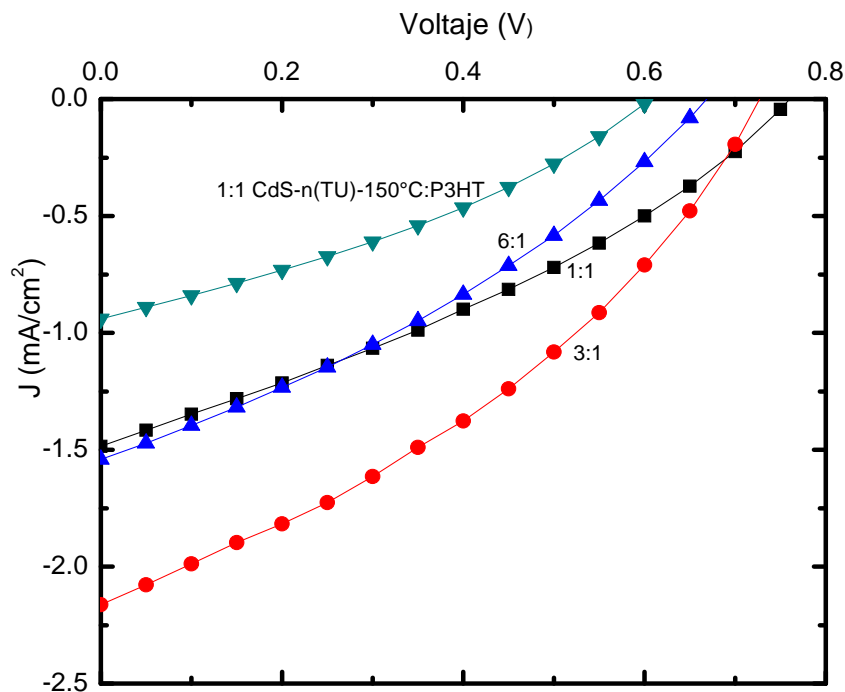
**Figura 63.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n(TU)/P3HT), utilizando DCB y DMSO como medio dispersante de CdS-n(TU)

**Tabla 29.** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n(TA)/P3HT), utilizando DCB y DMSO como medio dispersante de CdS-n(TU)

Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
DMSO	0.80	0.78	0.34	0.22
DCB	1.74	0.67	0.34	0.40

En el caso de la heterounión en bulto se observó que las CdS-n(TU) presentaron buena miscibilidad en la solución de P3HT disuelto en DCB, incrementando así los parámetros de salida de las celdas como se muestra en la Fig. 64. El desempeño fotovoltaico fue

mayor al obtenido por las celdas desarrolladas con CdS-n(TA) en el mismo tipo de heterounión como puede observarse en las *Tablas 28,30*. Las tres relaciones peso de CdS-n(TU):P3HT, 1:1, 3:1 y 6:1, presentaron valores de  $V_{oc}$  entre 0.6 y 0.75V y  $J_{sc}$  entre 1.7 y 2.1 mA/cm<sup>2</sup>, sistemáticamente mayores a los valores obtenidos por sus pares correspondientes vistos en la *Tabla 28*. Los polvos de CdS-n(TU) utilizados en las tres celdas de este grupo fueron de la síntesis a 100°C por 30 min. La mejor celda fue con relación peso de CdS-n(TU):P3HT igual a 3:1, obteniendo una  $J_{sc} = 2.1\text{mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.72\text{V}$  y una eficiencia de conversión de 0.55%, ver *Tabla 30*. En la misma tabla se observan los parámetros de salida de una celda solar híbrida de heterounión en bulto con CdS-n(TU) sintetizadas a 150°C por 10 min y una relación peso 1:1. Esta celda presenta valores de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  menores comparados con los anteriores, puede ser por el efecto de la temperatura en el tamaño de cristal y partícula, así se reduce el área interfacial y como consecuencia la disociación del excitón es afecta. La misma tendencia se observó en las celdas con CdS-n(TA) sintetizadas a diferentes temperaturas de reacción.



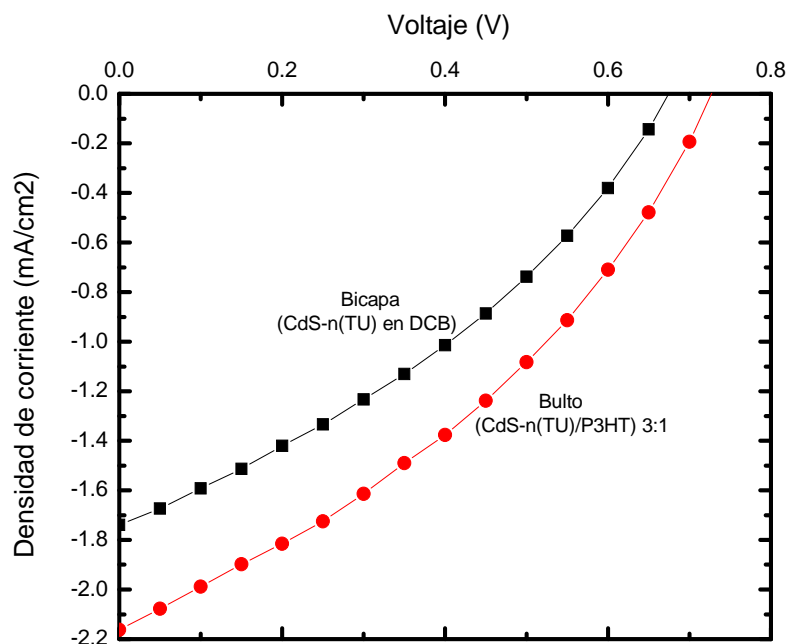
**Figura 64.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de heterounión en bulto (CdS-n(TU):P3HT) con relación peso 1:1, 3:1 y 6:1 con CdS-n(TU) sintetizadas a 100°C por 30 min y 1:1 con CdS-n(TU) sintetizadas a 150°C por 10 min.



**Tabla 30.** Parámetros de salida de celdas solares híbridas de heterounión en bulto (CdS-n(TU):P3HT) con relación peso 1:1, 3:1 y 6:1 con CdS-n(TU) sintetizadas a 100°C por 30 min y 1:1 con CdS-n(TU) sintetizadas a 150°C por 10 min

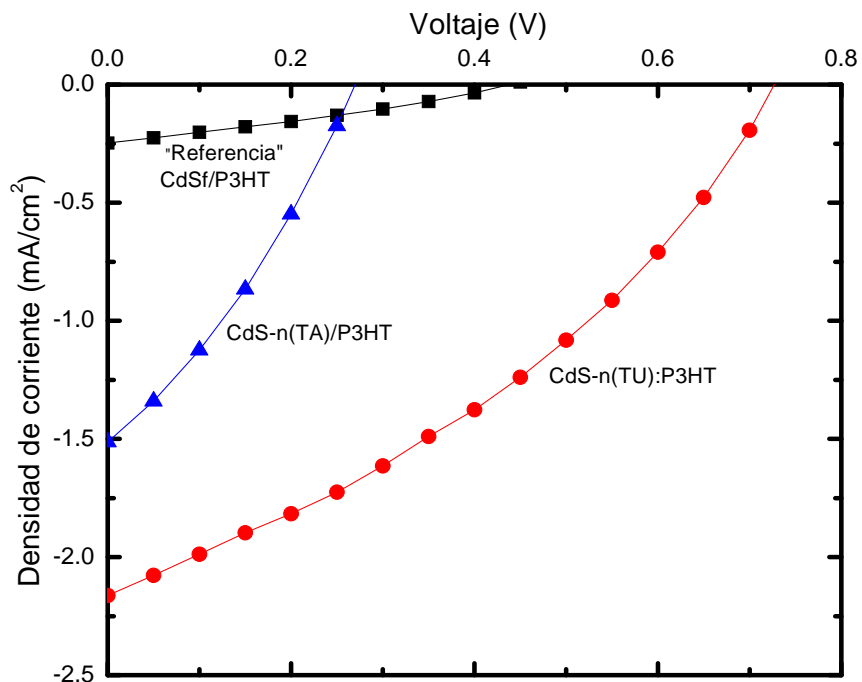
Celda	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
1:1 (150°C por 10min)	0.94	0.60	0.33	0.19
1:1 (100°C por 30min)	1.48	0.76	0.32	0.36
3:1 (100°C por 30min)	2.10	0.72	0.35	0.55
6:1 (100°C por 30min)	1.54	0.66	0.32	0.33

Para visualizar mejor el efecto del tipo de heterounión, la Fig. 65 muestra una gráfica comparativa de curvas J-V entre la heterounión en bicapa y bulto, ambas son las mejores de su grupo. Como se mencionó anteriormente la heterounión en bulto presenta mayores parámetros de salida que la heterounión en bicapa rugosa, una  $J_{sc}$  de 2.10 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.72 V y una eficiencia de conversión de 0.55% contra  $J_{sc}$  de 1.74 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.67 y una eficiencia de conversión de 0.40% de la heterounión en bicapa rugosa, atribuido a la buena miscibilidad de las CdS-n(TU) en la solución de P3HT.



**Figura 65.** Curvas J-V de celdas solares híbridas de CdS-n(TU) y P3HT, heterounión en bulto vs heterounión en bicapa rugosa.

Por último, para enfatizar el desempeño de las CdS-n en la eficiencia de conversión de las celdas solares híbridas, se desarrolló una celda sin nanopartículas denominada "celda de referencia" con la siguiente estructura ITO/CdS-f/P3HT/CP-Au. El efecto fotovoltaico se produjo en la interface de la película delgada de CdS y la película de P3HT. En la Fig. 66 se observa la curva J-V, podemos ver que las CdS-n incrementan significativamente la  $J_{sc}$ , independientemente de las CdS-n utilizadas. El  $V_{oc}$  presenta efecto de la fuente de azufre (TA y TU), cuando se emplean CdS-n(TU) el  $V_{oc}$  es 0.72V a diferencia del uso de CdS-n(TA) con  $V_{oc}$  de 0.27, similar a la celda de referencia.



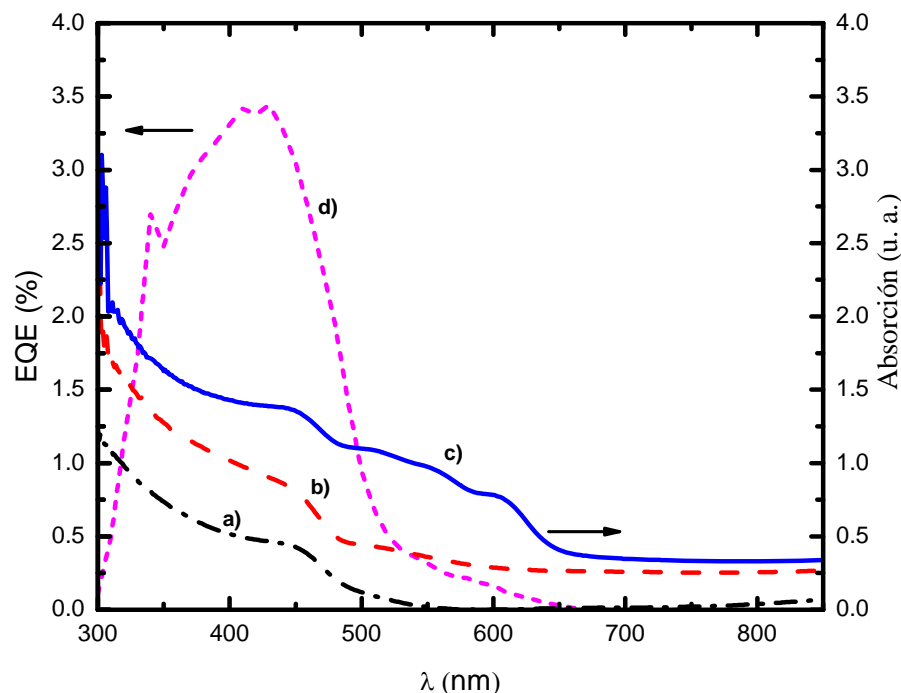
**Figura 66.** Curvas J-V comparativas: Celda de Referencia (ITO/CdSf/P3HT/CP-Au), Bicapa rugosa (CdS-n(TA)/P3HT) y Bulto (CdS-n(TU):P3HT)

Las heterouniones presentadas en la Fig. 66 corresponden a las celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa (CdS-n(TA)/P3HT) y bulto (CdS-n(TU):P3HT), los parámetros de salida se muestran en las Tablas 27,30.

#### 4.9 Eficiencia Cuántica Externa de celdas solares híbridas de CdS-n(TU) y P3HT

Finalmente, se muestran los espectros de absorbancia óptica de las diferentes capas de una celda típica y su eficiencia cuántica externa (EQE) en la Fig. 67. Se observa que la adición de las CdS-n en la parte superior de CdS-f aumentó la absorbancia óptica en el rango UV-Vis. Esto pudo ayudar a la fotogeneración de portadores de carga en las

celdas solares híbridas, y como resultado, el aumento de la densidad de corriente de las celdas correspondientes. La EQE de la celda muestra el mismo comportamiento que la EQE de las celdas desarrolladas con CdS-n por precipitación directa (ver Sección 3.11). Sólo se observa la contribución de CdS-n y no así del P3HT [94]. El espesor de la capa selladora (CdS-f) empleada en la celda solar, así como el espesor de la capa activa, probablemente evitaron la absorción de la luz en P3HT.



**Figura 67.** Espectros de absorción óptica de a) ITO/CdS-f, b) ITO/CdS-f/CdS-n(TU) y c) ITO/CdS-f/CdS-n(TU):P3HT, además de la EQE de d) ITO/CdS-f/CdS-n(TU):P3HT/CP/Au de una celda solar híbrida.

Como trabajo a futuro está la optimización de esta heterounión para lograr una mejor EQE en donde se observe la contribución de ambos materiales.

En resumen, con diferentes fuentes de azufre se pueden obtener nanopartículas de CdS con química de superficie, propiedades estructurales y ópticas diferentes en condiciones de síntesis similares bajo irradiación de microondas. Otros parámetros tales como el valor de pH, concentración de reactivos [60], tiempo de irradiación [56], etc, también pueden afectar a las propiedades de los productos. Mediante un procedimiento simple y rápido tiempo de reacción, el calentamiento por microondas es un método de síntesis eficaz, que permite la formación de nanopartículas inorgánicas con diferente morfología y propiedades para aplicaciones en celdas solares de bajo costo.

## Capítulo 5: CONCLUSIONES

### 5.1 Síntesis de nanopartículas

Se sintetizaron CdS-n por precipitación química convencional y asistida por microondas a diferentes condiciones de tiempo y temperatura.

