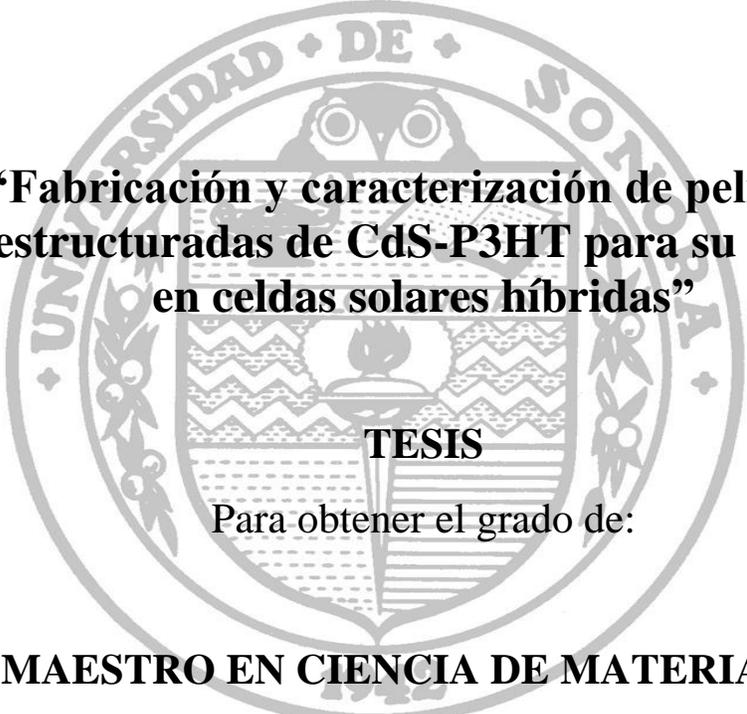


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES



**“Fabricación y caracterización de películas
nanoestructuradas de CdS-P3HT para su aplicación
en celdas solares híbridas”**

TESIS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Israel Corona Corona

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado para revisar la Tesis Profesional de **Israel Corona Corona**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el Título de Maestro en Ciencias de Materiales.



Dr. Manuel Ángel Quevedo López

Presidente



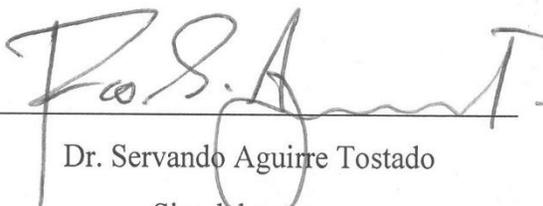
Dra. Mérida Sotelo Lerma

Secretaria



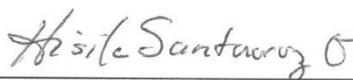
Dr. Raúl Pérez Salas

Sinodal



Dr. Servando Aguirre Tostado

Sinodal externo



Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega

Sinodal suplente

Agradecimientos

Agradezco en una primera instancia a Dios por darme la capacidad de ir más allá de mis límites.

Al equipo de investigadores involucrados en este trabajo de investigación, que con sus aportaciones lograron su culminación: Dra. Mérida Sotelo Lerma, Dr. Manuel Ángel Quevedo López, Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega, Dr. Raúl Pérez Salas y el Dr. Servando Aguirre Tostado.

A mi familia, Carmen que has estado a mi lado desde hace 12 años en las buenas y las malas; a mis hijos Martín y Anaís Ximena, que son el regalo más preciado que he recibido.

Una mención muy especial para ti abuelo, Pedro Corona Piña, porque con la herencia de tu enseñanza me has dejado un gran legado, me diste mucho más de lo que pensé.

Agradezco a mis papás, que con sus esfuerzos me dieron valores y la formación que me ha permitido caminar en esta vida.

A ti Cristobal Corona Corona, que has estado a mi lado en las buenas y en las malas, siempre ayudándome en todos los sentidos.

A Marcos Cota Leal, por toda tu inquietud y ganas de hacer las cosas de una manera distinta, por enseñarme a seguir adelante a pesar de los demás.

Nuevamente gracias Dra. Mérida Sotelo, por haberme aceptado en su equipo de trabajo, por sus enseñanzas, consejos, el tiempo y la disponibilidad para resolver cualquier duda en mi formación.

A los proyectos de CONACyT ciencia básica 15828 del Dr. Manuel Quevedo López.

A los investigadores y profesores del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) de la Universidad de Sonora.

A la Universidad de Dallas en Texas (UTD) y RD Research & Technology por proporcionar sus instalaciones y recursos.

A la Dra. Hailin Zhao Hu del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México por todas las facilidades para llevar a cabo esta investigación.

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

Y a todas las personas y amigos que directa e indirectamente contribuyeron a la terminación de esta etapa en mi vida.

Gracias.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABLAS	x
HIPÓTESIS	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
OBJETIVOS	2
Objetivo general	2
Objetivos particulares.....	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
1 INTRODUCCIÓN.....	5
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1 Conceptos preliminares	7
2.1.1 Nanopartícula.....	7
2.1.2 Energía de superficie	7
2.1.3 Mecanismo de formación de la nanopartícula	8
2.1.4 Estabilizadores	12

2.1.4.1 Tioglicerol.....	12
2.1.4.2 Propiedades del tioglicerol.....	13
2.2 Materiales semiconductores	14
2.2.1 Bandas de energía	14
2.2.2 Tipo de semiconductores	17
2.2.2.1 Semiconductores intrínsecos.....	17
2.2.2.2 Semiconductores extrínsecos	19
2.2.3 Sulfuro de cadmio (CdS) grupo II-VI.....	21
2.2.3.1 Propiedades del sulfuro de cadmio	21
2.2.3.2 Estructuras cristalinas representativas del sulfuro de cadmio.....	23
2.3 Materiales semiconductores orgánicos.....	23
2.3.1 Polímeros semiconductores	23
2.3.2. Poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT)	25
2.4 Métodos de caracterización de materiales.....	27
2.4.1 Composición química	27
2.4.1.1 Energía Dispersiva de rayos X (EDX).....	27
2.4.1.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	28
2.4.2 Propiedades ópticas	33
2.4.2.1 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis)	33

2.4.2.2 Fotoluminiscencia	35
2.4.3 Propiedades estructurales.....	36
2.4.3.1 Rayos X.....	36
2.4.3.2 Difracción de rayos X	38
2.4.4 Propiedades morfológicas.....	40
2.4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
2.4.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	43
2.5 Celdas solares	45
2.5.1 Definición de celda solar	45
2.5.2 Principios generales de operación de las celdas fotovoltaicas.....	46
2.5.3 Celdas solares híbridas	47
2.5.4 Principios generales de operación de las celdas fotovoltaicas híbridas.....	48
2.5.5 Caracterización de las celdas solares	51
2.6 Métodos de depósito.....	54
2.6.1 Depósito por medio de sping-coating.....	54
2.6.2 Depósito por medio de drop-casting.....	56
3 MATERIALES Y MÉTODOS	59
3.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	59
3.1.1 Síntesis de las nanopartículas de CdS/TG	59

3.1.2 Preparación de los precursores para el CdS.....	60
3.1.3 Preparación de la solución de reacción.....	60
3.1.4 Mecanismo de reacción propuesto para CdS/TG	61
3.1.4.1 Incubación	61
3.1.4.2 Nucleación	62
3.1.4.3 Crecimiento	62
3.1.4.4 Terminación.	63
3.2 Fabricación de la celda solar híbrida.....	64
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
4.1 Caracterización de las nanopartículas de CdS/TG	66
4.1.1 Caracterización óptica	66
4.1.2 Caracterización química	70
4.1.3 Caracterización estructural	75
4.1.4 Caracterización morfológica.....	78
4.1.5 Caracterización eléctrica.....	79
5 CONCLUSIONES	82
6 PRESPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	83
7 BIBLIOGRAFÍA	84
9 ANEXOS	88

9.1 Productos obtenidos	88
9.2 Cálculo de distancia interplanar a partir de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)	91

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1 Representación esquemática de la formación de partículas en función del tiempo	9
Figura. 2 La estabilidad de un núcleo crítico depende de la altura de la barrera de energía libre (ΔG). La energía libre total es la suma de dos términos, debido a la mayor y la superficie del núcleo	10
Figura. 3 Esquema de la estructura molecular del tioglicerol.....	13
Figura. 4 Formación de la banda de energía 2s de los orbitales 2s, cuando N átomos de Litio se juntan para formar un cristal	15
Figura. 5 Diagrama de bandas para (a) metal, (b) semiconductor y (c) aislante.	16
Figura. 6 Cuando a un semiconductor se le aplica un voltaje los electrones (e^-) se mueven a través de la banda de conducción, en tanto que los huecos (h^+) de los electrones se mueven a través de la banda de valencia en la dirección opuesta	18
Figura. 7 Arsénico dopando a un cristal de silicio. De los cinco electrones de valencia del arsénico, cuatro están unidos al silicio, pero el quinto electrón se encuentra orbitando alrededor del arsénico	20
Figura. 8 Boro como dopante en un cristal de silicio, el boro tiene solo tres electrones de valencia	20
Figura. 9 Estructuras cristalinas, a) hexagonal y b) cúbica	23

Figura. 10 Representación esquemática de la estructura molecular de la unidad monomérica del P3HT	25
Figura. 11 Representación esquemática del P3HT regioregular	26
Figura. 12 Esquema general de la espectroscopía para superficies. Los haces pueden ser fotones, electrones, iones o moléculas	29
Figura. 13 Esquema del proceso XPS. El haz incidente está constituido por rayos X mono energéticos. El haz emitido se compone de electrones.....	30
Figura. 14 Esquema de la energía de enlace para distintos niveles energéticos.....	32
Figura. 15 Proceso de excitación	33
Figura. 16 La radiación de la potencia radiante inicial P_0 es atenuada y se transforma en energía transmitida P mediante una solución que contiene c moles por litro de solución absorbente con una longitud de trayectoria de b centímetros.....	34
Figura. 17 Espectro continuo de rayos X a distintos potenciales de energía.....	36
Figura. 18 Diagrama de la difracción de rayos X	39
Figura. 19 Electrón reflejado (BSE) y electrón secundario (SE) debido a los electrones del haz primario.....	41
Figura. 20 Distintos tipos de señales debido a la interacción del haz primario con la muestra.....	42
Figura. 21 Diversas señales emitidas del haz incidente en la muestra mediante microscopia electrónica de transmisión.....	44
Figura. 22 Esquema del funcionamiento de una celda fotovoltaica orgánica	49