#### 5.1.1 Por precipitación química convencional

Se sintetizaron CdS-n a partir de soluciones iónicas de cadmio y azufre en metanol sin ningún ligante o dispersantes. Se eligió la temperatura de reacción a 0 o 25°C y el tiempo de reacción, por 0.5, 3, 6, 15 y 24 h. Después de la reacción, algunos precipitados se enjuagaron (CdS-n(E)) con metanol y otros se lavaron (CdS-n(L)) por centrifugación-ultrasonido con agua y metanol. Se observó la eliminación de impurezas después del proceso de lavado; con solo el enjuague no se puede eliminar impurezas en los productos obtenidos. Se encontraron que:

1. El tamaño de promedio cristal para CdS-n enjuagado fue 6 nm y para CdS-n lavado fue de 3nm calculado por TEM y por XRD. El proceso de lavado con agitación ultrasónica causó la reducción de tamaño de cristales en los productos finales de CdS-n. Además, el tamaño de cristal se incrementó al reducir el número de lavados.
2. Por FTIR se observó que el lavado de las CdS-n permite eliminar impurezas presentes en la superficie del material.
3. Por reflectancia difusa y PL se estimó la  $E_g$  para las CdS-n sintetizadas después de un proceso de lavado y enjuagado: 2.44eV para las CdS-n(E) y 2.54eV para las CdS-n(L) fue el valor de  $E_g$  obtenido, atribuido a la reducción de nanocristales de CdS por efecto de agitación ultrasónica durante el proceso del lavado.
4. Se realizaron pruebas de dispersión de CdS-n en diferentes solventes, se observó que el CdS-n es un material hidrofílico (amigable con el agua-solventes polares), por tal razón dispersa bien en DMSO y no así en solventes no polares.
5. Se midió el área superficial de las CdS-n por la técnica de BET, 127 m<sup>2</sup>/g fue el área para las CdS-n(L), el doble del valor obtenido en las CdS-n(E) que fue 66.56 m<sup>2</sup>/g. El aumento del área superficial en las CdS-n(L) es atribuido a la re-dispersión de las nanopartículas por el proceso de agitación ultrasónica.

### 5.1.2 Por precipitación química asistida por microondas

Se sintetizaron CdS-n evaluando dos fuentes de azufre: Tioacetamida(TA) y Tiourea(TU) bajo condiciones de síntesis similar. La fuente de azufre hizo la diferencia en la morfología y en las impurezas en la superficie del material, así como también en la miscibilidad con la solución de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT).

1. Se observó el efecto de la temperatura de síntesis. Para CdS-n(TA) a 50°C presenta menor tamaño de cristal (8.7 nm), calculado por XRD. Para las CdS-n(TU) la temperatura de síntesis de 100°C presentó menor tamaño de cristal (9.2 nm).
2. Por SEM se observó que las CdS-n(TU) presentan una morfología monodispersa, mientras que la de las CdS-n(TA) muestra un crecimiento de cristales de distintos tamaños.
3. La  $E_g$  fue estimada por PL: para CdS-n(TA) fue de 2.2eV y 2.53eV para CdS-n(TU). La diferencia del valor de  $E_g$  se debe principalmente a los tamaños de cristal de CdS-n obtenidos con las dos diferentes fuentes de azufre, así como las impurezas presentadas en los productos finales.
4. Por FTIR se observó la presencia de grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{S}$ , y  $\text{NH}_2$  en las CdS-n(TA) y grupos  $\text{CO}_2^-$  en las CdS-n(TU). En el primer caso los grupos orgánicos que se encontraron pueden ser impurezas que originan un aparente bajo valor de  $E_g$ . Mientras que los grupos  $\text{CO}_2^-$  presentes en las CdS-n(TU) permiten una buena miscibilidad entre éstas y la solución de P3HT.

## 5.2 Desarrollo de celdas solares híbridas:

El uso de nanopartículas de CdS contribuyó a que mejore el desempeño fotovoltaico de las celdas solares híbridas. Esta mejora se observa tanto con CdS-n sintetizadas tanto por precipitación química convencional como por microonda.

### 5.2.1 Empleando CdS-n sintetizadas por precipitación química convencional:

1. El DCB fue el mejor solvente para ser utilizado en una celda de heterounión en bulto y se observaron mejores resultados con la relación peso 6:1 entre CdS-n y P3HT. Se desarrollaron celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa utilizando CB, Cloroformo y DMSO como medios dispersantes de CdS-n. Se observó que el mejor medio dispersante cuando se trabaja en bicapa rugosa es el DMSO ( $J_{sc}= 0.28\text{mA}/\text{cm}^2$  y un  $V_{oc}=0.5\text{V}$ ).
2. Se observó que la capa selladora de CdS-f (1.5hr) depositada por CBD es indispensable en las celdas solares híbridas de heterounión en mezcla para evitar la unión de los electrodos por no estar compactadas totalmente como lo están las películas depositadas por CBD. Las nanopartículas incrementan los parámetros de salida de la celda en comparación con aquella que solo tiene la capa selladora de CdS-f y P3HT.

3. En la heterounión en bicapa rugosa depositada por spray se obtuvo una  $J_{sc}$  de  $0.78 \text{ mA/cm}^2$  con un  $V_{oc}$  de  $0.76 \text{ V}$  como resultado de incrementar el área de contacto entre el material aceptor (CdS-n) y el material donador (P3HT).
4. Se observó que el depósito de CdS-n por spin-coating (SC) y P3HT por goteo (G) favorece los parámetros de salida de la celda solar híbrida de heterounión en bicapa rugosa, logrando obtener una celda con  $J_{sc}$  de  $2.195 \text{ mA/cm}^2$  y  $V_{oc}$  de  $0.84 \text{ V}$  por incremento del área interfacial.
5. Se midió SEM transversal a la celda depositada por SC/G, no se lograron ver todas las capas, sin embargo se observó la rugosidad que introducen las CdS-n.
6. Se desarrollaron celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa con CdS-n(L), se observó que la concentración de P3HT ( $4 \text{ mg/ml}$ ) usada con CdS-n(E) fue deficiente al emplear este tipo de nanopartículas, debido al incremento del área superficial, la concentración de  $9 \text{ mg/ml}$  de P3HT permite mayores absorción de la luz.
7. Finalmente se logró medir EQE al dispositivo depositado por SC/G, con un valor alrededor de  $38\%$  observando las contribuciones principalmente de las CdS-n.

### 5.2.2 Empleando CdS-n sintetizadas por precipitación química asistida por microondas:

1. Las celdas solares híbridas de heterounión en bicapa rugosa con CdS-n(TA)/P3HT sintetizada a  $50^\circ\text{C}$  presentaron mayor  $J_{sc}$  ( $1.42 \text{ mA/cm}^2$ ) y  $V_{oc}$  ( $0.47$ ).
2. La heterounión en bulto CdS-n(TA):P3HT presentó parámetros de salida menores que la heterounión en bicapa rugosa, atribuido a una mala miscibilidad entre las fases.
3. Las celdas solares híbridas de heterounión en bulto CdS-n(TU):P3HT presentaron mayores parámetros de salida con una relación peso 3:1, ( $J_{sc}= 2.10 \text{ mA/cm}^2$  y  $V_{oc}=0.72\text{V}$ )
4. Las impurezas observadas por FTIR en las CdS-n influyeron en los parámetros de salida de las celdas. Para las celdas desarrolladas con CdS-n(TA) el  $V_{oc}$  fue menor independientemente del tipo de heterounión y para CdS-n(TU) los grupos  $\text{CO}_2^-$  permitieron una buena miscibilidad entre las fases.
5. La EQE del dispositivo CdS-n(TU):P3HT mostró la contribución principalmente de las CdS-n(TU) y no así del P3HT atribuido al espesor de la capa selladora.

---

## REFERENCIAS

- [1] M. Wright, A. Uddin, “*Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 107 (2012), 87–111.
- [2] S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, “*Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells*”, *Chem. Rev.*, 107 (2007), 1324-1338.
- [3] T. Xu and Q. Qiao, “*Conjugated polymer–inorganic semiconductor hybrid solar cells*”, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011), 2700-2720.
- [4] J. G. Velasco “*Energías renovables*”, Ed. Reverte, Barcelona 2009, p. 210, 140.
- [5] A. Luque y S. Hegedus “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*” Ed. Wiley, Inglaterra 2003 p. 54.
- [6] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov “*Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells*” *Adv. Mater.*, 19, (2007), 1551–1566.
- [7] H. Spanggaard, F. C. Krebs, “*A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 83, (2004), 125–146.
- [8] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, “*Solar cell efficiency tables (version 43)*” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 22, (2014), 1–9.
- [9] W. Shockley, H.Q. Queisser, “*Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*” *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510.
- [10] X. Fan, M. Zhang, X. Wang, F. Yang, Xiangmin, Meng “*Recent Progress in Organic Inorganic Hybrid Solar Cell*” *J. Mater. Chem. A*, 1, (2013), 8694–8709.
- [11] S. Gunes, N. S. Sariciftci, “*Hybrid solar cells*”, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 581–588.
- [12] J. Chandrasekaran, D. Nithyaprakash, K. B. Ajjan, M. Maruthamuthu, D. Manoharan, S. Kumar “*Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials — An overview*” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1228–1238.
- [13] F. C. Krebs “*Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 394–412.
- [14] Y.C. Choi , D. U. Lee , J. H. Noh , E. K. Kim , and S. I. Seok, “*Highly Improved Sb 2 S 3 Sensitized-Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells and Quantification of Traps*”

by *Deep-Level Transient Spectroscopy*” *Adv. Funct. Mater.*, (2014), DOI: 10.1002/adfm.201304238

[15] M. J. Greaney and R. L. Brutchey, “*Ligand engineering in hybrid polymer:nanocrystal solar cells*”, *Materials Today*, in Press.

[16] J. A. Chang, J. H. Rhee, S.H. Im, Y. H. Lee, H. Kim, S. I. Seok, M. K. Nazeeruddin, and M. Gratzel “*High-Performance Nanostructured Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cells*” *Nano Lett.*, 10, (2010), 2609–2612.

[17] B. Conings , L. Baeten , C. D. Dobbelaere , J. D’Haen , J. Manca , and H-G Boyen “*Perovskite-Based Hybrid Solar Cells Exceeding 10% Efficiency with High Reproducibility Using a Thin Film Sandwich pproach*”, *Adv. Mater.*, 26, (2014), 2041–2046.

[18] S. Ren, L-Y Chang, S-K Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulovic, M. Bawendi, and S. Gradecak “*Inorganic-Organic Hybrid Solar Cell: Bridging Quantum Dots to Conjugated Polymer Nanowires*” *Nano Lett.*, 11, (2011), 3998–4002.

[19] B. P. Nguyen, T. Kim, and C. R. Park “*Nanocomposite-Based Bulk Heterojunction Hybrid Solar Cells*”, *Journal of Nanomaterials*, (2014), ID 243041, 20 pages.

[20] H-Y Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu and G. Li, “*Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency*” *Nature Photonics*, 3, (2009), 649 – 653.

[21] P. Li, X. Li, C. Sun, G. Wang, J. Li, T. Jiu, J. Fang, “*Performance enhancement of inverted polymer solar cells with fullerene ester derivant-modified ZnO film as cathode buffer layer*” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 126, (2014), 36–41.

[22] L.N.S.A. Thummalakunta, C. H. Yong, K. Ananthanarayanan, J. Luther, “*P3HT based solution-processed pseudo bi-layer organic solar cell with enhanced performance*”, *Organic Electronics*, 13, (2012), 2008–2016.

[23] H-C Liao, S- Chen and D-M Liu “*In-Situ Growing CdS Single-Crystal Nanorods via P3HT Polymer as a Soft Template for Enhancing Photovoltaic Performance*” *Macromolecules*, 42, (2009), 6558–6563.

[24] 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*” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96, (2012), 160-165.

[25] M. Kouhnavard, S. Ikeda, N.A.Ludin, N. B. AhmadKhairudin, B. V. Ghaffari, M. A. Mat-Teridi, M. A. Ibrahim, S. Sepeai, K. Sopian, “*A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, (2014), 397–407.



- [26] J. Nelson, *"The Physics of Solar Cells"*, Imperial College Press, UK 2003, p.
- [27] T. Markvart, L. Castaner, *"Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation"*, Elsevier, UK 2005, 6-11.
- [28] R. H. Bube, *"Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion"*, Academic Press, New York 1983, 212-234.
- [29] T. Soga, *"Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion"*, Elsevier, Amsterdam 2006, p. 27.
- [30] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, *"A review of solar photovoltaic technologies"*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, (2011), 1625–1636.
- [31] M. A. Green, *"Solar Cells Operating Principles, Thechnology, and System Applications"*, Prentice-Hall, Australia 2009, p. 1-8.
- [32] J. Luo, C. Liu, S. Yang, Y. Cao, *"Hybrid solar cells based on blends of poly(3-hexylthiophene) and surface dye-modified, ultrathin linear-and branched-TiO<sub>2</sub> nanorods"*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, (2010), 501–508.
- [33] J. Yang, A. Tang, R. Zhou, J. Xue *"Effects of nanocrystal size and device aging on performance of hybrid poly(3-hexylthiophene):CdSe nanocrystal solar cells"*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 95, (2011), 476-482.
- [34] S. Emin, S. P. Singh, L. Han, N. Satoh, A. Islam *"Colloidal quantum dot solar cells"*, Solar Energy, 85, (2011), 1264–1282.
- [35] J. J. M. Halls, R. H. Friend, in: M. D. Archer, R. D. Hill (Eds.), *"Clean Electricity from Photovoltaics"*, Vol. 1, Imperial College Press, London 2001, p. 395-399.
- [36] P. Ravirajan, S. A. Haque, J. R. Durrant, D. Poplavskyy, D. D. C. Bradley, J. Nelson *"Hybrid nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells with a fluorene–thiophene copolymer as a sensitizer and hole conductor"* Journal of Applied Physics, 95, (2004), 1473.
- [37] B. R. Saunders *"Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: Preparation, principles and challenges"*, Journal of Colloid and Interface Science, 369, (2012), 1–15.
- [38] X. Jiang, F. Chen, W. Qiu, Q. Yan, Y. Nan, H. Xu, L. Yang, H. Chen, *"Effects of molecular interface modification in CdS/polymer hybrid bulk heterojunction solar cells"*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, (2010), 2223–2229.
- [39] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *"A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics"*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 83, (2004), 125–146.
- [40] M. D. Archer, A. J. Nozik, *"Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion"*, Vol 3, 2008, Imperial College Press, UK, p. 461

- [41] J. Chandrasekaran, D. Nithyaprakash, K. B. Ajjan, M. Maruthamuthu, D. Manoharan, S. Kumar, “*Hybrid solar cell based on blending of organic and inorganic materials—An overview*”, *Renewable and Sustainable Energy*, 15, (2011), 1228-1238.
- [42] 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*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96, (2012), 160-165.
- [43] Y. H. Lee, S. Hyuk, J. A. Chang, J-H Lee, S. Seok, “*CdSe-sensitized inorganic–organic heterojunction solar cells: The effect of molecular dipole interface modification and surface passivation*”, *Organic Electronics*, 13, (2012), 975–979.
- [44] N. C. 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*, 54, (1996), 17628.
- [45] A. C. Arango, L. R. Johnson, V. N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S. A. Carter, H. H. Hörhold, “*Efficient Titanium Oxide/Conjugated Polymer Photovoltaics for Solar Energy Conversion*” *Adv. Mater.*, 12, (2000), 1689.
- [46] V. Singh, P.K. Sharma, P. Chauhan, “*Synthesis of CdS nanoparticles with enhanced optical properties*”, *Materials Characterization*, 62, (2011), 43–52.
- [47] M. A. Olshavsky and H. R. Allcock, “*Synthesis of CdS Nanoparticles in Solution and in a Polyphosphazene Matrix*”, *Chem. Mater.*, 9, (1997), 1367-1376.
- [48] M. Skompska, “*Hybrid conjugated polymer/semiconductor photovoltaic cells*”, *Synthetic Metals*, 160, (2010), 1–15.
- [49] Y. Gogotsi, “*Nanomaterials Handbook*”, Taylor & Francis Group, New York 2006, p. 11.
- [50] R. Chang, “*Química*”, McGrawHill, México 2010, p. 124.
- [51] J. Zhu, M. Zhou, J. Xu, X. Liao, “*Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave Irradiation*”, *Materials Letters*, 47, (2001), 25–29.
- [52] T. Serrano, I. Gómez, R. Colás, J. Cavazos, “*Synthesis of CdS nanocrystals stabilized with sodium citrate*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 338, (2009), 20–24.
- [53] D. A. Zapata, R. O. Pujol y F. E. Coda, “*La química de la radiación de microondas*” *Técnica Industrial*, (2009), 284.
- [54] I. Bilecka and M. Niederberger, “*Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis*”, *Nanoscale*, 2, (2010), 1358–1374.