Figura. 23 Principal proceso consecutivo para generar una fotocorriente en una celda orgánica con nanopartículas	51
Figura. 24 Representación de una curva ideal I-V	52
Figura. 25 Esquema de los parámetros para depósito de materiales mediante sping-coating.....	56
Figura. 26 Diagrama esquemático del proceso de auto-ensamblaje durante las primeras etapas de secado (no a escala), que muestra cómo los nanocristales son capturados por una interfaz líquido-aire en retroceso rápidamente	57
Figura. 27 Diagramas esquemáticos de: (a) el proceso de secado, (b) el proceso de evaporación y (c) la distribución de grupos heterogéneos lamelares dentro de la gota durante la evaporación	58
Figura. 28 Esquema de nanopartícula de CdS funcionalizada con tioglicerol.	64
Figura. 29 Espectro de UV-vis de absorción para las muestras CdS y CdS/TG.	67
Figura. 30 Espectros de Fluorescencia de emisión para la muestra CdS y CdS/TG.	68
Figura. 31 Espectro de excitación a distintas longitudes de onda para las muestras CdS y CdS/TG.	69
Figura. 32 Comparativo de los espectros de excitación para las muestras de CdS y CdS/TG.	70
Figura. 33 Espectro de la composición atómica de CdS/TG.	71
Figura. 34 Espectro correspondiente para el carbono 1s de la muestra CdS/TG.....	73
Figura. 35 Espectro correspondiente para Cd3d _{3/2} y Cd3d _{5/2} para la muestra CdS/TG.....	74
Figura. 36 Espectro correspondiente para S2p _{1/2} y S2p _{3/2} para la muestra CdS/TG.	74

Figura. 37 Espectros de difracción de rayos X para la muestra CdS contrastada con patrones para fases cristalinas cúbica y hexagonal.	76
Figura. 38 Espectros de difracción de rayos X para la muestra CdS/TG contrastada con patrones para fases cristalinas cúbica y hexagonal.	76
Figura. 39 Espectros de difracción de rayos X para la muestra CdS/TG contrastada con patrón para fase cristalina del $\text{CdCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	77
Figura. 40 Muestra de CdS/TG, magnificación de 8,000X a 500,000X mediante TEM.	78
Figura. 41 Muestra de CdS/TG, magnificación a 500,000X mediante TEM y lado izquierdo inferior un acercamiento de los planos (002) con una distancia interplanar de 3.204 Å.	79
Figura. 42 Curva I-V obtenida para las celdas que contienen nanopartículas de CdS y CdS/TG.	80

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Datos estructurales para las fases cristalinas del CdS	22
Tabla 2 Composición atómica de la figura 34	72
Tabla 3 Resultados caracterización eléctrica de las celdas solares.....	80

HIPÓTESIS

El tioglicerol controla el tamaño de las nanopartículas de CdS afectando sus propiedades, facilitando su incorporación en el polímero P3HT para formar la capa activa en una celda solar híbrida.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El control de tamaño de nanopartículas de sulfuro de cadmio mediante precipitación por baño químico es casi nulo, lo que ocasiona una aglomeración que afecta sus propiedades presentando inconvenientes para incorporarlas en la capa activa de una celda solar híbrida; una solución para controlar el tamaño de las nanopartículas es el uso de ligantes como el tioglicerol, que permite controlar su crecimiento, creando una interfaz que promueve una adecuada incorporación en la capa activa de una celda solar híbrida formada por polímero semiconductor y material inorgánico, en este caso, poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT) y nanopartículas de sulfuro de cadmio.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) y controlar su tamaño utilizando tioglicerol para incorporarlas en una matriz de poli-(3-hexiltiofeno) como capa activa de una celda solar híbrida.

Objetivos particulares

1. Sintetizar las nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) controlando su tamaño con tioglicerol ($C_3H_8O_2S$).
2. Analizar la composición química elemental, propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de las nanopartículas de CdS con tioglicerol.
3. Suspender las nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) en diclorobenceno ($C_6H_4Cl_2$) para ser incorporadas posteriormente en una matriz de P3HT poli-(3-hexiltiofeno).
4. Llevar a cabo un estudio preliminar de la curva I-V para la celda solar híbrida que incluye la capa activa obtenida.

RESUMEN

El presente trabajo de tesis demuestra la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) mediante la técnica de precipitación por baño químico (PBQ), en presencia de tioglicerol. El tioglicerol actúa como agente estabilizador de tamaño de nanopartícula del CdS. Estas nanopartículas se incorporaron en una matriz de P3HT (poli-(3-hexiltiofeno)) para construir la parte activa en forma de película delgada híbrida de una celda solar con la estructura ITO/PEDOT:PSS/P3HT-CdSTG/Bi-In-Sn.

Por espectroscopía de UV-Vis y fluorescencia se estudiaron las propiedades ópticas de las nanopartículas con tioglicerol (CdS-TG). El valor de la banda de energía prohibida (E_g) está en un intervalo de 3.20-3.5 eV. Por medio de energía dispersiva de rayos X (EDX) se determinó una composición atómica porcentual de cadmio y azufre en una proporción de 0.971. Por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se confirma la presencia de CdS con los valores de la energía de enlace para Cd $3d_{5/2}$ de 405.36 eV y S $2p_{3/2}$ de 161.53 eV, respectivamente. Respecto al análisis estructural, difracción de rayos X (XRD) demostró que el CdS presentó la mezcla de las fases cúbica y hexagonal. Mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), se observa una morfología cuasiesférica dispersa con tamaños de nanopartícula de 10 a 30 nm de diámetro.

ABSTRACT

This dissertation demonstrates the synthesis of cadmium sulphide using chemical bath precipitation technique (CBP), with thioglycerol, as a size stabilizing agent. The resulting nanoparticles are subsequently incorporated in a P3HT (poly-(3-hexylthiophene)) matrix to obtain the active layer for a hybrid solar cell with the following structure: Glass/ITO/PEDOT:PSS/P3HT-CdS-TG/Bi-In-Sn.

UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy are used to evaluate the optical properties of the resulting materials. The band gap obtained is in the range of 3.20-3.5 eV. Using EDX, the atomic composition of cadmium and sulphur was calculated to be 0.971. XPS analyses demonstrate the presence of CdS with characteristic bands for Cd_{3/2} of 161.53 eV and S_{2/2} of 161.53 eV, respectively. Regarding structural analysis, X-ray diffraction shows that the CdS nanoparticles are constituted by both cubic and hexagonal phases. Transmission electron microscopy showed quasispherical morphology with in nanoparticle dispersion from 10 to 30 nm in diameter.

1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de un gran número de dispositivos comenzó con la comprensión e investigación a nivel atómico, y gradualmente sus propiedades se aplicaron a niveles más amplios. Al realizar combinaciones de distintos elementos, resultan diversas formas con distintas propiedades, un ejemplo de ello son las nanopartículas [1,2]. Existen numerosos métodos para estabilizar la superficie de una nanopartícula, en algunos se utilizan compuestos orgánicos, denominados agentes encapsuladores o agentes estabilizadores de tamaño, los cuales interactúan con la superficie de la partícula controlando su crecimiento. Estudios reportan que en función de la concentración del tioglicerol usado en la síntesis de nanopartículas, es factible obtener distintos resultados en la forma y tamaño de estas, afectando sus propiedades ópticas, [3]. El siguiente trabajo de investigación expone los resultados del estudio de las propiedades ópticas y morfológicas con el fin de conocer el efecto del tioglicerol como agente estabilizador de tamaño en la obtención de nanopartículas de CdS, las cuales posteriormente se incorporarán a una matriz de P3HT (poli-(3-hexiltiofeno)) como parte activa de una celda solar híbrida.

El capítulo 2 incluye los fundamentos necesarios para establecer adecuadamente el entendimiento del trabajo realizado en laboratorio, pues aborda desde un inicio los conceptos preliminares, comienzan con la formación de una partícula, gracias a un análisis del diagrama de LaMer, y a continuación se abordan temas con la intención de describir las propiedades de los materiales como el sulfuro de

cadmio (CdS), así una parte importante de las propiedades del tioglicerol como agente estabilizador de tamaño, sin dejar de lado a los materiales orgánicos que en la actualidad se utilizan para la fabricación de celdas híbridas como es el poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT). Al comprender las propiedades de los materiales es necesario describir las técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis como son: energía dispersiva de rayos X para obtener la composición química elemental, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para confirmar la formación del sulfuro de cadmio, espectroscopía de ultravioleta-visible y fotoluminiscencia para analizar las propiedades ópticas, difracción de rayos X para estudiar las características estructurales y para observar la morfología se emplea la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de transmisión. Adicionalmente, se incluye la información para caracterizar una celda solar así como dos métodos de depósito para los materiales utilizados. Estos métodos son sping-coating y drop casting.

En el capítulo 3 se expone la síntesis de las nanopartículas de sulfuro de cadmio y la fabricación de la celda solar híbrida.

En el capítulo 4 se exponen los resultados obtenidos y su discusión, para establecer las conclusiones de la presente investigación en el capítulo 5, finalizando con el capítulo 6 referente a las perspectivas y recomendaciones que ayudan a contribuir en el enriquecimiento y futuras líneas de investigación para la obtención de nanopartículas de sulfuro de cadmio.

2. ANTECEDENTES

2.1 Conceptos preliminares

2.1.1 Nanopartícula

El término de nanopartícula es usado para describir una partícula en un rango de tamaño de 1 a 100 nm, con una posibilidad de presentar tres posibles dimensiones. En este rango de tamaño las propiedades físicas, químicas y biológicas tienen un cambio fundamental, por lo que estas propiedades son distintas a las presentadas en su forma natural o de bulto [3,4].

Las nanoestructuras poseen una gran fracción de superficie por unidad de volumen. Dicha relación de los átomos de la superficie y los átomos en el interior del material cambia dramáticamente, cuando un objeto microscópico se divide sucesivamente en partes más pequeñas.

El total de la energía de la superficie incrementa con el total del área, esto tiene una fuerte dependencia en la dimensión del material, cuando este cambio va de las dimensiones de los centímetros a los nanómetros, la energía de superficie se incrementa siete órdenes de magnitud [3,4].

2.1.2 Energía de superficie

En la superficie de un material existen átomos con enlaces libres expuestos, debido a los enlaces con los demás átomos dentro material se provoca una tensión

superficial y una contracción en los átomos ocasionando una disminución en la longitud del enlace, adquiriendo una energía extra, esta se define como energía de superficie [3].

La habilidad para controlar el tamaño y distribución de una nanopartícula, requiere el conocimiento del mecanismo de su formación y crecimiento que podría ser muy diferente dependiendo el método de síntesis.

La monodispersidad hace referencia a las nanopartículas que tienen o están muy cercanas a las mismas características en composición, tamaño y forma, y es muy importante ya que la define características con muy específicas y particulares para cada sistema.

2.1.3 Mecanismo de formación de la nanopartícula

El modelo básico propuesto para explicar la precipitación desde una solución está basado en la teoría de la nucleación clásica publicado por LaMer y Dinegar en 1950, también llamado el diagrama de LaMer [3].

Esta teoría se basa en el mecanismo de nucleación-crecimiento y considera la nucleación como el paso limitante en el proceso. Al dividir el mecanismo en tres etapas se puede apreciar mejor este proceso. El diagrama de la figura 1 ilustra la variación de la concentración de soluto como función del tiempo las cuales se exponen a continuación.

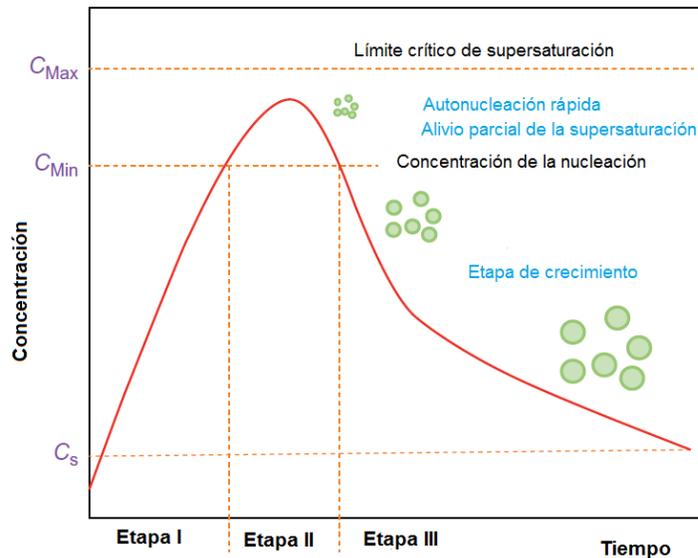


Figura. 1 Representación esquemática de la formación de partículas en función del tiempo [3].

Durante la etapa I la concentración de los precursores se incrementa hasta que la concentración llega al punto C_{min} , al llegar a este punto, el sistema se vuelve heterogéneo y las moléculas del soluto se combinan para producir núcleos como resultado de la colisión de los iones en la solución. Este proceso se conoce como autonucleación, donde el núcleo continuamente se forma y se disuelve. La estabilidad del núcleo crítico depende de la energía libre de barrera (ΔG) pues, si esta es alta comparada con la energía térmica (kT), la formación de los núcleos es muy poco probable y no se formarán partículas. Sin embargo, si la energía de barrera es baja, la velocidad de nucleación tiende a ser infinita. En general, la energía libre para la formación de los núcleos es la suma dos términos: uno debido a la energía del bulto y otro debido a la energía de superficie como se muestra en la figura 2.

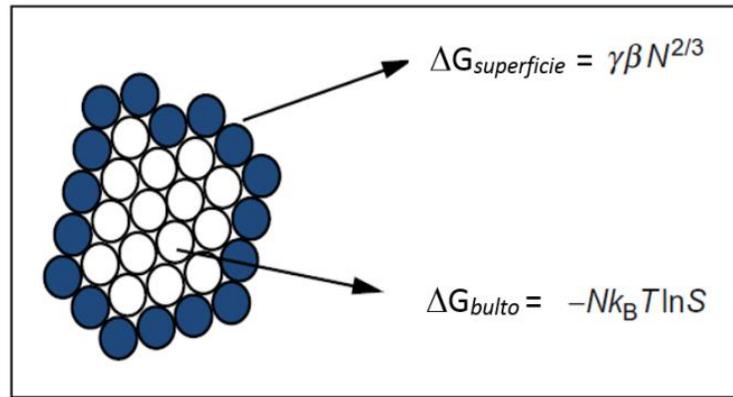


Figura. 2 La estabilidad de un núcleo crítico depende de la altura de la barrera de energía libre (ΔG). La energía libre total es la suma de dos términos, debido a la mayor y la superficie del núcleo [3].

$$\Delta G = \Delta G_{\text{superficie}} + \Delta G_{\text{bulto}} \quad (1)$$

Si la concentración crítica no se activa, una fase esponjosa con una longitud de onda característica es formada como parte de las partículas, que se conoce como una descomposición sinodal [3].

En la etapa II, la aparición de un núcleo parcial reduce la supersaturación ocasionando que el rendimiento de la nucleación decaiga casi inmediatamente a cero. La nucleación continuará hasta que la concentración decaiga desde el límite crítico de supersaturación ($C_{\text{máx}}$) hasta la concentración de nucleación nuevamente. Es ahí donde se reemplaza el núcleo por el crecimiento de la partícula. Consecuentemente, debido al control de la concentración inicial de los precursores, el periodo donde la nucleación puede ocurrir es muy pequeño, ocasiona la monodispersidad de coloides, resultado del crecimiento uniforme del núcleo ya existente. Así, más núcleos forman pequeñas

partículas debido a la disposición de una mayor cantidad de masa que se distribuye en una cantidad mayor de núcleos.

Durante la etapa III, si la concentración decrece aun cuando el sistema está supersaturado, el crecimiento estable de un núcleo forma partículas discretas está precedido por la difusión de las especies en la solución. Solamente cuando los núcleos exceden un tamaño determinado, la energía libre de bulto (ΔG_{bulto}) predomina y el crecimiento de los núcleos se rige por un decaimiento de esta energía.

El tamaño final de las partículas y el rendimiento de su crecimiento se relacionan con tres variables: el número de núcleos que están creciendo, la cantidad total de los precursores y el coeficiente de difusión en el medio; esto depende inversamente de la viscosidad y directamente de la temperatura [3].

El acomodo y la cantidad de las partículas dan lugar a un incremento del volumen del material, que es conocido como bulto, siendo la forma en que se encuentran los distintos tipos de materiales en la naturaleza.

La clasificación en distintos grupos ha sido posible por las propiedades encontradas debido al acomodo antes señalado y a las características del material. Por otra parte existen compuestos que ayudan a controlar el crecimiento del tamaño de partícula en los materiales conocidos como agentes estabilizadores.

2.1.4 Estabilizadores

El uso de compuestos es necesario para estabilizar la superficie de cristales o partículas denominados agentes encapsuladores o estabilizadores de tamaño; los cuales son usados en las síntesis de compuestos. Por sus propiedades, pueden enlazarse en la superficie de las partículas permitiendo controlar su crecimiento, en este contexto se han reportado trabajos en los cuales se puede obtener una pasivación de la superficie en puntos cuánticos de sulfuro de cadmio, teniendo un impacto notable en sus propiedades tanto ópticas como de tamaño comparadas con partículas que no contienen este agente encapsulador. Mencionando al tioglicerol como un estabilizador, un método estudiado y reportado para la regulación del tamaño de nanopartículas de sulfuro de cadmio es mediante la variación de la relación del volumen del tioglicerol como precursor de azufre en la obtención de nanopartículas de sulfuro de cadmio [5].

Como parte del estudio en la conexión de la implementación del efecto de los agentes estabilizadores en la superficie de las partículas de sulfuro de cadmio se ha observado que se obtienen mejora en su distribución de tamaño y su dispersión. Lo que es una característica importante en el estudio del efecto de la transferencia de los electrones y huecos en procesos de fotogeneración, fotoquímicos y de fotocatalisis [5,6].

2.1.4.1 Tioglicerol

El tioglicerol es un agente usado en áreas como ciencia de materiales e investigación en el campo celular; en la espectroscopía de masas. En ciencia de

materiales y biomateriales ha sido usado como tiol para la modificación de superficie en nanopartículas de oro como enlazante para la hemoglobina humana, así como solubilizar quantum dots luminiscentes de CdS en agua [7].

2.1.4.2 Propiedades del tioglicerol

El tioglicerol es miscible en etanol y en agua con una concentración de 0.1 M. Es un compuesto nocivo en caso de ingestión, inhalación o contacto con la piel, de igual manera provoca irritación cutánea, ocular así como en vías respiratorias.

Presenta una densidad de 1.25 g/cm^3 , un punto de ebullición de $118 \text{ }^\circ\text{C}$; en su estructura están contenidos dos grupos OH lo que permite características polares del material, al contener el grupo SH como parte no polar como se muestra en la figura 3 que permiten su uso como interface de materiales polares y no polares [7,8].

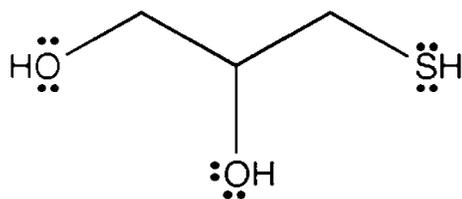


Figura. 3 Esquema de la estructura molecular del tioglicerol [8].

2.2 Materiales semiconductores

Por sus propiedades electrofísicas, todas las sustancias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: metales, semiconductores y aislantes. La más simple es la clasificación de las sustancias por su resistividad eléctrica [4].

A temperatura ambiente, los dieléctricos constituyen el grupo con mayor resistividad eléctrica que oscila entre 10^{14} - 10^{22} ohms.cm teniendo un potencial de conducción extremadamente bajo, por el contrario los metales poseen una resistividad muy baja con valores comprendidos entre 10^{-6} - 10^{-4} ohms.cm lo que les permite un elevado valor de conducción. Entre estas dos clasificaciones se encuentran los semiconductores, cuyo valor de resistividad fluctúa entre 10^{-4} y 10^9 ohms.cm [4].