- [55] C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. S. Murphree, *“Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists Strategies, Instruments, and Protocols”*, WILEY-VCH, Alemania 2009, p. 19
- [56] Y. Wada, H. Kuramoto, J. Anand, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori and S. Yanagida, *“Microwave-assisted size control of CdS nanocrystallites”*, J. Mater. Chem., 11, (2001), 1936–1940.
- [57] B. L. Hayes, *“Microwave synthesis Chemistry at the speed of light”*, CEM publishing, E.U. 2002, p. 11-17.
- [58] S. Karan and B. Mallik, *“Tunable Visible-Light Emission from CdS Nanocrystallites Prepared under Microwave Irradiation”*, J. Phys. Chem. C, 111, (2007), 16734-16741.
- [59] M. Molaei, E. S. Iranizad, M. Marandi, N. Taghavinia, R. Amrollahi, *“Synthesis of CdS nanocrystals by a microwave activated method and investigation of the photoluminescence and electroluminescence properties”*, Applied Surface Science, 257, (2011), 9796– 9801.
- [60] R. Amutha, M. Muruganandham, G. J. Lee, and J. J. Wu, *“Facile Microwave-Combustion Synthesis of Wurtzite CdS Nanoparticles”*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11, (2011), 7940–7944.
- [61] M. Priyaa, R. S. S. Saravananb and C. K. Mahadevanc *“Novel Synthesis and Characterisation of CdS Nanoparticles”* Energy Procedia, 15, (2012), 333–339.
- [62] T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, *“Handbook of Conducting Polymers (Conjugated polymers theory, synthesis, properties and characterization)”*, Taylor & Francis Group, New York 2007, p. 10(1)-10(5).
- [63] R. C. C. Gómez, *“Luminiscencia en polimeros conductores”*, Ingenierías, 7, (204), 12-16.
- [64] T-A Chen, X. Wu, and R. D. Rieke, *“Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-state Properties”*, J. Am. Chem. Soc., 117, (1995), 233-244.
- [65] G. Hodes, M. Dekker, *“Chemical solution deposition of semiconductor films”*, Marcel Dekker, Inc, New York 2002, p. 15-18.
- [66] M. Pattabi, B. S. Amma, *“Synthesis and stability studies of thiophenol capped CdS nanoparticles”*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, (2006), 2377–2383
- [67] J.F.A. Oliveira, T.M. Milãoa, V.D. Araújo, M.L. Moreirac, E. Longoc, M.I.B. Bernardib, *“Influence of different solvents on the structural, optical and morphological properties of CdS nanoparticles”*, Journal of Alloys and Compounds, 509, (2011), 6880–6883

- [68] P.K. Nair, M.T.S. Nair, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomez-Daza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M. Rincón, "Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications" Sol. Energy Mater. Sol. Cell, 52, (1998), 313.
- [69] H. J. Cortina-Marrero, C. Martínez-Alonso, L. Hechavarría-Difur and H. Hu, "Photovoltaic performance improvement in planar P3HT/CdS solar cells induced by structural, optical and electrical property modification in thermal annealed P3HT thin films", The European Physical Journal Applied Physics, 63, (2013), 10201.
- [70] H. J. Cortina-Marrero, P.K. Nair, H. Hu "Conductive carbon paint as an anode buffer layer in inverted CdS/Poly(3-hexylthiophene) solar cells" Solar Energy, 98, Part C, (2013), 196-202.
- [71] E. Lifshin. "X-ray characterization of materials", Wiley-VCH, NY 1999, p. 37.
- [72] E. d. Olsen "Métodos ópticos de análisis", Ed. Reverte, Barcelona 2003, p. 495, 496, 515 y 333-336.
- [73] M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, N. Murugan, J. Chaudhuri, S. Parameswaran, A. Marathe, S. Agilan, R. Balasundaraprabhu, J "Effect of Cr-doping on the structural and optical properties of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method", Mater Sci: Mater Electron 23, (2012), 618.
- [74] R.T. Conley, "Espectroscopia Infrarroja", 1ra edn. Alhambra, Madrid, 1979, p. 91.
- [75] N. Mohamed, M. Haouari, N. Jaballah, A. Bchetnia, K. Hriz, M. Majdoub, H. Ouada, "Optical and IR study of CdS nanoparticles dispersed in a new confined p-phenylenevinylene", Phys. B, 407, (2012), 3849
- [76] N. Colthup, L. Dalay, S. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 3rd edn. Academic Press, United States 1990, p. 376.
- [77] D. K. Schroder, "Semiconductor material and device characterization", 3ra edición pp 645-649.
- [78] P. Echlin "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Springer, Ukrania 2009, p. 1-2.
- [79] S. Perkowitz, "Optical Characterization of Semiconductors, Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy", Academic Press, San Diego 1993, pp. 3, 61, 62.

- [80] H. Cortina, C. Martínez-Alonso, M. Castillo-Ortega, H. Hu, "Cellulose acetate fibers covered by CdS nanoparticles for hybrid solar cell Applications", *Materials Science and Engineering B*, 177, (2012), 1491–1496.
- [81] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures", *Revista Mexicana de Física* s 53 (5) 18–22
- [82] S. Valencia, J. M. Marín and G. Restrepo, "Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment", *The Open Materials Science Journal*, 4, (2010), 9-14.
- [83] Sing, K.S.W, Everett, D.H., Haul, R.A.W, Moscou, L. Pierotti, R.S. Rouquerol, J. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity" *Pure Appl. Chem.*, 57, (1985), 603.
- [84] G. Cao, "Nanostructures and nanomaterials synthesis, properties and applications", Imperial College Press, USA 2004, p. 343-344.
- [85] E. Lorenzo, "Radiación Solar y Dispositivos Fotovoltaicos Vol. II Electricidad solar fotovoltaica", Progensa, España 2006, p. 47.
- [86] M. Ristić, S. Popović, Milelvanda, S. Musić, "A simple route in the synthesis of CdS nanoparticles", *Materials Letters*, 109, (2013), 179–181.
- [87] M. Behboudnia, B. Khanbabaee "Conformational study of CdS nanoparticles prepared by ultrasonic waves", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 290, (2006), 229–232.
- [88] J-W Jang, S. H. Choi, S. Cho, M. Seol, K-H Lee, K. Yong, and J. Sung Lee "Light-Induced Cleaning of CdS and ZnS Nanoparticles: Superiority to Annealing as a Post synthetic Treatment of Functional Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, 116, (2012), 15427–15431
- [89] M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, C. Lee, "Quantum confinement effects in Gd-doped CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation technique", *J Mater Sci: Mater Electron*, 24, (2013), 4535–4541.
- [90] I. Robel, M. Kuno and P. V. Kamat, "Size-Dependent Electron Injection from Excited CdSe Quantum Dots into TiO<sub>2</sub> Nanoparticles" *J. AM. CHEM. SOC.*, 129, (2007), 4136-4137.
- [91] C. S. Coria-Monroy, M. Sotelo-Lerma, C. Martínez-Alonso, P. Moreno-Romero, C. A. Rodríguez-Castañeda, H. Hu "Formation of CdSe/CdS and CdS/CdSe core-shell particles in one step precipitation processes with different alkaline sources", enviado

- [92] I.S. Elashmawi, A.M. Abdelghany, N.A. Hakeem, "Quantum confinement effect of CdS nanoparticles dispersed within PVP/PVA nanocomposites", *J J Mater Sci: Mater Electron*, 24, (2013), 2956–2961.
- [93] Françoise Rouquerol, Jean Rouquerol y Kenneth Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications", Academic Press, UK 1999, p.160,170.
- [94] W. Zhang, N. Li, D. Tang, Y. Wang, "Tubular CdS with mesoporous structure self-templated by cadmium complexes of oleate" *Microporous Mesoporous Mater.*, 143, (2011), 249.
- [95] M. Sathish, B. Viswanathan, R. Viswanath,. "Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, (2006), 891 – 898.
- [96] R. T. Morrison y R. N. Boyd, "Química Orgánica", Pearson Education, New York 1987, p. 227.
- [97] V. J. Babu, S. Vempati, S. Sundarrajan, M. Sireesha, S. Ramakrishna, "Effective nanostructured morphologies for efficient hybrid solar cells", *Solar Energy*, 106, (2014), 1–22.
- [98] M.C. Arenas, N. Mendoza, H. Cortina, M.E.Nicho and H. Hu, "Influence of poly(3-octylthiophene) (P3OT) film thickness and preparation method on photovoltaic performance of hybrid ITO/CdS/P3OT/Au solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, (2010), 29-33.
- [99] E. D. Spoerke, M. T. Lloyd, E. M. McCready, D. C. Olson, Y-J Lee and J. W. P. Hsu. "Improved performance of poly(3-hexylthiophene)/zinc oxide hybrid photovoltaics modified with interfacial nanocrystalline cadmium sulfide" *Applied Physics Letters*, 95, (2009), 213506.
- [100] A. J. Moulé, L. Chang, C. Thambidurai, R. Vidu and P. Stroeve, "Hybrid solar cells: basic principles and the role of ligands", *J. Mater. Chem.*, 22, (2012), 2351.
- [101] Y. Zhou, F. S. Riehle, Y. Yuan, H-F Schleiermacher, M. Niggemann, G. A. Urban and M. Krüger, "Improved efficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly(3-hexylthiophene)" *Applied Physics Letters*, 96, (2010), 013304.
- [102] I. Lokteva, N. Radychev, F. Witt, H. Borchert, J. Parisi and J. Kolny-Olesiak, "Surface Treatment of CdSe Nanoparticles for Application in Hybrid Solar Cells: The Effect of Multiple Ligand Exchange with Pyridine", *J. Phys. Chem. C*, 114, (2010), 12784–12791.

- [103] S. Kumar and R. Chandra, "Temperature dependent studies of CdS nanoparticles in viscous matrix", *Optical Materials*, 27, (2005), 1346–1349.
- [104] S. Karan and B. Mallik, "Tunable visible-light emission from CdS nanocrystallites prepared under microwave irradiation" *Journal of Physical Chemistry C*, 111, (2007), 16734–16741.
- [105] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites," *Journal of the American Chemical Society*, 115, (1993), 8706–8715.
- [106] X. Li, L. Fu, J. Ouyang and H. Yang, "Microwave-assisted synthesis and interfacial features of CdS / kaolinite nanocomposite" *Colloids and Surfaces A*, 443, (2014), 72–79.
- [107] S. R. Dhage, H. A. Colorado, and H. T. Hahn, "Photoluminescence properties of thermally stable highly crystalline CdS nanoparticles," *Materials Research*, 16, (2013), 504–507.
- [108] P. A. Kurian, C. Vijayan, K. Sathiyamoorthy, C. S. S. Sandeep, and R. Philip, "Excitonic transitions and off-resonant optical limiting in CdS quantum dots stabilized in a synthetic glue matrix" *Nanoscale Research Letters*, 2, (2007), 561–568.
- [109] Q. Li and C. Wang, "Fabrication of wurtzite ZnS nanobelts via simple thermal evaporation" *Applied Physics Letters*, 83, (2003), 359–361.
- [110] Y. Zhu, Y. Bando, and D. Xue, "Spontaneous growth and luminescence of zinc sulfide nanobelts" *Applied Physics Letters*, 82, (2003), 1769–1771.
- [111] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, "The Handbook of Infrared and Raman Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, San Diego, Calif, USA 1991, p. 141.
- [112] M. Ranjbar, M. Yousefi, R. Nozari, and S. Sheshmani, "Synthesis and characterization of cadmium-thioacetamide nanocomposites using a facile sonochemical approach: a precursor for producing CdS nanoparticles via thermal decomposition" *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9, (2013), 203–212.

# ***ANEXOS***



## Solution synthesized CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications

Claudia Martínez-Alonso · Hugo J. Cortina-Marrero ·  
 C. Selene Coria-Monroy · M. C. Arenas ·  
 M. E. Nicho · Hailin Hu

Received: 14 June 2013 / Accepted: 3 June 2014  
 © Springer Science+Business Media New York 2014

**Abstract** Nanocrystalline semiconductor materials have attracted considerable attention due to their particle size dependent physical properties and very large specific surface area that are not present in bulk materials. Usually they are synthesized with organic ligands to disperse them from agglomeration. However, these ligands could act as series resistance in the active layer of solar cells. In this work cadmium sulfide (CdS) precipitates were prepared from cadmium and sulfide ion solutions without any ligands at different solution temperature and synthesis time. The obtained CdS precipitates were washed by rinsing with methanol or by centrifugation with water and methanol. By using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) impurities were observed on the surface of rinsed CdS samples and they had been eliminated after washing by centrifugation. X-ray diffraction (XRD) patterns indicate that the obtained products were of hexagonal structure. The average size of the CdS crystallites observed

by transmission electron microscopy was of about 6 nm before centrifugal washing and 3 nm after washing. The band-gap ( $E_g$ ) values of CdS particles were between 2.44 and 2.56 eV, estimated by the Tauc relation using the Kubelka–Munk expression for the absorption coefficient. Photoluminescent spectra of the centrifugal washed CdS samples indicate the presence of surface states that probably were charge recombination centers in CdS:poly(3-hexylthiophene) hybrid solar cells. The best cell prepared with CdS nanoparticles showed a photocurrent ( $J_{sc}$ ) of 2.2 mA/cm<sup>2</sup> and a photovoltage ( $V_{oc}$ ) of 0.84 V, measured in air at room temperature under 100 mW/cm<sup>2</sup> illumination in a solar simulator.

### 1 Introduction

During the last 20 years, a new field of research has developed around the synthesis and characterization of nanometer-size materials [1]. For nanometer proportioned systems, their optical and electronic properties become size-dependent. Thus, chemical control over the growth and size of particles should allow a corresponding control over these properties [2]. In particular, considerable interest has centered on the synthesis of nanometer-size semiconductor particles [3]. The unique electronic and optical properties of semiconductor nanomaterials constitute the fundamental reason behind their technological importance. Cadmium sulfide (CdS) is one of the most important II–VI group semiconductors. It has been proved to be an excellent photoactive and charge transport material in optoelectronic devices [4], and its direct band-gap of 2.4 eV is appropriate to be an acceptor in hybrid photovoltaic (HPV) devices [5–7]. CdS nanoparticles exhibit structural, optical and photo-conducting properties that are very different


C. Martínez-Alonso (✉) · H. J. Cortina-Marrero ·  
 C. Selene Coria-Monroy · H. Hu (✉)  
 Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional  
 Autónoma de México, 62580 Temixco, Morelos, Mexico  
 e-mail: clmaa@ier.unam.mx

H. Hu  
 e-mail: hzh@ier.unam.mx

M. C. Arenas  
 Escuela Nacional de Estudios Superiores, Universidad Nacional  
 Autónoma de México, 36969 Unidad León Guanajuato, Mexico

M. E. Nicho  
 Centro de Investigación en Ingenierías y Ciencias Aplicadas,  
 Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad  
 1001, 62210 Cuernavaca, Morelos, Mexico

Published online: 13 June 2014

 Springer

from their bulk properties that make them attractive for their possible application in solar cell, photo detector, laser, LED etc. [3]. Nanoparticles of CdS are usually synthesized in presence of ligands. These are lineal organic compounds that one of their two (head or tail) terminals is attached onto the surface of the nanoparticles and the other is solvated by the solvent molecules. In this way the nanoparticles were surrounded by these organic molecules and are separated one from each other under the electrostatic repulsion between the free terminals of the ligands. However, for solar cell applications, these ligands are obstacles to charge carrier transport, leading to a low photocurrent. The removal of the ligands in nanoparticles requires another chemical process [8–11].