2.2.1 Bandas de energía

Otra manera de establecer una definición para los semiconductores desde el punto de vista energético, es que son materiales con una baja conducción de electrones pero con niveles energéticos de conducción disponibles muy cercanos entre sí [9]. Al conjunto de estos niveles energéticos se les denomina bandas, y cada tipo de material contiene una banda de valencia y una banda de conducción.

Como es sabido en la física moderna la energía de un electrón en un átomo puede ser cuantizada, y puede tener solo valores discretos, tomando como ejemplo el átomo de litio (Li) como se muestra en la figura 4; donde se tiene dos electrones en el orbital 1s y uno más en el orbital 2s. El mismo concepto se puede aplicar para la

energía del electrón en una molécula con bastantes átomos, al tomar una cantidad cercana a 10^{23} átomos de Li para formar un cristal; la interacción entre ellos resulta en la formación de bandas electrónicas de energía, el nivel 1s se divide en cerca de 10^{23} estados disponibles de energía muy cercanos entre sí, para poder alojar los electrones que están interactuando, lo cual llega a formar una banda de energía [10,11].

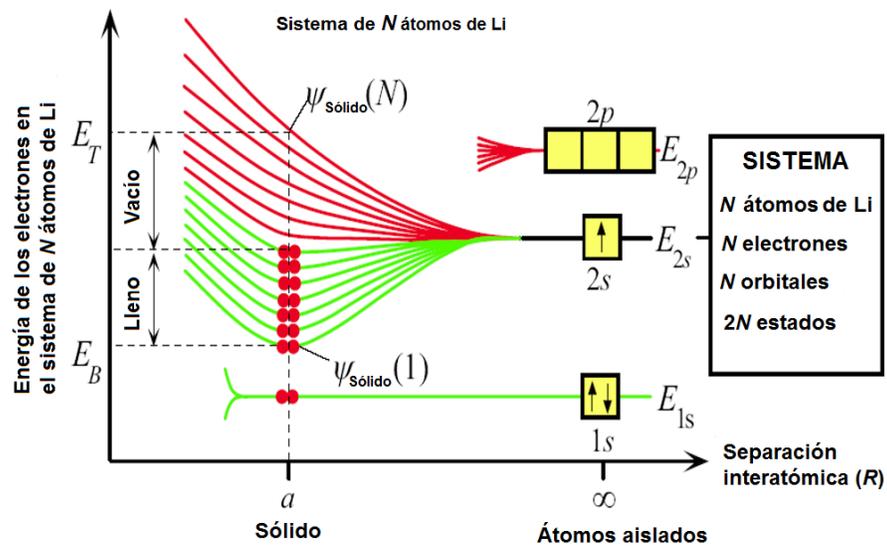


Figura. 4 Formación de la banda de energía 2s de los orbitales 2s, cuando N átomos de Litio se juntan para formar un cristal [10].

Otra característica que nos ayuda a comprender las propiedades y la clasificación de los metales, semiconductores y aislantes, es la descripción del tipo de bandas que se pueden llegar a formar en un sólido, y tomar las características que se han mencionado, son de tres tipos: de valencia, de conducción y prohibida.

La banda de valencia es donde se alojan los electrones de los orbitales exteriores de un átomo y representa las funciones de onda (ψ) de cada uno de los electrones en un cristal. Esto corresponde a todos los enlaces entre los átomos; los electrones que ocupan estos estados, se denominan electrones de valencia; por otra parte, la banda de conducción está compuesta por las funciones de onda en el cristal con energías superiores que las funciones de onda de la banda de valencia; para la banda prohibida, establece que en ella no pueden alojarse electrones debido a que no existen estados energéticos disponibles, visualizándola como la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción [10,11].

La figura 5 muestra la diferencia entre las tres clasificaciones de los materiales antes mencionada. Como se observa, los semiconductores presentan un diagrama de bandas similar al de los aislantes pero con una separación entre las bandas de valencia y la de conducción mucho menor.

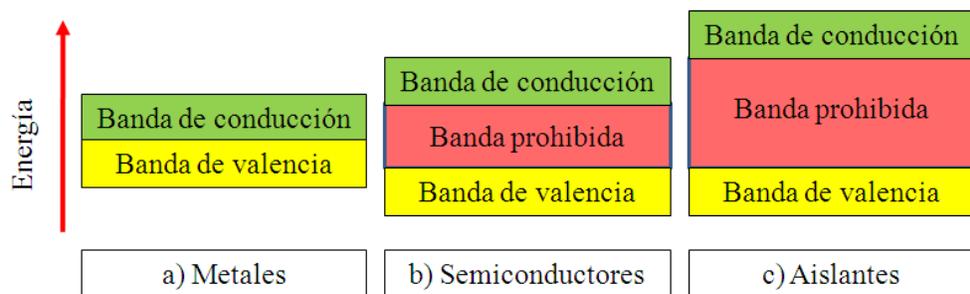


Figura. 5 Diagrama de bandas para (a) metal, (b) semiconductor y (c) aislante.

La parte superior de la banda de valencia se denomina E_v y la parte inferior de la banda de conducción se denomina E_c ambas representan la energía contenida en cada una de las bandas. Con base a esto se puede calcular el valor de la banda prohibida E_g , con el siguiente planteamiento:

$$E_g = E_c - E_v \quad (2)$$

Para poder hacer uso de los electrones de la banda de valencia, es necesario hacerlos llegar a la banda de conducción. La energía necesaria para excitar a un electrón de la banda de valencia se plantea en la ecuación 2 donde, esta energía se cuantifica en electrón volts (eV).

2.2.2 Tipo de semiconductores

2.2.2.1 Semiconductores intrínsecos

Al aumentar la temperatura en un semiconductor intrínseco (extremadamente puro), se rompen los enlaces y se liberan cierto número de electrones que pueden moverse si se aplica un campo eléctrico que produce cierto grado de conductividad eléctrica σ [4].

Así la conductividad es una propiedad de los semiconductores, la cual se define como la capacidad de transportar un electrón a través de la banda de conducción definida por:

$$\sigma = (nq\mu_n) + (pq\mu_p) \quad (3)$$

Donde n representa la densidad de electrones libres, q la magnitud de la carga del electrón, donde μ_n y μ_p son las movilidades de los electrones y huecos respectivamente [12].

Cuando se mueve un electrón para llenar un hueco, se crea otro hueco en la fuente original del electrón; en consecuencia, los huecos parecen actuar con carga positiva; en un material intrínseco n es igual a p . Cuando se aplica un voltaje a este material los electrones en la banda de conducción se aceleran hacia la terminal positiva, en tanto que los huecos de la banda de valencia se mueven hacia la terminal negativa como se muestra en la figura 6, por lo tanto se conduce una corriente debida al movimiento de los electrones como de los huecos [12].

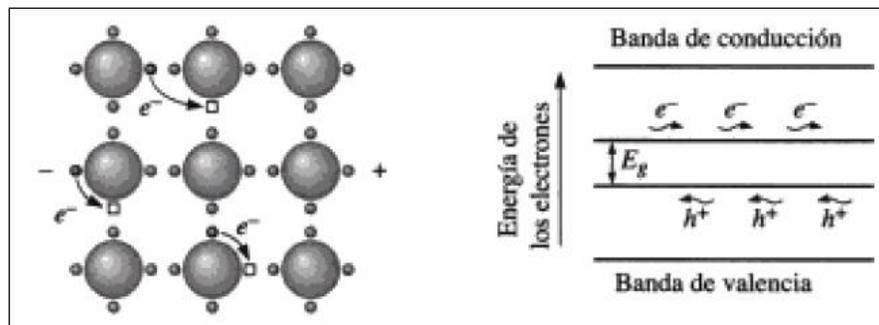


Figura. 6 Cuando a un semiconductor se le aplica un voltaje los electrones (e^-) se mueven a través de la banda de conducción, en tanto que los huecos (h^+) de los electrones se mueven a través de la banda de valencia en la dirección opuesta [12].

2.2.2.2 Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos, son materiales que contienen un grado de impurezas también llamado dopado, las cuales contribuyen a la mejora de sus propiedades.

Dependiendo del tipo de esas impurezas se clasifican en dos grupos: para el tipo n (con exceso de electrones) el átomo dopante tiene un número mayor de electrones de valencia, mientras que para el tipo p (carencia de electrones), el átomo dopante tiene un número menor de electrones de valencia, estos en comparación con los átomos que conforman la estructura de la red cristalina en un material intrínseco [12].

Los materiales más comunes para realizar un dopaje, son el boro, aluminio, galio e indio con los cuales se obtendrán semiconductores tipo p, mientras que con arsénico, azufre o selenio se llegan a obtener tipo n [13].

Para los semiconductores tipo n, se puede introducir dentro de un cristal puro de silicio en pequeñas cantidades de impurezas como el arsénico, logrando que por cada átomo de impureza existan millones de átomos de silicio, el arsénico contiene cinco electrones de valencia mientras que el silicio solamente contiene cuatro, cuando se da este enlace, un electrón del arsénico queda libre, orbitando alrededor del átomo de arsénico, como se muestra en la figura 7, al excitar este átomo mediante energía térmica, se puede hacer llegar hasta la banda de conducción [10].

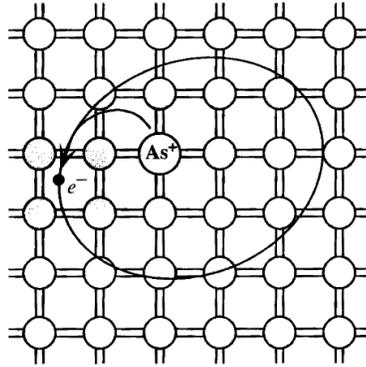


Figura. 7 Arsénico dopando a un cristal de silicio. De los cinco electrones de valencia del arsénico, cuatro están unidos al silicio, pero el quinto electrón se encuentra orbitando alrededor del arsénico. [10].

En el caso de los semiconductores tipo p, se puede dopar al cristal de silicio con un átomo trivalente (con valencia 3). Para este caso se toma de referencia al átomo de boro; que al introducir pequeñas cantidades de éste en un cristal de silicio y al encontrar cuatro átomos vecinos, uno de los enlaces queda disponible. Este enlace lo denominamos anteriormente como hueco como se muestra en la figura 8. Así, un electrón cercano al hueco se desplaza hacia este, provocando que el hueco se aleje del átomo de boro [10].