On the other hand, hybrid polymer/inorganic semiconductor solar cells have attracted research as well as technological interest. The low cost and mechanically flexible conducting polymer together with the chemically stable and solution synthesized inorganic semiconductor make them attractive for development of solar cells [12, 13]. Hole-conducting polymers have been combined with a wide range of inorganic nanomaterials with relatively high electron mobility to form active layers in hybrid solar cells [14, 15]. From starting solutions the active layers can be prepared as two adjacent thin films or as composite materials, the so-called bulk heterojunctions. Thin film hybrid solar cells result in lower efficient in comparison with the bulk ones due to of the limited interface area between the separated films. The active layers in bulk cells, however, have also problems of phase segregation between the polymers and the inorganic materials. The disordered and interpenetrating networks of the two phases result in tortuous conduction pathways, leading to low charge carrier mobilities. Therefore, charge transport in bulk solar cells has to be improved in order to increase their conversion efficiency. Over the past several years, some groups have built hybrid polymer/inorganic cells with inverted structure, where a conjugated polymer is inserted into inorganic network. Both organic and inorganic phases are continuous, and the transport of generated electrons and holes is facilitated in two separated phases [12]. The best power conversion efficiency of hybrid polymer/inorganic solar cells with inverted structure has reached as high as 5.1 % [16].

In this work, we report a simple method for the synthesis of CdS nanoparticles. They were prepared from cadmium and sulfide ion solutions without any organic ligands. The solution temperature and synthesis time were varied and their influence on the final products was analyzed. The obtained CdS precipitates were rinsed with methanol or washed by centrifugation with water and methanol. Hybrid solar cells were built by spin-coating for CdS nanoparticles and P3HT by drip coating separately. The relation of

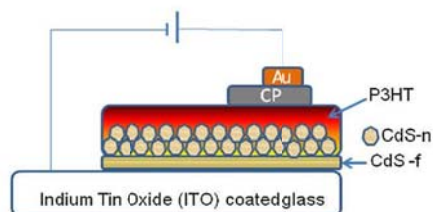
structure-property of CdS nanoparticles and the PV performance of the corresponding CdS/P3HT solar cells are analyzed.

## 2 Experimental

0.1 M solution of Na<sub>2</sub>S (Ferromont) and 0.1 M solution of cadmium acetate [Cd(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar, 99.999 %] were prepared in methanol. The temperature reaction was chosen as 0 or 25 °C (room temperature). The cadmium ion solution was added slowly into the sulfide one and the resulting solution turned from transparent to yellow color, which is indicative of the immediate formation of CIS product. The reaction time was stopped at 0.5 and 24 h at each temperature. The obtained CdS precipitates were washed in two ways: (a) rinsed by about 50 mL of methanol (called rinsed samples), or (b) washed by centrifugation for 11 times with 50 mL of deionized water each time and the last one with 50 mL of methanol (called washed sample). All the final products were dried at room temperature for 48 h.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of CdS nanoparticles were recorded in a Bruker Equinox 55 spectrometer. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer (CuK-radiation  $\lambda = 0.154$  nm), with a scanning rate of 1°/min from 10° to 70° in 2 $\theta$  range. TEM analysis was performed in a JEOL JEM-1010 model. The surface area of CdS powder samples was estimated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method in Quantachrome Nova 2200e equipment. Diffused reflectance spectra of CdS nanoparticles were recorded in integrated sphere of Shimadzu UV3101 PC spectrophotometer. Photoluminescence spectra of CdS powders were taken in a Perkin-Elmer Fluorimeter LS55 with 390 nm as excitation wavelength for emission spectra and a filter of 430 nm to eliminate the second harmonic wave.

The build of the solar cells consisted in the following steps: 50 nm of CdS thin film was deposited on transparent conductive glass substrate (indium–tin–oxide coated glass slides with sheet resistance of 15  $\Omega$  per square, Lumtec) by chemical bath deposition [17], described as CdS-f in the hybrid structure. Subsequently, CdS nanoparticles were deposited on the CdS thin film by spin-coating. P3HT was synthesized by a chemical oxidation method as reported previously [18]. P3HT solution was prepared by dissolving the polymer product in 1,4-dichlorobenzene and dripped on top of the CdS nanoparticle layer. The P3HT film was formed after a fast drying process (70–80 °C). Carbon paint (CP) was spread on the polymer surface and dried in air. Then gold contacts of about 40 nm thickness were deposited by evaporation on top of CP. The use of CP was

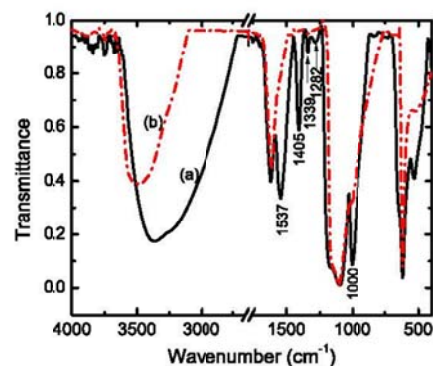


**Fig. 1** Cross-section scheme of CdS-n/P3HT solar cells

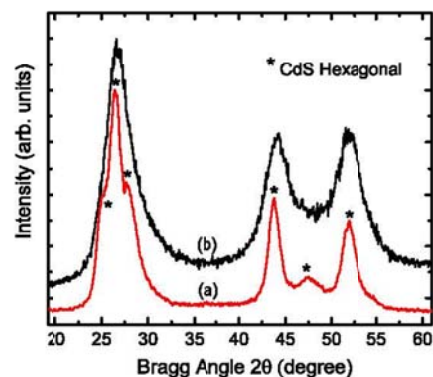
to improve the ohmic contact and avoid the gold atoms diffusion [19]. The structure of the cells was: ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/CP/Au. Figure 1 illustrates the cross-section scheme of those CdS/P3HT solar cells. Except for metal contact, all the cell preparation process was carried out in air. The whole device was annealed in air at 110 °C for 10 min. Current–voltage (I–V) curves of solar cells was taken under illumination of one Sun with a solar simulator (Oriel) and the intensity of the Xenon lamp was adjusted to 100 mW/cm<sup>2</sup>. The electrical characterizations of hybrid solar cells were carried out in air under ambient conditions.

### 3 Results and discussion

All kinds of impurities on the surface of CdS particles are undesirable for solar cell applications since they would act as charge carrier recombination centers and reduce the photovoltaic performance of the cell. The effect of the washing process for CdS compound could be observed by analyzing the FTIR spectra of CdS precipitates. Figure 2 shows an example of those for CdS powders synthesized at 0 °C for 24 h, washed by rinsing with methanol (curve a) or by centrifugation washing (curve b). It is evident that the effect of washing process is notable in all the wavenumber range. The broad band around 3,500 cm<sup>-1</sup> is assigned to the stretching vibration of OH groups in water, and the intensity of this band is reduced in the washed sample compared to the rinsed one. Secondly, there are five vibration bands observed in the rinsed sample and almost disappeared in the washed one: 1,537, 1,405, 1,339, 1,282 and 1,000 cm<sup>-1</sup>. The peaks at 1,000, 1,282 and 1,339 cm<sup>-1</sup> are associated with the vibrations of C–O chemical bond [20, 21]. The only precursor used for CdS formation that contains C–O group was cadmium acetate, which after reaction with sodium sulfide could give sodium acetate as by-product. Another possible by-product after the synthesis of CdS was sodium sulfate, which had already been observed in the CdS products synthesized for longer reaction time. The vibration bands at 1,405 and 1,537 cm<sup>-1</sup> could be associated with the vibration



**Fig. 2** FTIR spectra of CdS nanoparticles synthesized at 0 °C for 24 h: a rinsed and b centrifugally washed samples

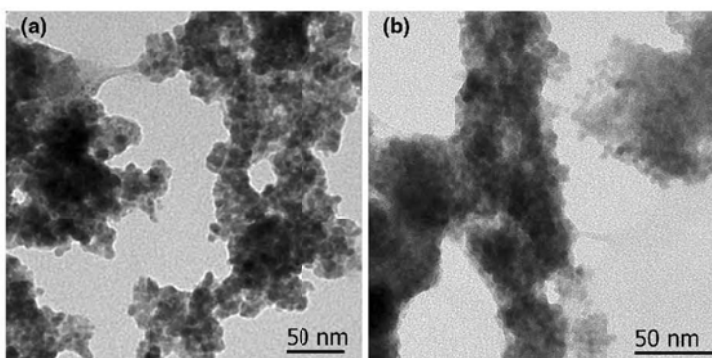


**Fig. 3** XRD patterns of CdS nanoparticles synthesized at 25 °C for 24 h: a rinsed and b centrifugally washed samples

of S=O bond [22] in such compound. In resume, the FT-IR results suggest that the centrifugal washing process was more effective than the rinsing method for removal of the impurities.

It is important to mention that the centrifugal washed CdS powder was finer than the rinsed one, that is, the centrifugation process could break down CdS clusters into smaller ones. An indirect measurement of particle size is the BET method, which consists in determining the specific surface area of powder samples by physical absorption of an inert gas (N<sub>2</sub>, for example) [23]. The larger the specific area, the smaller the average particle size [24]. The BET surface area of rinsed CdS nanoparticles was of 66.55 m<sup>2</sup>/g, and for centrifugal washed samples that number was almost doubled: 127 m<sup>2</sup>/g, which is consistent with the physical appearance of the two types of CdS powders.

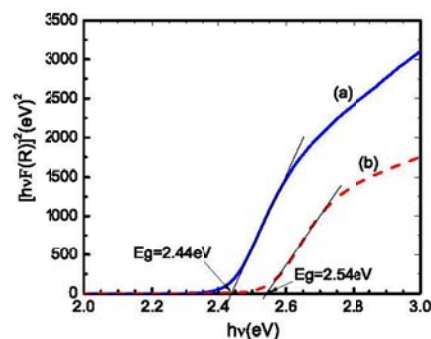
**Fig. 4** TEM images of CdS nanoparticles synthesized at 25 °C for 24 h: **a** rinsed and **b** centrifugally washed samples



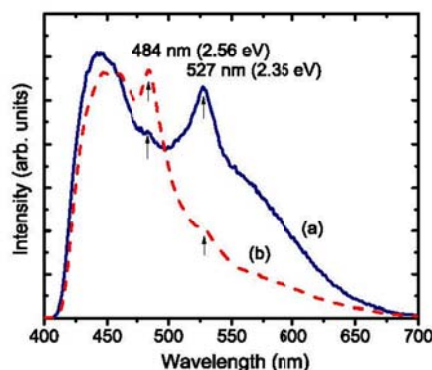
Furthermore, the crystallinity of those powders was determined by XRD and the results indicate that the size of CdS crystallites depends more on washing process than on reaction temperature (0 or 25 °C) and time (from 0.5 to 24 h). Figure 3 only illustrates the normalized XRD patterns of one pair of rinsed versus washed CdS samples synthesized at 25 °C for 24 h, but the same difference was observed in the rest of CdS samples. It is observed that the rinsed sample exhibited crystalline planes of the hexagonal structure (Geenockite, PDF#41-1045), marked by asterisk. After centrifugally washing, the crystalline peaks became very wide and the maximum peaks were located at  $2\theta \sim 26.5^\circ$ ,  $44.0^\circ$  and  $52.1^\circ$ . Apparently the washed sample could be considered as a cubic structure (Hawleyite, PDF#10-0454) due to the absence of hexagonal peaks at  $2\theta \sim 24.8^\circ$ ,  $28.2^\circ$  and  $47.8^\circ$ . However, taking into account that the very broad  $26.5^\circ$  peak of the washed CdS samples could contain the three peaks of hexagonal structure at  $24.8^\circ$ ,  $26.5^\circ$  and  $28.2^\circ$  and the overlapping of the  $44.0^\circ$  and  $52.1^\circ$  peaks could cover the small hexagonal peak at  $47.8^\circ$ , it is valid to assume that the washed CdS precipitates still kept the hexagonal structure but with smaller crystallites inside the particles. In fact, the average crystallite sizes of CdS nanoparticles were estimated by Scherrer equation [25]:  $D = K\lambda/(\beta \cos\theta)$ , where  $D$  is the crystalline grain size,  $K$  is a constant taken to be 0.94,  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray radiation,  $\beta$  is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak, and  $\theta$  is the angle of diffraction at that peak. They were around 10 nm for rinsed and about 2 nm for washed samples. TEM images of the two types of CdS samples synthesized at 25 °C for 24 h are shown in Fig. 4. It was found that the average crystallite size was about 6 nm for rinsed and 3 nm for washed samples. Although the discrepancy existed in size numbers provided by the two experimental methods, it is evident that the centrifugal washing process reduced the crystallite size in CdS nanoparticles from 6 to 10 nm down to 2–3 nm. The product yield was also estimated for different

reaction temperature and time by adding 50 mL of 0.1 M  $\text{Cd}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  into 50 mL of 0.1 M  $\text{Na}_2\text{S}$  solution. It seems that 30 min of reaction was enough to obtain more than 90 % of the final CdS product.

As nanometric materials, the crystallite size of CdS precipitates should influence on their optical band-gap ( $E_g$ ) values. Figure 5 presents the Tauc plots from the reflectance ( $R$ ) spectra of the same pair of CdS samples in Figs. 3 and 4 to estimate their  $E_g$  values. Notice that the absorption coefficient in Tauc plots was substituted by the Kubelka–Munk relation  $F(R) = (1 - R)^2/(2R) = k/s$  with  $k$  as the absorption coefficient and  $s$  as the scattering one [26–28]. It is found that the rinsed CdS precipitates had an average  $E_g$  of about  $2.44 \pm 0.04$  eV, which is very close to the  $E_g$  value of the bulk CdS semiconductor. However, the centrifugal washed CdS samples showed an average  $E_g$  of about  $2.54 \pm 0.04$  eV, larger than the bulk CdS. It is an indicative of quantum effect in nanometric CdS particles washed by centrifugation. As reported recently, the effect of quantum confinement was clearly observed in CdS and Gd-doped CdS nanoparticles synthesized by chemical



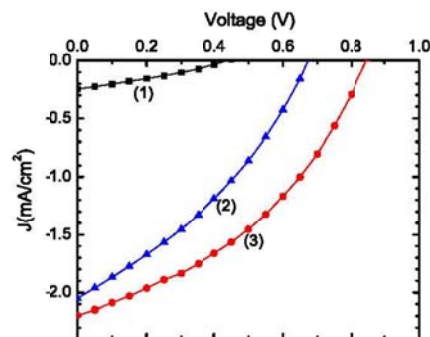
**Fig. 5** Tauc plots of CdS nanoparticles synthesized at 25 °C for 24 h: **a** rinsed and **b** centrifugally washed samples.  $F(R) = (1 - R)^2/2R = k/s$



**Fig. 6** Photoluminescence emission spectra of CdS precipitates synthesized at 0 °C for 24 h: *a* centrifugally washed and *b* rinsed samples. Excitation wavelength: 390 nm, detector cut-off filter: 430 nm

precipitation method [29]. The effect of modulation of the electron transfer rate between particles of different size suggests a dependence of  $E_g$  on particle size due to the effect of quantum confinement [30]. In a review paper the effect of quantum effect in semiconductor nanoparticles was graphically explained for hybrid solar cell applications [31]. In this context, we can say that the results obtained by us agree with those reported by other authors.