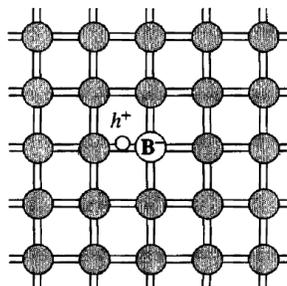


Figura. 8 Boro como dopante en un cristal de silicio, el boro tiene solo tres electrones de valencia [10].

2.2.3 Sulfuro de cadmio (CdS) grupo II-VI

El sulfuro de cadmio es un cristal inodoro que presenta tonalidades en color que van desde amarillo limón hasta el naranja. Por sus características, es un compuesto de alto riesgo para la salud, por lo cual se deben de seguir los protocolos de trabajo según lo establecido a la información proporcionada en las hojas de seguridad. Algunos parámetros establecidos son los siguientes: puede afectar al inhalarlo causando irritación en nariz y garganta, se llegan a presentar síntomas similares a la influenza denominada fiebre por humos metálicos así como causar náusea, vómitos diarrea y dolor abdominal. El límite de exposición permitida es de $0.005 \frac{mg}{m^3}$ como promedio durante un turno laboral de 8 h, recomendando la exposición limitada a este tipo de compuestos [14].

2.2.3.1 Propiedades del sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio es un material semiconductor que presenta en su estado de bulto un valor del ancho de banda de energía prohibida de 2.42 eV, tiene un punto de fusión de 1600 °C, presenta dos estructuras cristalinas principales que son: hexagonal o wurtzita y la cúbica o zinc blenda. Una tercera pero no muy común que se da a altas presiones que es la rocksalt con estructura cúbica, los valores de estas estructuras cristalinas se presentan en la tabla 1 [15].

Tabla 1 Datos estructurales para las fases cristalinas del CdS [15].

Tipo de estructura	Sistema cristalino	Parámetros de red (nm)	Posición del átomo
Wurzita (2H)	Hexagonal	a = 0.4160 c = 0.6756	Cd (0.333,0.667,0) S (0.333,0.667,0.375)
Zinc Blenda (3C)	Cúbica	a = 0.5832	Cd (0,0,0) S (0.25,0.25,0.25)
Rocksalt	Cúbica	a = 0.5420	Cd (0,0,0) S (0.5,0.5,0.5)

A partículas con tamaños aproximados de 3 nm con una estructura cristalina cúbica, les han realizado tratamientos térmicos a 300 °C, donde se observa un cambio a estructura cristalina hexagonal, que establece dos posibles causas: a) Que la fase cúbica es metaestable que carece de un equilibrio y promueve un cambio hacia la fase hexagonal en el tratamiento térmico y b) Las nanopartículas de CdS entran en una fase de equilibrio; esto debido al crecimiento de la partícula así como el control en su tamaño.

El CdS puede ser dopado con distintos elementos para poder cambiar sus propiedades, al hacerlo se puede obtener tipo p o tipo n; por otra parte, las emisiones de longitudes de onda en fotoluminiscencia, van desde el azul para altas energías hasta el rojo para bajas energías, relacionado directamente con el tamaño de partícula que se puede llegar a obtener, los cambios afectan la relación de volumen superficie activando los niveles electrónicos de energía hacia valores más altos logrando incrementar el valor de la banda prohibida [5,13,15,16].

2.2.3.2 Estructuras cristalinas representativas del sulfuro de cadmio

El silicio que se encuentra en el grupo IV de la tabla periódica, donde algunos de los elementos que aquí se clasifican, tienen la misma estructura cristalina que el diamante. En esta estructura, cada átomo se encuentra en el centro de un tetraedro formado por otros cuatro átomos, ello se debe a la naturaleza del enlace covalente de estos materiales. Los semiconductores que se componen de los elementos de los grupos II-VI, tienen estructuras cristalinas similares ya antes mencionadas [12,17], como se puede observar en la figura 9.

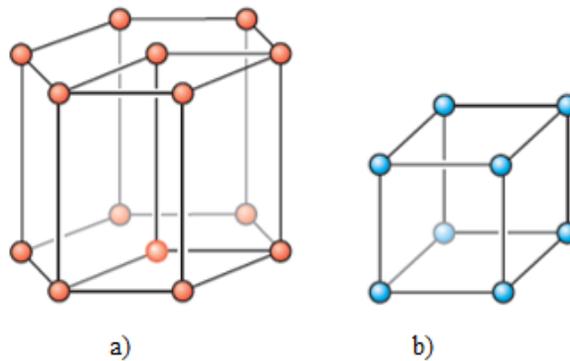


Figura. 9 Estructuras cristalinas, a) hexagonal y b) cúbica [17].

2.3 Materiales semiconductores orgánicos

2.3.1 Polímeros semiconductores

Los polímeros semiconductores fueron descubiertos en la década de los setentas, debido a la habilidad de dopaje que presentan y al cubrir un amplio rango

como aislantes en los metales. Esto creó un nuevo campo de investigación, gracias al trabajo de MacDiarmid, Shirakawa y Heeger. El descubrimiento de los polímeros conjugados con propiedades conductoras se debe a los enlaces π que están relacionados con la naturaleza extendida de las funciones de onda electrónicas creadas por la alternancia de enlaces simples y dobles de su estructura molecular, que genera los portadores de carga.

Para las aplicaciones de este tipo de polímeros se requiere una alta movilidad de los portadores de carga; para el caso de la movilidad de los huecos se consideran los poli-tiofenos regioregulares así como para la movilidad de los electrones se consideran los polímeros tipo escalera o reticulados con un valor obtenido de $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

La clasificación para los materiales orgánicos es distinta a la de los materiales semiconductores inorgánicos, para el tipo p que es un material conductor de huecos se denomina donador de electrones, mientras que para un tipo n que conduce electrones se comporta como un aceptor de electrones.

En general, la familia de polímeros conjugados tipo n tiene un desarrollo mucho menor, la movilidad de electrones que presentan es mucho menor en comparación con los materiales inorgánicos y los polímeros conjugados tipo p [18].

Algunos polímeros representativos transportadores de huecos son: 1) los derivados de los fenilenos vinílicos como son poli-[(2-metoxi-5-(3,7-octiloxidimetil)-1,4-fenilvinileno) (MDMO-PPV), 2) Derivados de las cadenas del tiofeno como poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT), y 3) derivados de los fulerenos como (poli-(9,9'-

dioctilfluoreno-co-bis-N,N'-(4-butifenil-1,4fenilenidiamina) (PFB), a continuación se abordan las propiedades del poli-(3 hexiltiofeno) [19,20].

2.3.2. Poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT)

Un material prominente en el área de investigación para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos es el polímero semiconductor regio regular poli-(3-hexiltiofeno) P3HT. Los politiofenos han sido sustituidos por grupos alquilo, como se muestra en la figura 10 para ser soluble en varios disolventes, facilitando la preparación de películas delgadas mediante distintos métodos como sping coating, dip coating, drop coating y screen printing.

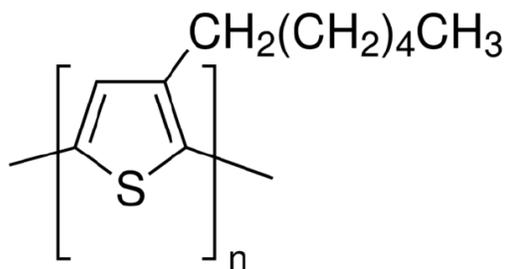


Figura. 10 Representación esquemática de la estructura molecular de la unidad monomérica del P3HT [21].

La síntesis del P3HT regio regular tiene un acomodo cabeza-cola que permite una orientación regular de las cadenas de alquilo y favorece un alto ordenamiento de su estructura lamelar como se muestra en la figura 11, con una mejor cristalinidad en su

microestructura, que facilita el traslape de los orbitales intermoleculares así como la transferencia de carga, que incrementa la movilidad de los portadores de carga de $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ hasta $10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$. Este incremento depende principalmente del promedio de la longitud de las cadenas, el grado de regioregularidad, las condiciones de depósito y el tiempo que toma la formación de la película [21].

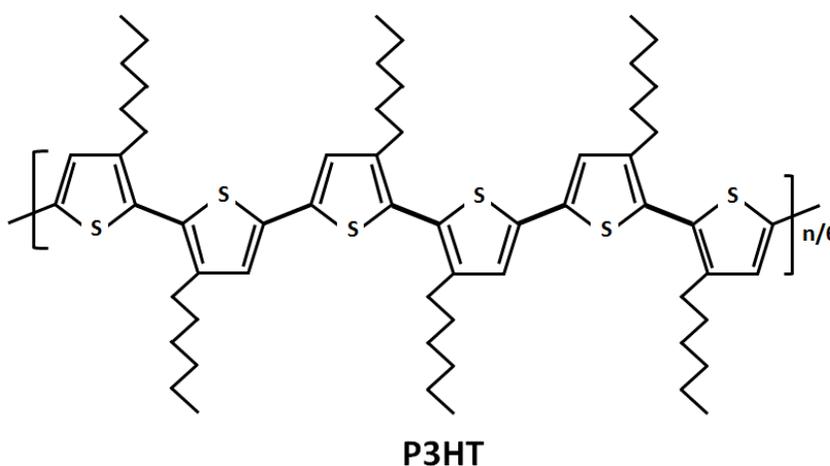


Figura. 11 Representación esquemática del P3HT regioregular [21].

La formación lamelar hace posible que el electrón esté disponible para ser deslocalizado hacia las moléculas perpendiculares del P3HT, que ocasiona una alta movilidad anisotrópica mucho mejor en unas direcciones que en otras.

Para el P3HT se ha calculado un valor de su banda prohibida en un rango de 1.9 eV a 2.0 eV logrando que el polímero capte las longitudes de onda correspondientes a esos valores del espectro solar. Por otra parte, mediante las técnicas espectroscópicas

de UV-vis de absorción para películas que contienen este polímero, se han obtenido señales en 493 nm y 517 nm, así como señales débiles en 572 nm. Estas señales provienen de las transiciones que se presentan en los enlaces π - π^* debidas a altos niveles de energía de excitación en las moléculas; mientras que para los datos obtenidos de igual manera para películas mediante difracción de rayos X presenta una señal prominente en los 5.4° que corresponden al plano (100), para películas muy delgadas, el ángulo del haz incidente es muy bajo, esto significa que los rayos X no penetran tan profundamente en el sustrato subyacente [18,19].