The optic properties of CdS nanoparticles were also studied through the photoluminescence (PL) experiments. Figure 6 shows PL-emission spectra of the rinsed and washed CdS nanoparticles synthesized at 0 °C for 24 h. Since the cut-off filter before the detector had a wavelength of 430 nm, the peak around 440–450 nm was an artifact of the cut-off of the wavelengths and did not represent any local maximum of emission. Like XRD and optical absorption analysis, the factor that distinguished the PL spectra was the washing process rather than the reaction temperature and time. Because of the relatively low intensity of the incident light from a xenon lamp in a fluorescence spectrometer, the obtained emission spectra should come predominantly from the surface states of the examined samples. The emission spectra from 484 nm (2.56 eV) to 527 nm (2.35 eV) are related to that of the bulk CdS [32], whereas the emission wavelengths longer than 550 nm (2.25 eV) should come from the surface states of the CdS particles. The rinsed CdS samples exhibited much less emission in longer wavelength zone, probably due to the presence of non-photoluminescent impurities (sodium acetate and/or sodium sulfate) at the surface of CdS precipitates. On the contrary, the centrifugal washed CdS samples had less surface impurities and therefore should be more photoluminescent at wavelengths that corresponding surface states of the semiconductor.



**Fig. 7** J–V curves of hybrid solar cells: 1 ITO/CdS-f/P3HT/CP-Au, 2 ITO/CdS-f/CdS-n(washed)/P3HT/CP/Au and 3 ITO/CdS-f/CdS-n(rinsed)/P3HT/CP/Au

Finally the use of CdS nanoparticles in hybrid solar cells was experimented. The use of a solution deposited CdS thin film (CdS-f) on ITO surface served as a sealing layer to prevent short-circuit between ITO and the metal contact. Then CdS nanoparticles were deposited as a rough layer CdS-n, which allowed a posterior good permeation of P3HT macromolecules into the inorganic layer and enlarged the CdS-n/P3HT interface. Being the same semiconductor compound, the heterojunction of CdS thin film and P3HT (ITO/CdS-f/P3HT/CP-Au) also generated photovoltage ( $V_{oc}$ ) and photocurrent ( $J_{sc}$ ), as evidenced in Fig. 7, although with inferior photovoltaic performance. The use of CdS nanoparticles (CdS-n) between CdS-f and P3HT improves largely those parameters; Fig. 7 exhibited the J–V curves of the best CdS/P3HT hybrid cells with washed CdS nanoparticles (ITO/CdS-f/CdS-n-washed/P3HT/CP/Au) and rinsed CdS ones (ITO/CdS-f/CdS-n-rinsed/P3HT/CP/Au) where the CdS powders were synthesized at 0 °C for 24 h and the cells were fabricated under the same procedure. Photovoltaic parameters of the J–V curves shown in Fig. 7 are listed in Table 1 and the maximum power conversion efficiency was about 0.72 %. As can be seen, the two cells with CdS nanoparticles (rinsed and washed) gave a good  $J_{sc}$  (current density at voltage equal to zero) above 2 mA/cm<sup>2</sup>. However, the rinsed CdS nanoparticles gave a higher  $V_{oc}$  (voltage at current equal to zero) than the washed ones. This phenomenon could be explained by the fact that a higher density of the surface states in washed CdS samples should lead to a higher probability of charge recombination at CdS-n/P3HT interface, which in turn should reduce the  $V_{oc}$  of the heterojunction [33]. On the other hand, the CdS crystallite size should also play an important role in the photovoltaic behavior of the cells, which could not be clearly observed because of the surface states in washed

**Table 1** Output photovoltaic parameters of the hybrid solar cells showed in Fig. 7

Structure (CdS at 0 °C for 24 h)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
(1) ITO/CdS- <i>f</i> /P3HT/CP-Au	0.24	0.43	0.30	0.03
(2) ITO/CdS- <i>f</i> /CdS-n-washed/P3HT/CP/Au	2.05	0.67	0.34	0.47
(3) ITO/CdS- <i>f</i> /CdS-n-rinsed/P3HT/CP/Au	2.19	0.84	0.39	0.72

CdS samples. In literature, similar CdS/P3HT heterojunctions have been reported and the obtained power conversion efficiency varied from 0.06 % [6] to 4.1 % as CdS is grafted in the highly ordered P3HT nanowires [14, 34]. Further research effort should be addressed to improve the photovoltaic performance of hybrid solar cells.

#### 4 Conclusions

Nanoparticles of cadmium sulfide were prepared from cadmium and sulfide ion solution in methanol without any ligands or dispersants. The reaction temperature was chosen at 0 or 25 °C and the reaction time, for 0.5 or 24 h. After reaction, the precipitates were washed by rinsing with methanol or by centrifugation with water and methanol. The elimination of impurities was observed after centrifugal washing. Both types of samples showed a crystalline hexagonal structure, although the centrifugal washing reduced the crystallite size from 6 to 3 nm. The optical band-gap values were 2.44 and 2.54 eV for rinsed and centrifugally washed CdS samples respectively. Photoluminescence spectra also suggest the presence of impurities at the surface of rinsed samples. The photocurrent density of hybrid solar cells with CdS nanoparticles and poly(3-hexylthiophene) was higher than 2 mA/cm<sup>2</sup>, and the photovoltage of the same cells reached to 0.84 eV, which could be lowered down to 0.67 eV if the CdS nanoparticles were smaller.

**Acknowledgments** The authors thank María Luisa Ramón and Patricia Altuzar for XRD measurements, Gildardo Casarrubias Segura and Oscar Gomez-Daza for technical support in I-V instruments and diffused reflectance spectra, respectively. The authors also thank Lourdes Palma Tirado (Instituto de Neurobiología, UNAM) for TEM measurement. Financial supports from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología of Mexico (CONACyT 123122-LIFyCS and 178023) and Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT-UNAM IN101110 and IN100613) are acknowledged. CMA, HJCM and CSCM thank CONACyT and PAPIIT-UNAM (IN100613) for the graduate student scholarships.

#### References

- M.F. Kotkata, A.E. Masoul, M.B. Mohamed, E.A. Mahmoud, *Phys E* **41**, 1457 (2009)
- R. Bhattacharya, T.K. Das, S. Saha, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **22**, 1761 (2011)
- I.S. Elashmawi, A.M. Abdelghany, N.A. Hakeem, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2013). doi:10.1007/s10854-013-1197-z
- X. Jiang, F. Chen, H. Xu, L. Yang, W. Qiu, M. Shi, M. Wang, H. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 338 (2010)
- A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **100**, 13226 (1996)
- M. Zheng, D. Yang, J. Zhang, J. Shi, X. Wang, C. Li, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **96**, 160 (2012)
- A.M.A. Al-Hussam, S.A.-J. Jassim, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* **11**, 27 (2012)
- J. Jang, S.H. Choi, S. Cho, M. Seol, K.-H. Lee, K. Yong, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. C* **116**, 15427 (2012)
- A.J. Moulé, L. Chang, C. Thambidurai, R. Vidu, P. Stroeve, *J. Mater. Chem.* **22**, 2351 (2012)
- Y. Zhu, F.S. Riehle, Y. Yuan, H.-F. Schliebmacher, M. Niggemann, G.A. Urban, M. Krüger, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 013304 (2010)
- I. Lokteva, N. Radychev, F. Witt, H. Borchert, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12784 (2010)
- J. Yang, A. Tang, R. Zhou, J. Xue, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 475 (2011)
- S. Emin, S.P. Singh, L. Har, N. Satoh, A. Islam, *Sol. Energy* **85**, 1264 (2011)
- M. Wight, A. Uddin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **107**, 87 (2012)
- T. Xu, Q. Qiao, *Energy Environ. Sci.* **4**, 2700 (2011)
- J.A. Ciang, J.H. Rhee, S.H. Im, Y.H. Lee, H.J. Kim, S. Seok, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nano Lett.* **10**, 2609 (2010)
- P.K. Nair, M.T.S. Nair, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomez-Daza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M. Rincón, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **52**, 313 (1998)
- M.E. Nicho, H. Hu, C. López-Mata, J. Escalante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **82**, 105 (2004)
- H.J. Cortina-Marrero, P.K. Nair, H. Hu, *Sol. Energy* **98**, 196 (2013)
- R.T. Conley, *Espectroscopia Infrarroja*, 1st edn. (Alhambra, Madrid, 1979), p. 91
- N. Moamed, M. Haouari, N. Jaballah, A. Bchetnia, K. Hriz, M. Majdoib, H. Ouada, *Phys. B* **407**, 3849 (2012)
- N. Colthup, L. Dalay, S. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd edn. (Academic Press, United States, 1990), p. 376
- W. Zhang, N. Li, D. Tang, Y. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* **143**, 249 (2011)
- M. Sathish, B. Viswanathan, R. Viswanath, *Int. J. Hydrog. Energy* **31**, 891 (2006)
- M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, N. Murugan, J. Chaudhuri, S. Parameswaran, A. Marache, S. Agilan, R. Balasundaraprabhu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **23**, 618 (2012)
- H. Cortina, C. Martínez-Alonso, M. Castillo-Ortega, H. Hu, *Mater. Sci. Eng. B* **177**, 1491 (2012)
- A. Escobedo Morales, E. Sanchez Mora, U. Pal, *Revista Mexicana de Física S* **53**, 18 (2007)
- S. Valencia, J.M. Marín, G. Restrepo, *Open Mater. Sci. J.* **4**, 9 (2010)
- M. Thambidurai, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, C. Lee, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2013). doi:10.1007/s10854-013-1438-1
- I. Rotel, M. Kuno, P. Kanat, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4136 (2007)

31. M. Skompska, *Synth. Met.* **160**, 1 (2010)
32. I.S. Elashmawi, A.M. Abdelghany, N.A. Hakeem, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (2013). doi:10.1007/s10854-013-1157-z
33. H. Cortina, E. Pineda, J. Campos, M.E. Nicho, H. Hu, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **55**, 30901 (2011)
34. S. Ret, L. Chang, S. Lim, J. Zhao, M. Smith, N. Zhao, V. Bulović, M. Bawendi, S. Gradecak, *Nano Lett.* **11**, 3998 (2011)



## Research Article

# Cadmium Sulfide Nanoparticles Synthesized by Microwave Heating for Hybrid Solar Cell Applications

**Claudia Martínez-Alonso, Carlos A. Rodríguez-Castañeda, Paola Moreno-Romero, C. Selene Coria-Monroy, and Hailin Hu**

*Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 62580 Temixco, MOR, Mexico*

Correspondence should be addressed to Claudia Martínez-Alonso; [clma@ier.unam.mx](mailto:clma@ier.unam.mx) and Hailin Hu; [hzh@ier.unam.mx](mailto:hzh@ier.unam.mx)

Received 23 April 2014; Revised 4 July 2014; Accepted 17 July 2014; Published 19 August 2014

Academic Editor: Serap Gunes

Copyright © 2014 Claudia Martínez-Alonso et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cadmium sulfide nanoparticles (CdS-n) are excellent electron acceptor for hybrid solar cell applications. However, the particle size and properties of the CdS-n products depend largely on the synthesis methodologies. In this work, CdS-n were synthesized by microwave heating using thibacetamide (TA) or thiourea (TU) as sulfur sources. The obtained CdS-n(TA) showed a random distribution of hexagonal particles and contained TA residues. The latter could originate the charge carrier recombination process and cause a low photovoltage ( $V_{oc}$ , 0.3 V) in the hybrid solar cells formed by the inorganic particles and poly(3-hexylthiophene) (P3HT). Under similar synthesis conditions, in contrast, CdS-n synthesized with TU consisted of spherical particles with similar size and contained carbonyl groups at their surface. CdS-n(TU) could be well dispersed in the nonpolar P3HT solution, leading to a  $V_{oc}$  of about 0.6–0.8 V in the resulting CdS-n(TU):P3HT solar cells. The results of this work suggest that the reactant sources in microwave methods can affect the physicochemical properties of the obtained inorganic semiconductor nanoparticles, which finally influenced the photovoltaic performance of related hybrid solar cells.

## 1. Introduction

During the last two decades, organic semiconductors have shown the potential to form organic heterojunctions that can be used as light emission diode or photovoltaic solar cells. A heterojunction is built with two types of semiconductors in touch: one is n-type or electron acceptor (A) and another one is p-type or electron donor (D). Most organic semiconductors are good electron donors, and few are good electron acceptors. On the other hand, the majority of inorganic semiconductors are good candidates to be electron acceptors. Hybrid solar cells are heterojunctions formed by one inorganic electron acceptor and one organic electron donor. They combine the stability and large electron mobility of inorganic semiconductors with low temperature solution processed flexible organic polymer material that makes them a promising alternative for low-cost, large-area, mechanically flexible solar cells. The light-electricity conversion efficiency of a hybrid solar cell is strongly dependent on the exciton

dissociation efficiency, which, in turn, is a function of the morphology of the D-A active layer. The organic and inorganic components of the active layer in a hybrid solar cell can be prepared as two adjacent compact thin films, two diffused layers, or a blend or composite (bulk) layer of two interpenetrated components. The large D-A interface area of a bulk layer enhances the exciton dissociation efficiency, and the most efficient hybrid solar cells (and organic solar cells in general) were made with bulk active layers with inorganic nanoparticles mixed with a conducting polymer to create a heterogeneous composite with large interface area [1–6].

Several inorganic semiconductor nanoparticles have been used in hybrid solar cells [7–9]. In particular, cadmium sulfide (CdS) is an excellent photosensitive material and has a direct band-gap ( $E_g$ ) of 2.42 eV. The good match of its energy levels with those of organic semiconductors makes it a good candidate as electron acceptor coupled with poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as electron donor to form the active layer in hybrid solar cells [7, 10–12]. A conversion efficiency



of 1.06% has been reported in hybrid solar cells with P3HT and CdS nanoparticles sensitized with the ruthenium dyes (N719) [12]; without the dye, the CdS-P3HT heterojunctions only showed an efficiency of 0.06%. Thin films of CdS were deposited by spray pyrolysis and used as active layer with P3HT to obtain an efficiency of 0.15% [13]. When CdS nanoparticles were formed along the P3HT main chains, the corresponding solar cells showed an efficiency of 2.9% [14]. The best conversion efficiency of CdS-P3HT solar cells is reported as 4.1% with quantum dots of CdS deposited on P3HT nanowires to reach a high interfacial surface [11].

There are several methods to obtain CdS nanoparticles like gas phase reaction (with H<sub>2</sub>S or sulfur vapor), solvothermal method, solution precipitation, microwave-assisted solution precipitation, and so forth. Due to the fast and homogeneous heating effects of microwave irradiation, microwave assisted heating methods have the advantages of short reacting time, high energy efficiency, and the ability to induce the formation of particles with small size, narrow size distribution, and high purity [15–20]. For solar cell applications, however, it is very important to study how the preparation conditions affect the physicochemical properties of synthesized CdS products and, especially, the photovoltaic performance of corresponding hybrid solar cells. In this work, CdS nanoparticles (CdS-n) were synthesized by microwave-assisted solution precipitation method with two different sulfur compounds: thioacetamide (TA) and thiourea (TU). The structural and optical properties of the obtained products, CdS-n(TA) and CdS-n(TU), were analyzed and compared. It is found that the former were random distributed hexagonal particles, whereas the latter were almost monodispersed spherical ones. The surface impurities in the obtained products were also analyzed. Inverted ITO/CdS-f/CdS-n/P3HT/CP-Au solar cells were prepared, in which ITO (indium-tin oxide) was the transparent conductor, CdS-f the thin film of CdS, CdS-n the nanoparticles of CdS, and CP the carbon paint as buffer layer between P3HT and gold contact (Au). The advantage of the inverted cells was the substitution of the unstable organic buffer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) by a much more stable CdS-f. It was demonstrated that the use of an adequate sulfur source in microwave synthesis of CdS was an important issue for hybrid solar cell applications.

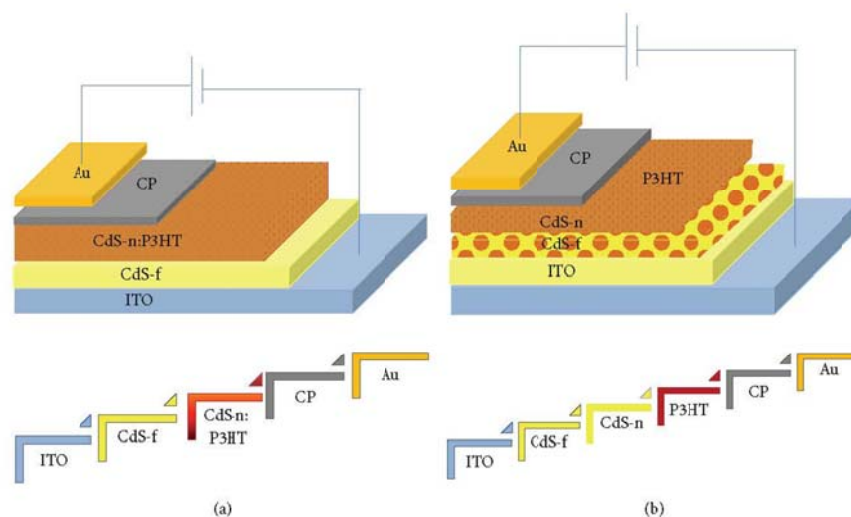
## 2. Experimental

The chemical solution for CdS-n(TA) synthesis by microwave heating consisted of 0.03 M solution of CdCl<sub>2</sub> (Reasol), 1 mM solution of sodium citrate (HOC(COONa)(CH<sub>2</sub>COONa)<sub>2</sub>) (Fermont, 99.9%), 0.67 M solution of KOH (J. T. Baker 88%) to keep the pH value of the solution slightly higher than 7, and 0.03 M solution of TA (CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) (Fermont) in deionized water. In the case of CdS-n(TU), the solution was made of 0.03 M solution of CdCl<sub>2</sub> (Reasol), 0.01 mM solution of sodium citrate (HOC(COONa)(CH<sub>2</sub>COONa)<sub>2</sub>) (Fermont, 99.9%), 0.1 M solution of KOH (J. T. Baker 88%) to keep the pH value of the solution between 8.4 and 8.8, and 0.3 M solution of TU (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) (Fermont 99.3%) in deionized

water. In both cases, the reaction temperature was set at 50, 100, or 150°C, the reaction time for 10 or 30 min, and the power of the microwave oven at 600 W. The chemical solution turned from transparent to yellow color after microwave heating, suggesting the formation of cadmium sulfide. The obtained CdS-n precipitates were washed by centrifugation with methanol and dried at room temperature. The reaction yield was increased with the reaction temperature and time. After synthesis at 50, 100, or 150°C for 30 min, the dried CdS-n(TA) products were 5, 52, or 66 mg, respectively, for a 100 mL of reaction solution. In the case of CdS-n(TU), the product yields were 132 mg after synthesis at 100°C for 30 min and 207 mg after reaction at 150°C for 10 min. And, for the synthesis at 50°C for 30 min, no precipitate could be obtained from the centrifugal separation. Therefore, for solar cell application, 50°C was not adequate as reaction temperature to achieve a reasonable amount of CdS-n product.

The structural and optical properties of cadmium sulfide products were analyzed using different methods. X-ray diffraction (XRD) patterns of CdS-n powders were recorded in a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer (CuK-radiation  $\lambda = 0.154$  nm), employing scanning rate of 1 deg/min in  $2\theta$  range from 10 to 70°. Scanning electron microscope (SEM) analysis with the attachment of an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was performed in a Hitachi FE-5500. FT-IR spectra of CdS-n powders in KBr pellets were recorded in a spectrum GX Perkin-Elmer. Photoluminescence spectra of CdS-n powders dispersed in water were taken in a Perkin-Elmer fluorimeter LS55 with 390 nm as excitation wavelength for emission spectra and a filter of 430 nm to eliminate the second harmonic signals. The concentration of the powder in water was chosen as about 0.13 or 0.32 mg/mL to maintain the particles as much separated as possible. Optical absorbance spectra of thin film samples were recorded in a Shimadzu spectrophotometer (UV3101 PC).

For solar cell preparation, thin films of cadmium sulfide (CdS-f), of thickness of about 50 nm, were deposited by chemical bath deposition [21] on transparent conductive glass substrates (indium-tin-oxide, ITO, coated glass with sheet resistance of 15  $\Omega$  per square, Lumtec). CdS-f acts as hole blocking layers in hybrid solar cells. The active layers were formed by CdS-n and poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Aldrich regioregular, 97%). They were prepared as bulk or diffused layers. In the case of bulk structure (Scheme 1(a)), dried CdS-n powder was blended with P3HT solution in 1,4-dichlorobenzene (DCB). The weight ratio between CdS-n and P3HT was varied as CdS-n:P3HT = 1:1, 3:1, or 6:1. More percentage of CdS-n powder led to poor adhesion of the composite films on the substrate; less amount of the same powder caused poor photovoltaic performance. The mixed solution was dripped on the CdS thin film and dried at 70–80°C. For the diffused layer (Scheme 1(b)), microwave prepared CdS-n powders were dispersed in dimethyl sulfoxide (DMSO) or DCB. The CdS-n suspensions were deposited by spin-coating on top of the CdS-f surface and dried in air to form a porous CdS-n layer. Then a P3HT solution in DCB was dropped on top of that porous layer, which was rapidly filled by the polymer solution. After a fast drying process at 70–80°C, a diffused double layer of CdS-n/P3HT was formed.



SCHEME 1: Cross-section scheme of (a) bulk CdS-n:P3HT and (b) diffused CdS-n/P3HT active layers in hybrid solar cells.

All the active layers, bulk or diffused, were annealed at  $170^{\circ}\text{C}$  for 10 min in air [22]. After cooling, carbon paint (CP) solution was spread first on the surface of active layers and dried in air. Then gold contacts of about 40 nm of thickness were deposited by thermal evaporation on top of CP. The use of CP was to improve the ohmic contact between P3HT and Au and avoid the gold atom diffusion towards the active layer [23]. The final structure of the cells was ITO/CdS-f/active layer/CP/Au, and all the devices were annealed in air at  $110^{\circ}\text{C}$  for 10 min to improve the junction between the metal contact and the active layer. For comparison purpose, reference cell samples were also prepared in which the active layers were formed only by thin films of CdS (50 nm) and P3HT. The structure of those cells was ITO/CdS-f/P3HT/CP/Au. Current-voltage (I-V) curves of solar cells were taken under illumination of one sun with a solar simulator (Oriel). The intensity of the Xenon lamp was adjusted to  $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ . The external quantum efficiency of solar cells was measured in a solar simulator (Science Tech) with a Xenon lamp of 150 W. All the electrical characterizations of hybrid solar cells were carried out in air under ambient conditions.

### 3. Results and Discussion

Higher reaction temperature in a solution synthesis always favors the crystal growth and particle agglomeration. Figure 1(a) shows the XRD patterns of CdS-n(TA) products prepared at three different temperatures: 50, 100, and  $150^{\circ}\text{C}$ . The diffraction peak positions and relative intensities suggest a CdS hexagonal structure (Geenockite, PDF#41-1049) in the CdS-n(TA) products. The absolute diffraction peak intensities increase with the reaction temperature, and by using Scherrer equation it is found that the average crystallite size in CdS-n(TA)- $150^{\circ}\text{C}$  samples was about 34.2 nm, and

TABLE 1: Crystallite and particle sizes of CdS-n(TA) and CdS-n(TU) products, synthesized at different temperatures, measured by XRD and SEM, respectively.

CdS-n synthesis temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Crystal size by XRD (nm)		Particle size by SEM (nm)	
	TA	TU	TA	TU
150	34.2	11.7	35	137
100	16.6	9.2	16.8	98
50	8.7	<<8.7	9	50

the same parameter for CdS-n(TA)- $100^{\circ}\text{C}$  ones was about 16.8 nm. For CdS-n(TA) products synthesized at  $50^{\circ}\text{C}$ , they may contain very small crystallites of about 8.7 nm since the diffraction peaks were quite broad located at the same angles of crystalline CdS. On the other hand, the effect of the reaction temperature on the morphology of CdS-n(TA) products can be observed in their SEM micrographs (Figures 1(b), 1(c) and 1(d)). At lower reaction temperatures (50 and  $100^{\circ}\text{C}$ ) the products consisted in agglomeration of small particles. The particle size was larger as the synthesis temperature was higher. After synthesis at  $150^{\circ}\text{C}$ , large hexagonal particles of about hundreds of nanometers were observed. Table 1 lists the crystallite and particle sizes of CdS-n(TA) and CdS-n(TU) products, measured by XRD and SEM, respectively. In literature, CdS hexagonal particles of different sizes were reported in [18] using thiocyanate as sulfur source by microwave heating. The fact that the reaction temperature promotes the particle growth observed in this work was also reported elsewhere [24].

The effect of reaction temperature on the sizes of CdS-n(TU) nanoparticles prepared with thiourea as sulfur source

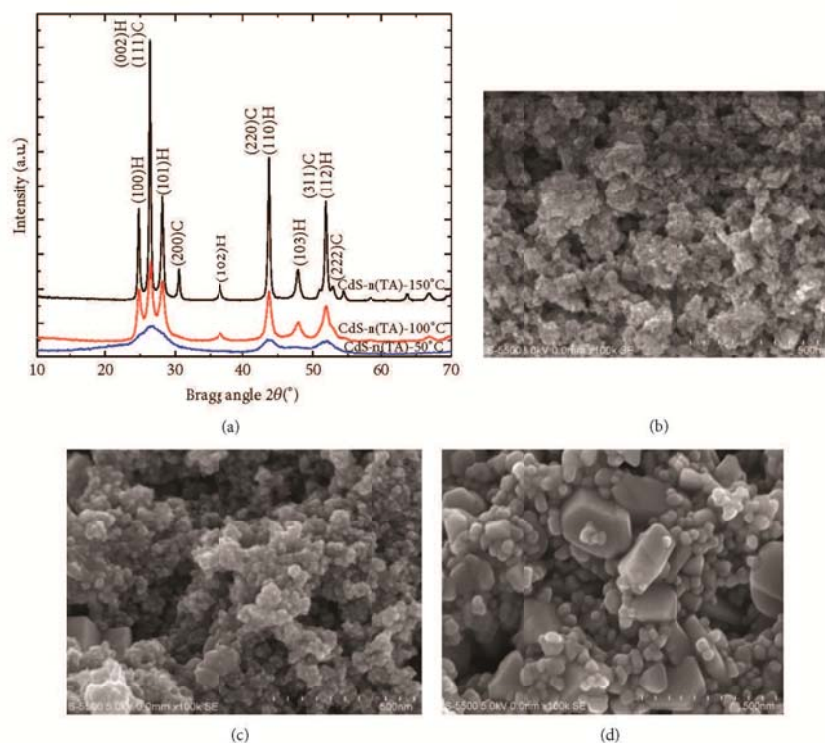


FIGURE 1: (a) XRD patterns and SEM micrographs of CdS-n(TA) products synthesized at (b) 50°C, (c) 100°C, and (d) 150°C for 30 min.

was also analyzed and similar results were obtained. In this case, the reaction yield at 50°C was even less than that of CdS-n(TA)-50°C product that could not be able to gather sufficient power for structural analysis. Figure 2(a) exhibits the XRD patterns of CdS-n(TU) products synthesized at 100°C for 30 min and at 150°C for 10 min. The shorter reaction time was chosen for 150°C reaction temperature to avoid the formation of large crystallites, and even then the effect of temperature on the crystal growth was clearly observed. The average crystallite size was about 9.2 nm for CdS-n(TU) synthesized at 100°C for 30 min and 11.7 nm for those synthesized at 150°C for 10 min. Figures 2(b) and 2(c) give SEM images of the same two samples and it is clear that the higher temperature, the larger the particle size (see Table 1). The most important feature of CdS-n(TU) products is the formation of monodisperse spherical particles in all the samples, independent of the reaction temperature and pH values, which was not observed in CdS-n(TA) ones. The formation of monodisperse CdS nanocrystallites of about 2 nm by microwave heating was observed in 2001 [15] with thiourea in DMF after very short microwave irradiation time (18 seconds or longer). It seems that, for longer microwave irradiation like 10 or 30 min, the nanocrystallites were larger, of 9.2 or 11.7 nm, respectively, and they gathered into spherical

particles. The average particle size was about 98 nm for CdS-n(TU) products synthesized at 100°C for 30 min and 137 nm for those synthesized at 150°C for 10 min (Table 1). In summary, the reaction temperature is determinant for crystallite and particle size, although the particle morphology of cadmium sulfide particles depends on the sulfur reactant source.