2.4 Métodos de caracterización de materiales

2.4.1 Composición química

2.4.1.1 Energía Dispersiva de rayos X (EDX)

Mediante un haz de electrones de rayos X de alta energía que se obtiene a partir de un ánodo de magnesio o aluminio, se expulsan electrones de los orbitales atómicos en la muestra. Las vacantes resultantes se llenan por los electrones de orbitales externos; la energía de electrones perdidos durante estas transiciones se emite como rayos X que son característicos de las especies atómicas. Por lo tanto, midiendo el espectro de rayos X permite la identificación de la composición química elemental de la muestra.

La técnica es típicamente sensible a niveles aproximadamente de 0,5 a 1 por ciento atómico del material analizado. De manera similar a los electrones de

retrodispersión, los rayos X detectados normalmente se derivan del volumen de interacción sub-superficial grande que puede medir del orden de un micrómetro de tamaño. Esto limita con frecuencia la resolución espacial de EDX en el SEM (por sus siglas en inglés). La cuantificación es fácilmente posible, aunque los enfoques deben ser elegidos para tener en cuenta efectos de número atómico en la emisión y la absorción de rayos X y fluorescencia de rayos X por la muestra. Mientras que los elementos más ligeros se pueden detectar, por ejemplo, de boro o carbono hacia arriba, la sensibilidad a ellos es baja, lo que hace difícil su cuantificación [22,23].

2.4.1.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Partiendo de que una superficie es la capa límite entre un sólido y el vacío, un gas o un líquido. En forma general, se piensa que la superficie es un parte del sólido cuya composición promedio difiere del resto. Siendo así que la superficie no sólo comprende la capa superior de átomos o moléculas de un sólido sino también la capa de transición con una composición no uniforme y que varía continuamente desde la capa más externa hasta alcanzar el volumen del sólido.

Por lo consiguiente, el espesor de una superficie puede estar constituido por sólo algunas o varias decenas de capas atómicas, desde un punto práctico y operacional se pueden tomar muestras de esta superficie mediante técnicas específicas de medición.

Los métodos espectroscópicos para superficies proporcionan información química tanto cualitativa como cuantitativa sobre la composición de la capa superficial

de un sólido que mide hasta una cierta profundidad de nanómetros, logrando identificar todos los elementos de la tabla periódica, excepto el hidrógeno y el helio [24].

En la figura 12 se muestra de manera general la medición espectroscópica de una superficie. Esta se irradia con un haz primario de fotones, electrones, iones o moléculas neutras. El impacto de este haz contra la superficie da como resultado un haz secundario que se emite desde la superficie en estudio, que también está formado de las partículas antes mencionadas, y el espectrómetro detecta el haz secundario para su análisis [24].

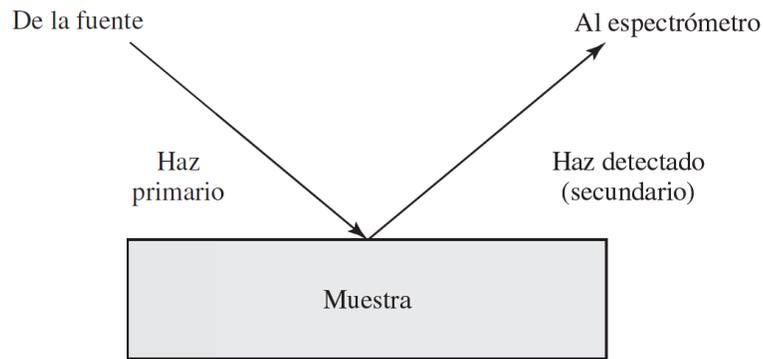


Figura. 12 Esquema general de la espectroscopía para superficies. Los haces pueden ser fotones, electrones, iones o moléculas [24].

Un problema que se presenta con frecuencia en el análisis de superficies es la contaminación de las mismas por adsorción de los componentes de la atmósfera, como: oxígeno, agua o dióxido de carbono. Incluso en el vacío se produce contaminación en un tiempo relativamente corto.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) proporciona información tanto de la composición química, la estructura así como el estado de oxidación de los compuestos del material que se está estudiando.

Para poder comprender el proceso físico y poder realizar un análisis correcto con la técnica que se está describiendo, en la figura 13 se representa en forma esquemática el proceso físico de la técnica de XPS. Las tres líneas más bajas designadas por E_b , E'_b y E''_b representan las energías de los electrones de las capas internas K y L de un átomo. Mientras que las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de la capa más externa o de valencia.

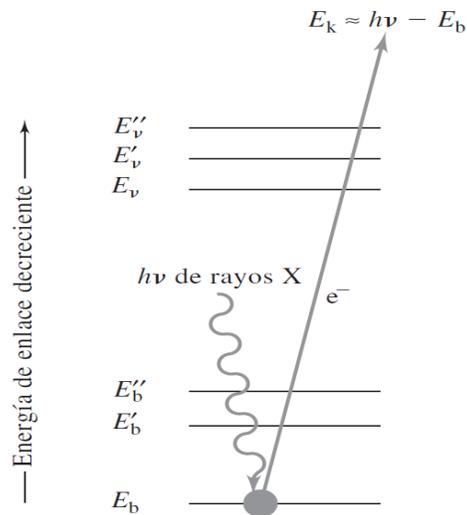


Figura. 13 Esquema del proceso XPS. El haz incidente está constituido por rayos X mono energéticos. El haz emitido se compone de electrones [24].

Se puede observar en la figura que uno de los fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón e^- de un orbital K de energía E_b , representando el proceso de la siguiente manera.



Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ion y A^{+*} es un ion electrónicamente excitado con una carga positiva mayor que la de A. La energía cinética del electrón emitido E_k se mide con un espectrómetro de electrones, para llegar a obtener la energía de enlace del electrón, E_b , se puede calcular mediante la ecuación 5.

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (5)$$

Siendo w la función de trabajo del espectrómetro, un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se mide [24].

La energía que se mide del enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa, esta puede ser considerada como la diferencia entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón ha dejado al átomo. Existe una variedad de posibles estados finales de los iones a partir de cada tipo de átomo debido a su energía cinética; por otra parte, hay una probabilidad distinta o sección transversal de un átomo que se muestra en la figura 14. El nivel de Fermi corresponde a la energía de enlace cero, y la profundidad por debajo de ese nivel indica la energía relativa del ion que queda después de la emisión de electrones, las longitudes de las líneas indican las probabilidades relativas de los diversos procesos de ionización. Los niveles p, d y f

presentan un desdoblamiento de ionización, principalmente por las vacantes $p_{1/2}$, $p_{3/2}$, $d_{3/2}$, $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ y $f_{7/2}$ [25].

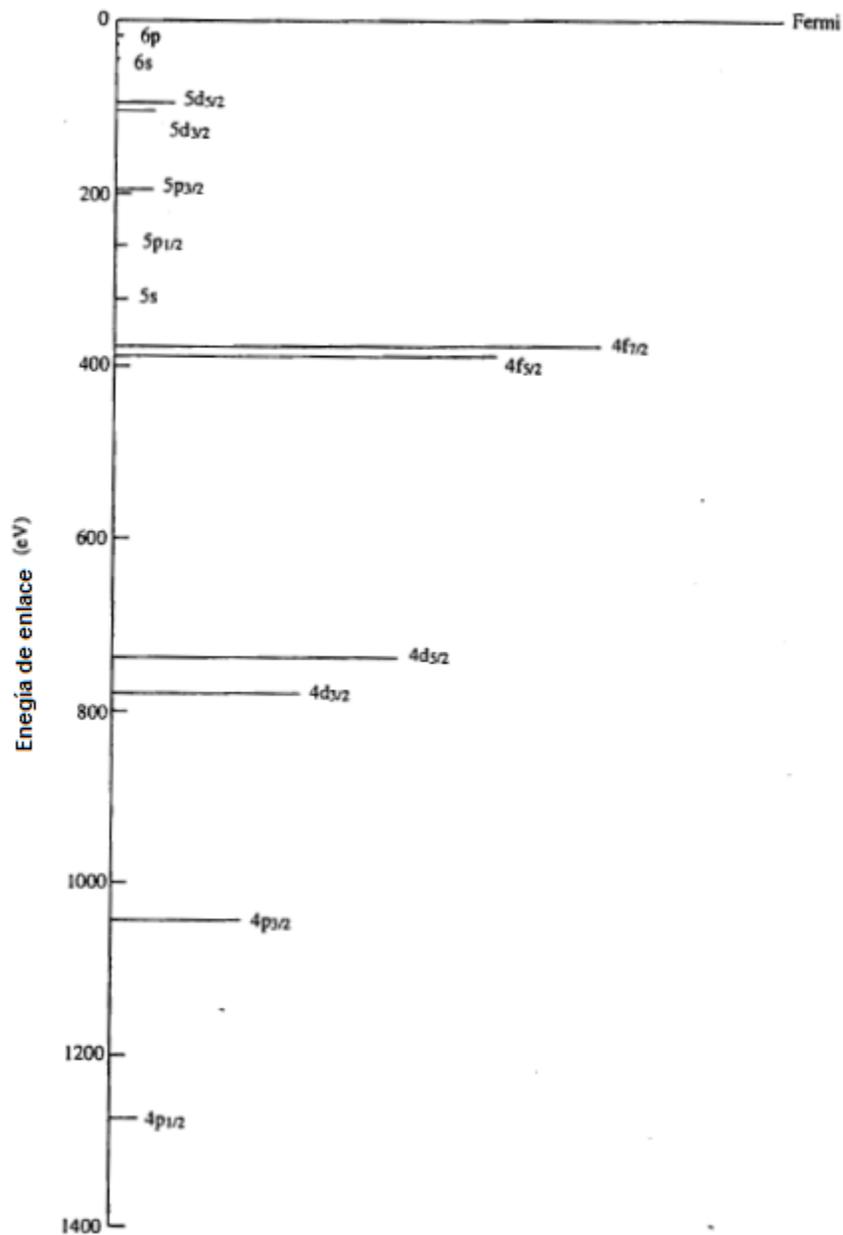


Figura. 14 Esquema de la energía de enlace para distintos niveles energéticos [25].