The difference between the CdS-n(TA) and CdS-n(TU) products was also observed in their respective optical properties. Under white light, the first looked like orange-yellow, whereas the second green-yellow. The photoluminescent (PL) spectra of both CdS-n products describe better that difference. Figures 3(a) and 3(b) show, respectively, the original PL spectra and the corresponding deconvolutions of a pair of CdS-n(TU) and CdS-n(TA) powder samples dispersed in water. The two powders were synthesized under similar conditions (at 100°C for 30 min). Due to the relatively low intensity of the incident light from a xenon lamp in a fluorescence spectrometer, large part of the emission spectra could come from surface states of the CdS-n particles. Three main bands were observed in all the CdS-n PL spectra centered at 450 nm, 490 nm, and 525 nm approximately. The emission band at about 450 nm came from the very small cadmium sulfide particles [17, 25]; its presence was an indication of

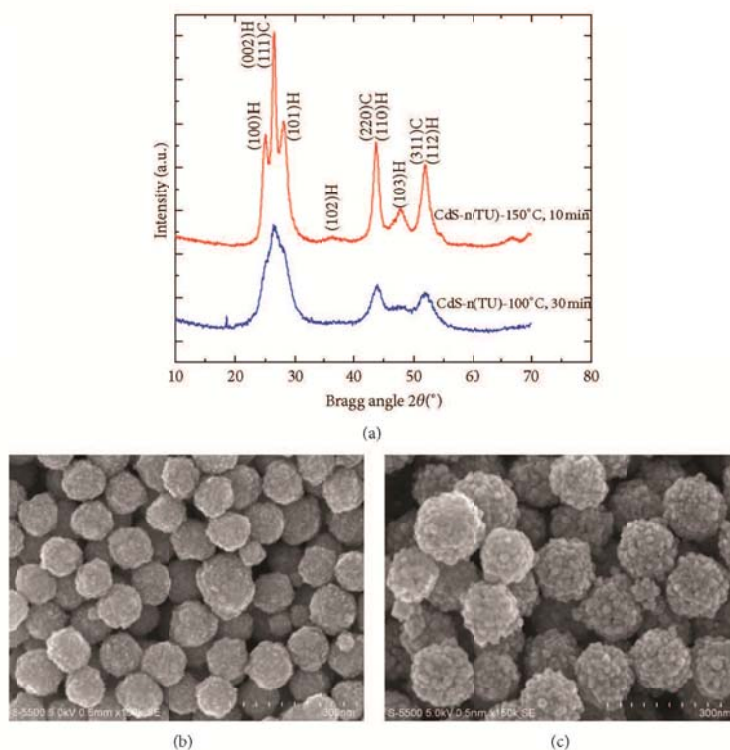


FIGURE 2: (a) XRD patterns and SEM micrographs of CdS-n(TU) products synthesized at (b) 100°C for 30 min and (c) 150°C for 10 min.

sufficient dilution of particles/clusters in water solution. The emission band of 490 nm (2.53 eV) corresponds to the band edge transitions of CdS nanocrystals, whereas that of 525 nm (2.36 eV) corresponds to the band edge transitions in bulk CdS [26–29]. The broad emission bands at around 550 nm (2.25 eV) and 620 nm (2 eV) could be electron transitions from conduction band edge to surface states of large crystallite/particles [30, 31]. The main differences in PL spectra of these two CdS-n products are as follows. The first one was the relative intensities of two blue-green emission bands. In CdS-n(TU) sample (Figure 3(a)), the intensity of 490–495 nm (blue-green) emission band was much higher than that of 525–530 nm (green) one. In the CdS-n(TA) sample (Figure 3(b)), however, those two bands showed similar intensities. This is congruent with the size of crystallites in the two products (9.2 nm for the former and 16.8 nm for the latter). The second difference was the relative intensities of the broad longer wavelength (orange-red) emission bands at around 540–570 nm. It is suggested that CdS-n(TA) samples could not be dispersed quite well in water solution and contained large clusters (Figure 1(c)). As a consequence, they gave a large surface state emission of bulk material around 567 nm. Finally, the effect of reaction temperature on PL spectra was also observed in the relative intensities of

the emission bands of CdS-n products. Figure 3 only shows the case of CdS-n(TA) samples, and the same tendency was observed in the case of CdS-n(TU) ones. At lower reaction temperature (50°C), the percentage of nanoparticle emission bands, 490 nm, was higher (Figure 3(c)). As the reaction temperature was elevated to 100 or 150°C, the emission from surface states (550 nm) was predominant (Figures 3(b) and 3(d)) due to the larger particles/agglomeration. The PL spectra of CdS compounds confirmed the correlation of product color and crystalline size and revealed the effect of sulfur source (also the synthesis temperature) on particle size and agglomeration degree in cadmium sulfide products as well.

To achieve hybrid solar cells with good photovoltaic parameters, the purity of CdS products and their dispersion in P3HT solution are two important issues. The presence of impurities at the surface of CdS particles could induce charge carrier recombination centers at the interface between CdS-n and P3HT, leading to lower values of photovoltage at open circuit ( $V_{oc}$ ). On the other hand, the poor miscibility between the inorganic particles and the polymer could limit the interface area and results in lower photocurrent at short circuit ( $J_{sc}$ ). The possible presence of impurities in CdS-n products was analyzed by FT-IR and EDS techniques. Figure 4 shows

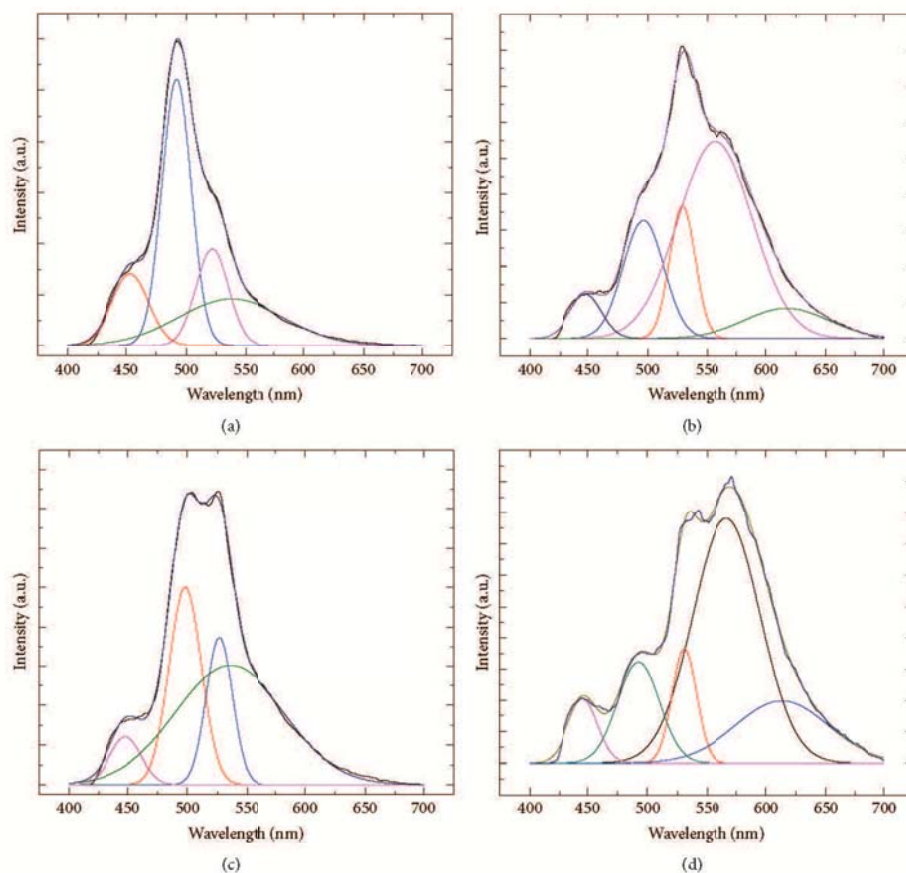


FIGURE 3: Photoluminescent spectra of (a) CdS-n(TU) synthesized at 100°C for 30 min and CdS-n(TA) products synthesized at (b) 100°C, (c) 50°C, and (d) 150°C for 30 min.

the FT-IR transmittance spectra of the same CdS-n(TA) and CdS-n(TU) samples of Figures 3(a) and 3(b). For CdS-n(TA) sample (Figure 4), very weak  $\text{NH}_2$  stretch bands were observed at about  $3400\text{ cm}^{-1}$ , and the strong  $\text{NH}_2$  bending or scissoring band at  $1600\text{ cm}^{-1}$  [32] was evident. The bands at 2920 and 2850 should be antisymmetric and symmetric stretching bands of  $\text{CH}_3$ , and the band around  $1396\text{ cm}^{-1}$  should be C-N stretch [32]. In literature, it is mentioned that the pair around 1112 and  $623\text{ cm}^{-1}$  were stretching bands of C=S stretch in cadmium-thioacetamide composites prepared by sonochemical method [33]. The presence of vibration bands that correspond to the chemical bonds of  $\text{CH}_3$ , C-N, C=S, and  $\text{NH}_2$  suggests that molecules of thioacetamide TA ( $\text{CH}_3(\text{CS})\text{NH}_2$ ), could remain as impurities in the final CdS-n(TA) products. Furthermore, EDS results of the same sample confirmed the presence of Cd, S, C, and N elements.

Therefore, it is concluded that CdS-n(TA) products contained trace of TA after synthesis and washing process.

From the FT-IR spectrum of the CdS-n(TU) sample (Figure 4), on the other hand, only two strong bands were observed:  $1572$  and  $1423\text{ cm}^{-1}$ . Since the antisymmetric  $\text{CO}_2$  stretch of  $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{Na}$  is around  $1576\text{ cm}^{-1}$  and the symmetric  $\text{CO}_2$  stretch is usually seen at  $1450$ – $1360\text{ cm}^{-1}$  [32], it is reasonable to assume that those two absorption bands observed in CdS(TU) sample could be of  $\text{CO}_2^-$  groups. Other bands at lower wavenumbers,  $1277\text{ cm}^{-1}$ , for example, could be ester C-O stretching and  $1124\text{ cm}^{-1}$  the C-C-O or C-O-C stretching. EDS analysis of the same sample indicated that high concentration of carbon and oxygen atoms was found at the surface of CdS-n(TU) sample, which confirmed the presence of  $\text{CO}_2^-$  groups as suggested by the FT-IR spectrum. Since sodium citrate was the only compound that contains

TABLE 2: Photocurrent density at short circuit ( $J_{sc}$ ), photovoltage at open circuit ( $V_{oc}$ ), fill factor (FF), and conversion efficiency ( $\eta$ ) of hybrid solar cells with CdS-n(TA) with diffused structure: ITO/CdS-f/CdS-n(TA)/P3HT/CP/Au and bulk structure: ITO/CdS-f/CdS-n(TA);P3HT/CP/Au.

Solar cell for CdS-n(TA)					
Cell number	Diffused structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
1	CdS-n-150°C	0.94	0.20	0.27	0.05
2	CdS-n-100°C	1.51	0.27	0.31	0.13
3	CdS-n-50°C	1.42	0.47	0.38	0.26
Cell number	Bulk structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
4	1:1	0.7	0.26	0.32	0.059
5	3:1	0.08	0.09	0.25	0.002
6	6:1	0.19	0.12	0.25	0.006

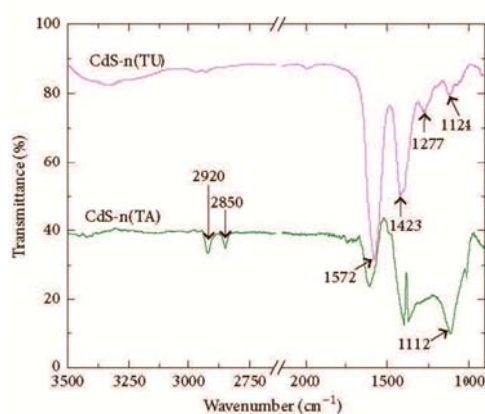


FIGURE 4: FT-IR spectra of CdS-n(TU) and CdS-n(TA) in KBr pellets, synthesized at 100°C for 30 min.

those carbonyl groups and the vibrations of its chemical bonds, CH<sub>2</sub> or C–O–C, were not observed in FT-IR spectra of the CdS-n(TU) products, it seems that the combination of microwave heating and solution reaction with thiourea made the decomposition of sodium citrate, leaving the CO<sub>2</sub><sup>-</sup> groups at the surface of CdS-n(TU) samples.

The test of dispersion of the two types of CdS-n particles in P3HT solutions was made by blending the inorganic powder with the solution of P3HT in DCB solvent. The mass relation between CdS-n powder and P3HT molecules was chosen 6:1 in order to facilitate the observation in optical microscope. The mixture solutions were deposited on glass slides to form composite or bulk layers of CdS-n:P3HT. Figure 5 shows optical micrographs of those layers: CdS-n(TU):P3HT (Figure 5(a)) and CdS-n(TA):P3HT (Figure 5(b)). Notable phase segregation was observed in the second case, indicating that nanoparticles of CdS synthesized with TA could not be separated by polymer molecules. Those synthesized with TU, however, showed a good miscibility with conducting polymer, suggesting hydrophobic characteristic of CdS-n(TU) powder that would benefit the subsequent photovoltaic properties, as will be discussed later on.

The influence of sulfur source on the photovoltaic performance of hybrid solar cells was observed in photocurrent density-voltage ( $J$ - $V$ ) curves of several CdS-n and P3HT based solar cells. Table 2 shows the photovoltaic parameters of CdS-n(TA)/P3HT cells with diffused active layer: ITO/CdS-f/CdS-n(TA)/P3HT/CP/Au (see Scheme 1(a)). In it, the effect of the synthesis temperature of CdS-n(TA) powders on the solar cell performance was clearly observed. The best photovoltaic performance was observed in CdS-n(TA) sample synthesized at 50°C with  $J_{sc}$  as 1.42 mA/cm<sup>2</sup> and  $V_{oc}$  as 0.47 V. The second best was found in CdS-n(TA) sample synthesized at 100°C, and the CdS-n(TA) powder synthesized at 150°C gave the worst solar cell performance among the three. The results of this group of cells were consistent with the fact that smaller crystallites or particles, obtained at lower reaction temperatures, created larger interfacial area with P3HT and, consequently, larger  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  of the corresponding solar cells.

The effect of active layer geometric structure on the photovoltaic performance of the corresponding solar cell was also studied. Since the CdS-n product yield at 50°C was too low, the rest of the solar cells samples were made with CdS-n products obtained at 100°C for 30 min. Table 2 also gives the photovoltaic parameters of bulk layer cells of CdS-n(TA) synthesized at 100°C for 30 min: ITO/CdS-f/CdS-n(TA):P3HT/CP/Au (see Scheme 1(b)). In this case, the mass ratio between CdS-n(TA) and P3HT was varied: 1:1, 3:1, and 6:1. Compared to the diffused cells, the photovoltaic performance of the bulk samples was worse. The main reason could be the poor miscibility between CdS-n(TA) product and P3HT solution, as observed in Figure 5(b), that led to a very deficient charge carrier generation and transport in the composite layer formed by CdS-n(TA) and P3HT.

When CdS-n(TU) product was used in bulk solar cells, the good miscibility between CdS-n(TU) nanoparticles and P3HT solution produced much better photovoltaic performance than the CdS-n(TA) one, as indicated in Table 3. The three mass ratios of CdS-n(TU):P3HT, 1:1, 3:1, and 6:1, gave  $V_{oc}$  values between 0.6 and 0.75 V and  $J_{sc}$  between 1.7 and 2.1 mA/cm<sup>2</sup>, systematically higher than their peers in Table 2. The powders of CdS-n(TU) were synthesized at 100°C for 30 min in these three cell samples. The best cell was made with a mass ratio of CdS-n(TU):P3HT equal to 3:1, obtaining

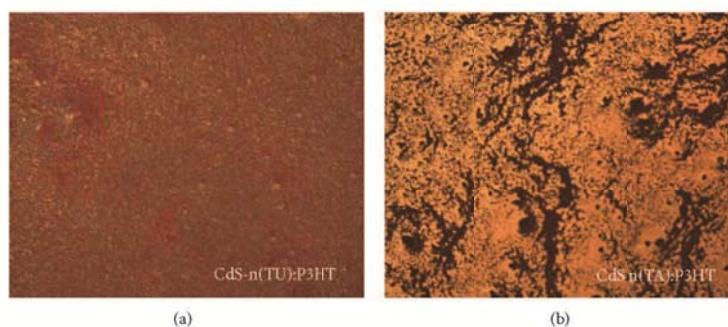


FIGURE 5: Optical micrographs of CdS-n:P3HT bulk or composite layers with CdS-n:P3HT mass ratio of 6:1. The CdS-n products in the layers were (a) CdS-n(TU) and (b) CdS-n(TA).

TABLE 3: Photocurrent density at short circuit ( $J_{sc}$ ), photovoltage at open circuit ( $V_{oc}$ ), fill factor (FF), and conversion efficiency ( $\eta$ ) of hybrid solar cells with CdS-n(TU) with diffused structure: ITO/CdS-f/CdS-n(TU)/P3HT/CP/Au, bulk structure: ITO/CdS-f/CdS-n(TU):P3HT/CP/Au, and reference cell: ITO/CdS-f/P3HT/CP/Au.

Solar cell for CdS-n(TU)					
Cell number	Diffused structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
7	DMSO	0.80	0.78	0.34	0.22
8	DCB	1.74	0.67	0.34	0.40
Cell number	Bulk structure	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
9	1:1 (CdS-n-150°C-for 10 min)	0.94	0.60	0.33	0.19
10	1:1 (CdS-n-150°C-for 30 min)	1.48	0.76	0.32	0.36
11	3:1 (CdS-n-150°C-for 30 min)	2.10	0.72	0.35	0.55
12	6:1 (CdS-n-150°C-for 30 min)	1.54	0.66	0.32	0.33
Cell number	Reference cell	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
13	ITO/CdS-f/P3HT/CP/Au	0.24	0.43	0.30	0.30

$J_{sc} = 2.1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.72 \text{ V}$ , and the conversion efficiency of 0.55%. In the same Table 3, the photovoltaic parameters of the hybrid bulk cell with CdS-n(TU) powder synthesized at 150°C for 10 min and a mass ratio of CdS-n(TU):P3HT = 1:1 were also exhibited. The lower values of  $J_{sc}$  and  $V_{oc}$  of the cell should result from larger cadmium sulfide particle size obtained at higher reaction temperature that reduced the interfacial area. As a consequence, smaller possibility of exciton dissociation should be occurred on the reduced interfacial area. Which was the same tendency observed in diffused cells with CdS-n(TA) synthesized at different reaction temperatures (Table 2).

The good dispersion of CdS-n(TU) in nonpolar solvent also benefits the photovoltaic performance of the corresponding hybrid cells with diffused layers. Two solvents were tried to disperse CdS-n(TU) products, one nonpolar (DCB) and one polar (DMSO). It was observed experimentally that the powder was better dispersed in DCB than in DMSO; the carbonyl groups ( $\text{CO}_2^-$ ) on the surface of the CdS-n(TU) product could facilitate its miscibility with nonpolar solvent more than with the polar one. The two CdS-n(TU) solutions were deposited by spin-coating on CdS-f substrates, followed by deposition of P3HT solution to form diffused active

layers. The photovoltaic parameters of those cells (Table 3) indicate that the  $V_{oc}$  was not affected notably by the type of solven: for inorganic nanoparticle dispersion. However, the photocurrent of the cells was much higher if the CdS-n(TU) powder was originally dispersed in DCB. It suggests that a good dispersion of the CdS-n(TU) product in DCB led to well-dispersed nanoparticles at the surface of CdS-f. When the P3HT solution was dropped on them, a larger interface area was formed between the inorganic particles and polymer, and as a result, larger probability of exciton split and consequently larger photocurrent of the cells was obtained under illumination.

From solar cell application point of view, the use of nanoparticles of CdS has the impact on the photovoltaic performance of the resulting cells. Table 3 also gives the photovoltaic parameters of the reference cell (ITO/CdS-f/P3HT/CP-Au) in which no CdS nanoparticles were included. The photovoltaic phenomenon was produced at the interface of CdS thin film and P3HT layer. The current density ( $J$ ) versus voltage ( $V$ ) semilogarithmic curves of the best cells achieved in this work was compared with that of the reference cell (Figure 6). It is observed that the addition of CdS nanoparticle layer on top of CdS thin film

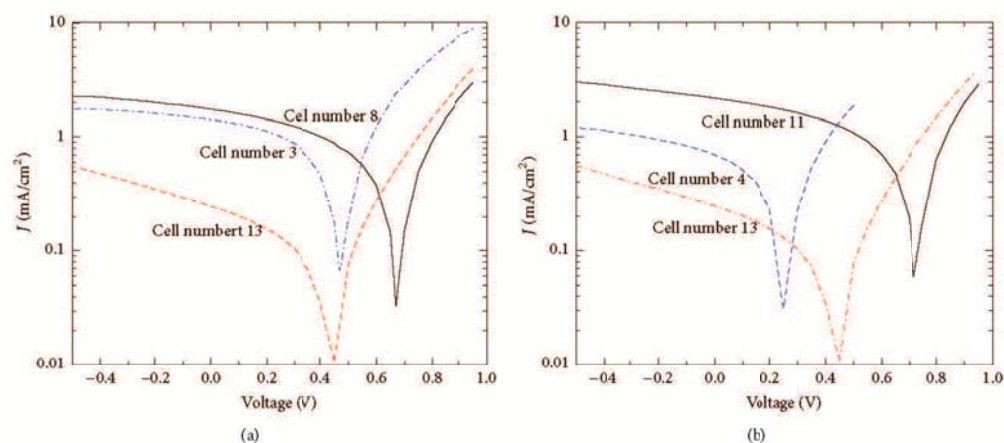


FIGURE 6: J-V semilogarithmic curves of the best hybrid solar cells with active layers of (a) diffused CdS-n/P3HT (cell number 3 in Table 2; cells numbers 8 and 13 in Table 3) and (b) bulk CdS-n:P3HT layers (cell number 4 in Table 2; cells numbers 11 and 13 in Table 3).

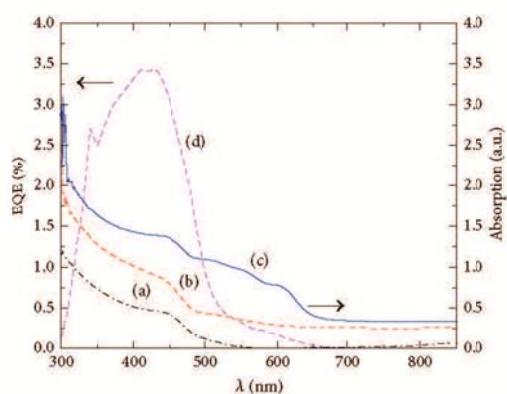


FIGURE 7: Optical absorbance spectra of (a) ITO/CdS-f, (b) ITO/CdS-f/CdS-n(TU), and (c) ITO/CdS-f/CdS-n(TU):P3HT, and the external quantum efficiency of (d) ITO/CdS-f/CdS-n(TU):P3HT/CP/Au solar cell (cell number 10 in Table 3).

(diffused cells, Scheme 1(a)) improved significantly the  $J_{sc}$  as well as the fill factor (FF), independent of the type of CdS-n (Figure 6(a)). The  $V_{oc}$ , on the other hand, did depend on the sulfur source during the synthesis of CdS-n; those synthesized with TU gave larger  $V_{oc}$  value, whereas CdS-n synthesized with TA gave the same  $V_{oc}$  value as the reference cell. When the composite film of CdS-n:P3HT was added onto the CdS-f, larger photocurrent density was produced for both types of CdS-n. The  $V_{oc}$  value depended again on the synthesis procedure of CdS-n; CdS-n(TU) improved it and CdS-n(TA) worsened it, in comparison with that of the reference.

Finally, optical absorbance spectra of different layers in a typical cell sample and the external quantum efficiency

(EQE) of the cell were shown in Figure 7. It is observed that the addition of CdS nanoparticle layer on top of the CdS thin film increased the optical absorbance in the whole UV-Vis range. This could help the photogeneration of charge carriers in hybrid solar cells and as a result, increased the photocurrent density of the corresponding cells, as shown in Tables 2 and 3 as well as in Figure 6. The EQE spectrum suggests that the main photocurrent came from the optical absorption by CdS phase, which could be due to the illumination from CdS side.

In summary, different sulfur sources could lead cadmium sulfide particles with different surface chemistry and structural and optical properties under similar synthesis conditions under microwave irradiation. Other parameters such as pH values, reactant concentration [20], and irradiation time [15] could also affect the products' properties. By its simple procedure and rapid reaction time, microwave heating is an effective synthesis method that allows the formation of inorganic nanoparticles with different morphology and properties for low cost solar cell applications.

#### 4. Conclusions

Cadmium sulfide nanoparticles (CdS-n) were obtained by microwave heating method. Under similar synthesis conditions, the sulfur source, thioacetamide (TA) or thiourea (TU), makes difference on the morphology and surface impurities of the CdS-n products, as well as on their miscibility with poly(3-hexylthiophene) (P3HT) solution. All these factors influence the photovoltaic behavior of the corresponding CdS-n/P3HT hybrid solar cells; those with CdS-n(TA) gave smaller  $V_{oc}$  than that of CdS-n(TU), independent of the active layer geometric structure of the cells. The reason could be the presence of the  $CH_3$ , C=S, or  $NH_2$  groups in CdS-n(TA) products that act as charge recombination centers at the CdS-n(TA)/P3HT interface. CdS-n(TU) product, on the other hand, contained smaller crystallites which agglomerated as



spherical particles. The lack of sulfur source impurities in CdS-n(TU) and its good dispersion in P3HT solution seemed to benefit the  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  of the corresponding solar cells, giving  $V_{oc} = 0.72$  V,  $J_{sc} = 2.1$  mA/cm<sup>2</sup>, and a conversion efficiency of about 0.55%.

### Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

### Acknowledgments

The authors thank María Luisa Ramón-García for XRD, Patricia Altuzar-Cocelo for FTIR, Rogelio Moran-Elvira for SEM, and Gildardo Casarrubias-Segura for technical support in I-V instruments. Financial supports from CONACyT-Mexico (no. 178023), PAPIIT-UNAM (IN100613), and Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), del Fondo Sectorial Conacyt-Sener-Sustentabilidad Energética 2013-02/no. 27 are acknowledged. Claudia Martínez-Alonso and C. Selene Coria-Monroy thank CONACyT and PAPIIT (IN100613) for the graduate student scholarships.

### References

- [1] J. Luo, C. Liu, S. Yang, and Y. Cao, "Hybrid solar cells based on blends of poly(3-hexylthiophene) and surface dye-modified, ultrathin linear- and branched-TiO<sub>2</sub> nanorods," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 3, pp. 501–508, 2010.
- [2] M. D. Archer and A. J. Nozik, *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*, vol. 3, Imperial College Press, Cambridge, UK, 2008.
- [3] D. Verma, A. R. Rao, and V. Dutta, "Surfactant-free CdTe nanoparticles mixed MEH-PPV hybrid solar cell deposited by spin coating technique," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, no. 9, pp. 1482–1487, 2009.
- [4] A. J. Moulé, L. Chang, C. Thambidurai, R. Vidu, and P. Stroeve, "Hybrid solar cells: basic principles and the role of ligands," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 6, pp. 2351–2368, 2012.
- [5] W. J. E. Beek, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, no. 8, pp. 1112–1116, 2006.
- [6] W. Chen, M. P. Nikiforov, and S. I. Darling, "Morphology characterization in organic and hybrid solar cells," *Energy and Environmental Science*, vol. 5, no. 8, pp. 8045–8074, 2012.
- [7] M. Wright and A. Uddin, "Organic-inorganic hybrid solar cells: a comparative review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, pp. 87–111, 2012.
- [8] B. R. Saunders, "Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: preparation, principles and challenges," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 369, no. 1, pp. 1–15, 2012.
- [9] Z. Alparslan, A. Kösemen, O. Örnek, Y. Yerli, and S. E. San, "TiO<sub>2</sub>-based organic hybrid solar cells with Mn<sup>2+</sup> doping," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2011, Article ID 734618, 8 pages, 2011.
- [10] X. Jiang, F. Chen, H. Xu et al., "Template-free synthesis of vertically aligned CdS nanorods and its application in hybrid solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 333–344, 2010.
- [11] S. Ren, L.-Y. Chang, S.-K. Lim et al., "Inorganic-organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires," *Nano Letters*, vol. 11, no. 9, pp. 3998–4002, 2011.
- [12] M. Zhong, D. Yang, J. Zhang, J. Shi, X. Wang, and C. Li, "Improving the performance of CdS/P3HT hybrid inverted solar cells by interfacial modification," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 96, no. 1, pp. 160–165, 2012.
- [13] S. A. Yuksel, S. Gunes, and H. Y. Guney, "Hybridsolar cells using CdS thin films deposited via spray pyrolysis technique," *Thin Solid Films*, vol. 540, pp. 242–246, 2013.
- [14] H. C. Liao, S. Y. Chen, and D. M. Liu, "In-situ growing CdS single crystal nanorods via P3HT polymer as a soft template for enhancing photovoltaic performance," *Macromolecules*, vol. 42, no. 17, pp. 6558–6563, 2009.
- [15] Y. Wada, H. Kuramoto, J. Anand et al., "Microwave-assisted size control of CdS nanocrystallites," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 7, pp. 1936–1940, 2001.
- [16] B. L. Fayes, *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, 2002.
- [17] S. Kagan and B. Mallik, "Tunable visible-light emission from CdS nanocrystallites prepared under microwave irradiation," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 45, pp. 16734–16741, 2007.
- [18] T. Serano, I. Gómez, R. Colás, and J. Cavazos, "Synthesis of CdS nanocrystals stabilized with sodium citrate," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 338, no. 1–3, pp. 20–24, 2009.
- [19] M. Mblaei, E. S. Iranizad, M. Marandi, N. Taghavinia, and R. Anrollahi, "Synthesis of CdS nanocrystals by a microwave activated method and investigation of the photoluminescence and electroluminescence properties," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 23, pp. 9796–9801, 2011.
- [20] R. Amutha, M. Muruganandham, G. J. Lee, and J. J. Wu, "Facile microwave-combustion synthesis of wurtzite CdS nanoparticles," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, no. 9, pp. 7940–7944, 2011.
- [21] P. K. Nair, M. T. S. Nair, O. L. Arenas et al., "Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 52, no. 3–4, pp. 313–344, 1998.
- [22] H. J. Cortina-Marrero, C. Martínez-Alonso, L. Hechavarría-Difur, and H. Hu, "Photovoltaic performance improvement in planar P3HT/CdS solar cells induced by structural, optical and electrical property modification in thermal annealed P3HT thin films," *The European Physical Journal—Applied Physics*, vol. 63, no. 1, pp. 10201–10207, 2013.
- [23] H. J. Cortina-Marrero, P. K. Nair, and H. Hu, "Conductive carbon paint as an anode buffer layer in inverted CdS/Poly(3-hexylthiophene) solar cells," *Solar Energy*, vol. 98, pp. 196–202, 2013.
- [24] S. Kumar and R. Chandra, "Temperature dependent studies of CdS nanoparticles in viscous matrix," *Optical Materials*, vol. 27, no. 8, pp. 1346–1349, 2005.
- [25] C. S. Coria-Monroy, M. Sotelo-Lerma, C. Martínez-Alonso, P. Morezo-Romero, C. A. Rodríguez-Casta, and H. Hu, "Formation of CdSe / CdS and CdS / CdSe core-shell particles in one step precipitation processes with different alkaline sources," in preparation.

- [26] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993.
- [27] X. Li, L. Fu, J. Ouyang, and H. Yang, "Microwave-assisted synthesis and interfacial features of CdS / kaolinite nanocomposite," *Colloids and Surfaces A*, vol. 443, pp. 72–79, 2014.
- [28] S. R. Dhage, H. A. Colorado, and H. T. Hahn, "Photoluminescence properties of thermally stable highly crystalline CdS nanoparticles," *Materials Research*, vol. 16, no. 2, pp. 504–507, 2013.
- [29] P. A. Kurian, C. Vijayan, K. Sathiyaroorthy, C. S. S. Sandeep, and R. Philip, "Excitonic transitions and off-resonant optical limiting in CdS quantum dots stabilized in a synthetic glue matrix," *Nanoscale Research Letters*, vol. 2, no. 1–3, pp. 561–568, 2007.
- [30] Q. Li and C. Wang, "Fabrication of wurtzite ZnS nanobelts via simple thermal evaporation," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 2, pp. 359–361, 2003.
- [31] Y. Zhu, Y. Bando, and D. Xue, "Spontaneous growth and luminescence of zinc sulfide nanobelts," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 11, pp. 1769–1771, 2003.
- [32] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, Calif, USA, 1991.
- [33] M. Ranjbar, M. Yousefi, R. Nozari, and S. Sheshmani, "Synthesis and characterization of cadmium-bioacetamide nanocomposites using a facile sonochemical approach: a precursor for producing CdS nanoparticles via thermal decomposition," *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, pp. 203–212, 2013.