2.4.2 Propiedades ópticas

2.4.2.1 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis)

Una porción de la radiación puede ser absorbida. Al momento que se hace incidir una radiación de forma constante a través de un material transparente como un prisma. Si esto ocurre, la radiación residual proyectará un espectro llamado de absorción como resultado de la energía de absorción de los átomos o moléculas, ocasionando que pasen de un estado de baja energía a un estado de alta energía denominándolos transiciones de estado como se muestra en la figura 15 [26]; para la región de la luz visible estas ocurren en el rango de las siguientes longitudes de onda con valores entre 390 nm a 750 nm del espectro electromagnético.

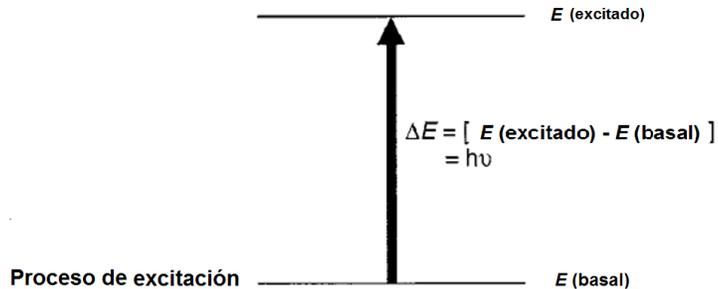


Figura. 15 Proceso de excitación [26].

Una molécula, puede absorber o transmitir una determinada longitud de onda del espectro; teniendo un gran número de moléculas en una muestra, pueden absorber o transmitir una mayor cantidad de luz, el incrementando la absorción de esta longitud de

onda que está relacionada con la concentración de la muestra se establece en la ley de Beer mostrada en forma esquemática en la figura 16 [24].

Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer establecida en la ecuación 6:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon bc \quad (6)$$

Donde el logaritmo de $\left(\frac{P_0}{P}\right)$ se puede definir como la capacidad de absorción (A) de la muestra; donde P_0 es la intensidad de la luz incidente en la muestra, P es la intensidad de la luz que sale de la celda donde está contenida la muestra, ϵ es la absorción molar o coeficiente de absorción molar, que es una propiedad de la molécula al someterse a una transición electrónica y no es un parámetro de la función que intervenga en la preparación de la muestra a estudiar, b es la longitud de la celda donde se contiene la muestra y c es la concentración del soluto de la muestra [24,26].

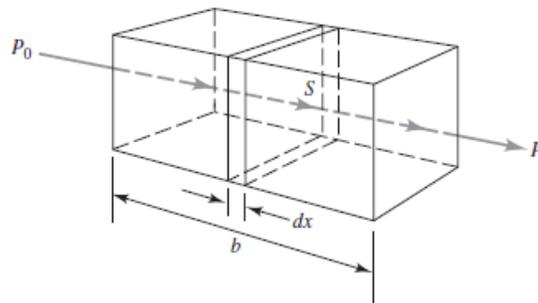


Figura. 16 La radiación de la potencia radiante inicial P_0 es atenuada y se transforma en energía transmitida P mediante una solución que contiene c moles por litro de solución absorbente con una longitud de trayectoria de b centímetros [24].

2.4.2.2 Fotoluminiscencia

La fluorescencia y la fosforescencia se parecen en que la excitación se consigue mediante la absorción de fotones, provocando un fenómeno de emisión de luz cuantizada por una molécula o un material después de la excitación inicial en el proceso de absorción de luz. Como consecuencia, se alude a menudo a los dos fenómenos con el término más general de fotoluminiscencia.

Las transiciones energéticas electrónicas que causan la fluorescencia no cambian el espín del electrón. Por esta razón, los estados excitados en los que hay fluorescencia presentan vida corta ($<10^{-5}$ s). En cambio, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón y los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos, con frecuencia del orden de segundos o hasta minutos.

Las transiciones electrónicas antes mencionadas son desde un orbital ocupado hacia un orbital desocupado y ocurren con un incremento de energía, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) por sus siglas en inglés respectivamente. En la mayoría de los casos, la fotoluminiscencia, tanto si es de fluorescencia como de fosforescencia, se presenta a longitudes de onda más largas que las de la radiación que se utiliza para la excitación [24,27].

La intensidad de la fotoluminiscencia facilita la determinación cuantitativa de un conjunto de especies inorgánicas y orgánicas importantes cuando están presentes en cantidades de trazas. Otro aspecto importante es su inherente sensibilidad, con límites de detección que son casi siempre de uno a tres órdenes de magnitud inferiores a los encontrados en la espectroscopía por absorción, al igual que los amplios intervalos de

linealidad, que también son a menudo significativamente mayores que los métodos de absorción [24,27]

2.4.3 Propiedades estructurales

2.4.3.1 Rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda corta que se producen cuando se desaceleran los electrones de alta energía. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre aproximadamente 10^{-5} Å a 100 Å; pero la espectroscopia de rayos X ordinaria se limita a la región de casi 0.1 Å a 25 Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

En un tubo de rayos X, los electrones que se producen en un cátodo caliente son acelerados hacia un ánodo metálico (blanco) mediante una alta diferencia de potencial de 100 kV. Cuando los electrones chocan con el ánodo, una parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X; y en ciertas condiciones sólo se obtiene un espectro continuo como lo muestra la figura 17.

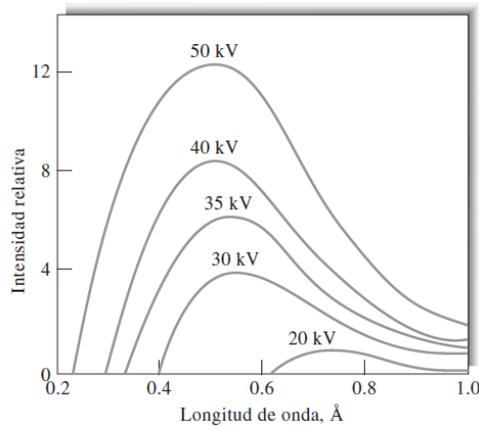


Figura. 17 Espectro continuo de rayos X a distintos potenciales de energía [24].

El espectro continuo de rayos X se caracteriza por un límite de longitud de onda corta muy bien definido (λ_0), que depende del voltaje de aceleración V pero es independiente del material que constituye el blanco.

La radiación continua proveniente de una fuente de haz de electrones es el resultado de las colisiones entre los electrones que conforman el haz y los átomos del material blanco. En cada choque, el electrón se desacelera y se produce un fotón de energía de rayos X. La energía del fotón es igual a la diferencia de las energías cinéticas del electrón antes y después del choque. La máxima energía generada del fotón corresponde a la desaceleración instantánea del electrón hasta una energía cinética nula en un único choque; es por lo consiguiente poder escribir:

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = Ve \tag{7}$$

Donde Ve es el producto del voltaje de aceleración y la carga del electrón, que es la energía cinética de todos los electrones del haz; h es la constante de Planck; c es la velocidad de la luz. El parámetro ν_0 es la frecuencia máxima de la radiación que se puede producir a un potencial V y λ_0 es el límite inferior de la longitud de onda de la radiación.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir su difusión.

Cuando los rayos x son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancia entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado [24].

2.4.3.2 Difracción de rayos X

Haciendo referencia a la ley de Bragg, cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundido por la capa de átomos de la superficie, este comportamiento se repite conforme va penetrando en el material mostrado en la figura 18. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

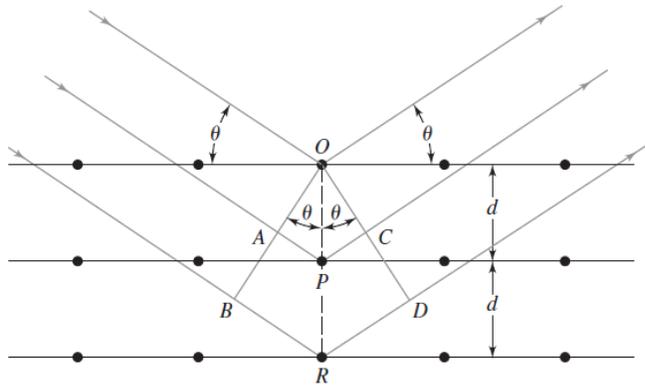


Figura. 18 Diagrama de la difracción de rayos X [24].

Partiendo de la ecuación 8

$$AP=PC=d \text{ Sen}\theta \quad (8)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$n\lambda=2\text{Sen}\theta \quad (9)$$

La ecuación 8 es la ecuación de Bragg y es fundamental. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\text{Sen}\theta=\frac{n\lambda}{2d} \quad (10)$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas.

2.4.4 Propiedades morfológicas

2.4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El fundamento de la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se basa en la emisión de electrones por un cátodo de tungsteno que pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz se enfoca por una serie de lentes electromagnéticas con un rango de aproximadamente 50,000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual.

El haz electrónico es desplazado sobre la superficie de la muestra a modo de un pincel que realiza un barrido en la muestra. Esta movilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen una serie de señales debido a la interacción de los electrones con la muestra. Estas señales se clasifican en dos tipos: interacciones elásticas e interacciones inelásticas.

Las interacciones elásticas producen una dispersión de los electrones incidentes debido a la interacción del campo eléctrico de los núcleos en los átomos de la muestra o con electrones con energías similares, que ocasionan el cambio de dirección en forma de reflejo sin alterar significativamente su energía cinética, se nombra a estos como electrones reflejados (BSE) utilizando su contribución para la obtención de la imagen de la muestra, mientras que las interacciones inelásticas se producen cuando los electrones del haz incidente interactúan con el campo eléctrico de los electrones de la muestra, como resultado se da una transferencia de energía y expulsión de estos

electrones denominados electrones secundarios (SE). De igual manera contribuyendo a la creación de la imagen así como su análisis; cuando esta vacancia es ocupada por un electrón de un orbital de mayor energía, se produce una señal de rayos X característica de la transición de energía, como se muestra en las figura 19 [23,28,29] .

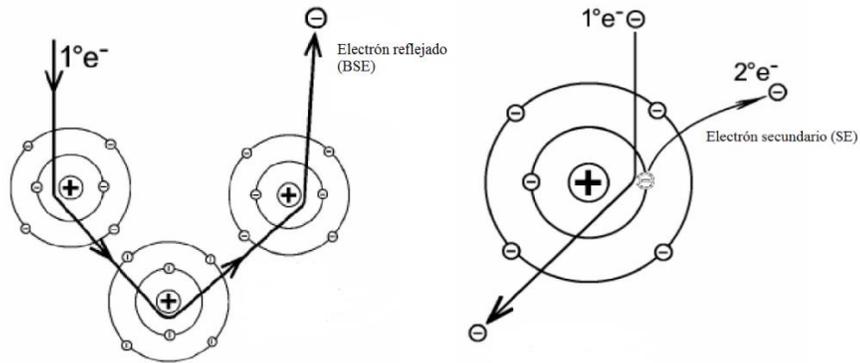


Figura. 19 Electrón reflejado (BSE) y electrón secundario (SE) debido a los electrones del haz primario [22].

Los electrones secundarios y reflejados que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un scintillador o detector de estado sólido, donde cada electrón dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de electrones secundarios.

Existen señales que se producen por la interacción entre el haz electrónico y la muestra que son, en definitiva, las que darán lugar a la formación de la imagen. Estas

señales pueden ser debidas a: electrones secundarios (SE), electrones reflejados (BSE), ondas electromagnéticas, rayos X característicos, fotones y electrones Auger, como se muestra en la figura 20 [23,28-30].

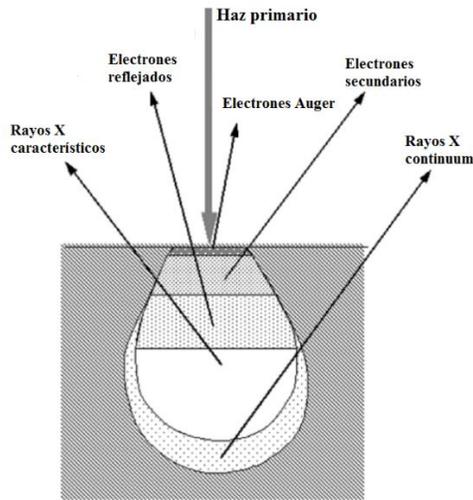


Figura. 20 Distintos tipos de señales debido a la interacción del haz primario con la muestra [29].

Existe una correspondencia entre el volumen de la emisión y el número atómico promedio (Z) de la muestra. A menor Z y mayor energía del haz, más penetran los electrones primarios del haz incidente y viceversa. Teniendo en cuenta esto, junto con los resultados que indican que la profundidad desde donde pueden ser emitidas estas señales es menor a 50 nm para los electrones secundarios, de 100 nm a 1 μm para los reflejados y de 500 nm a 5 μm para las radiaciones X, es lógico pensar en la necesidad de recubrir la superficie a examinar con un elemento metálico de Z elevado, que sea

buen conductor, pueda emitir gran número de electrones y que, además, sea inoxidable, ya que los elementos biológicos (C, N, H, O, P, S, etc.) tienen un Z bajo y no resultan buenos conductores.

Dada la existencia de diversos materiales, y la necesidad de realizar análisis mucho más precisos y profundos, se desarrolló una técnica haciendo uso de los principios antes mencionados, que permite profundizar aún más en estos análisis, dando como resultado el desarrollo de la microscopía electrónica de transmisión.

2.4.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía de electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es una herramienta invaluable para la caracterización de nanoestructuras, que suministra un rango de distintos modos de imágenes con la habilidad de proporcionar información de la composición elemental y estructura electrónica de las muestras analizadas.

Los electrones tienen un tipo de radiación de ionización, esta radiación puede ser captada debido al rompimiento de un enlace de los electrones de los orbitales internos de las partículas del espécimen que se está analizando. Como se mencionó en el apartado anterior, al crear un haz de electrones que hace incidir en el espécimen se obtienen una variedad de señales como se muestra en la figura 21.

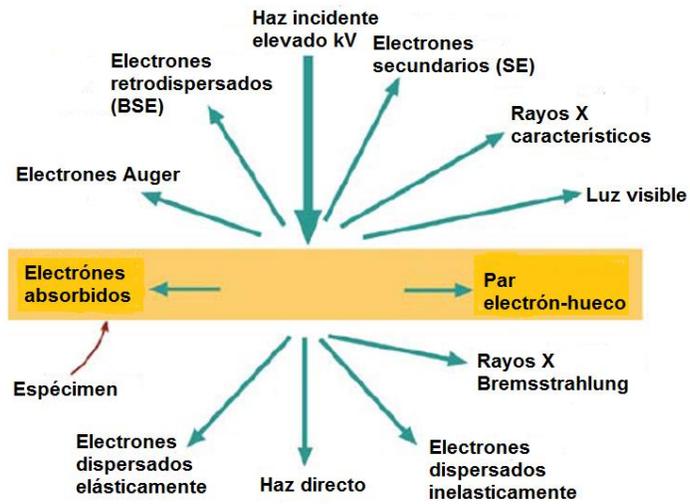


Figura. 21 Diversas señales emitidas del haz incidente en la muestra mediante microscopia electrónica de transmisión [22].

Al surgir el haz de electrones, se condensa en un haz paralelo a la muestra mediante lentes condensadores. La muestra debe contener un grosor aproximado de 0.5 μm o menos, que permita transmitir los electrones del haz incidente, estos cuentan con una elevada energía proporcionada por los altos voltajes de trabajo, que permite penetrar la muestra, posteriormente son colectados y concentrados en un lente objetivo; posteriormente se realiza una magnificación de la imagen. Existen dos tipos de fuentes principales utilizadas para obtener el haz de electrones, las cuales son: filamento y emisión de campo.

En este tipo de microscopio los electrones son acelerados a altos voltajes (100-1000 kV) alcanzando una velocidad cercana a la de la luz; considerados como partículas relativas. La asociación de la longitud de onda es de cinco órdenes de

magnitud menor que la longitud de onda de la luz (0.04-0.008 Å), los lentes magnéticos limitan el ángulo de convergencia del haz de electrones a 0.5° que disminuye la resolución en el orden de los amstrongs, esta resolución permite realizar la imagen y la determinación de la estructura a niveles atómicos [30,31].

2.5 Celdas solares

2.5.1 Definición de celda solar

En el siglo XVII Edmond Becquerel descubre el efecto fotovoltaico al observar un pequeño voltaje y una corriente a través de dos alambres recubiertos de platino sumergidos en una solución ácida; más tarde Chapin, Fuller y Pearson aplican este principio para obtener un voltaje a partir de materiales semiconductores y obtienen la primera celda solar de silicio.

Las celdas solares de silicio cristalino y policristalino han alcanzado una eficiencia de conversión de 24.7 % y 20.3 % respectivamente; el silicio cristalino al poseer un valor de 1.1 eV en su banda prohibida, los valores ideales de la banda prohibida están entre 1.1 eV y 1.7 eV para poder obtener una buena eficiencia de conversión fotovoltaica; sin embargo el silicio posee una desventaja de ser un semiconductor indirecto; como resultado es sólo un material que absorbe débilmente. Para que una capa de silicio pueda absorber el 90 % de la luz, se necesita al menos una película de 100 µm de espesor [10,18].

2.5.2 Principios generales de operación de las celdas fotovoltaicas

Los principios generales de operación para los dispositivos fotovoltaicos son: 1) absorción de fotones, 2) creación de portadores de carga (excitones) , 3) separación portadores de carga y 4) la transportación de estos portadores de carga hasta los electrodos para colectarlos, a continuación se explica cada una de las etapas.

La absorción de fotones se da al momento que la luz solar incide a través del material tipo n también denominado material ventana; como los fotones que componen al espectro solar tienen distintas longitudes de onda, estos penetran a distintas profundidades del material generando excitones.

La creación y separación portadores de carga se promueve a través de la creación de un excitón también conocido como par hueco-electrón por la acción de los fotones que inciden en el material; existe la probabilidad de la recombinación del excitón antes de ser recolectados debido a impurezas y defectos del material.

Finalmente los electrones y los huecos se colectan en el cátodo y el ánodo respectivamente.

Al tener una pérdida de energía mínima en cada una de estas etapas, se establece que existe una pérdida que impacta en la generación de un potencial eléctrico neto, lo que representa la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.

Las celdas solares basadas en silicio típicamente alcanzan una eficiencia de conversión de energía del 15 %, mientras que las celdas de película delgada han alcanzado una eficiencia del 12 %. Los métodos de obtención de los dispositivos antes

mencionados requieren altas temperaturas de depósito y son costosos. Los materiales orgánicos generalmente son de bajo costo, fáciles de procesar por la funcionalidad que presentan al poder situar en los extremos de sus cadenas materiales mediante diseño molecular o síntesis química, mientras que en los semiconductores inorgánicos pueden ser manufacturados y procesados mediante depósito por baño químico, síntesis hidrotermal, micro emulsiones y coloides por mencionar algunos, que permiten regular el tamaño de partícula obteniendo mejores características para su procesamiento con los polímeros semiconductores [2,18-20].

2.5.3 Celdas solares híbridas

Las celdas híbridas a base de polímeros conjugados combinados con semiconductores inorgánicos como son: CdSe, TiO₂, ZnO y CdS por mencionar algunos, han atraído gran interés como un tipo alternativo de celdas solares, por su desarrollo a bajo costo, revestimiento de superficies amplias y tener un alto grado de flexibilidad [19].

Debido a las características de los polímeros que presentan la propiedad de conducir electricidad, tienen altos coeficientes de absorción mayores a 10⁷/m, los polímeros conjugados como el poli(p-fenilenvinileno) (PPV), sus derivados como son el poli[2-metoxi-5-(20-etilhexiloxi)-p-fenilenvinileno] (MEH-PPV), el poli[2-metoxi-5-(30,70-dimetiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MDMO-PPV) además de el poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT) que los hacen candidatos para ser usados en combinación con materiales inorgánicos semiconductores tipo *n* para obtener celdas con eficiencias

mucho mejores que las celdas tradicionales; en contraste con los semiconductores inorgánicos, la foto-excitación en los semiconductores orgánicos generalmente se da como resultado de un fuerte enlace en el par hueco-electrón llamado también excitón.

En los polímeros semiconductores que contengan altos valores energéticos para HOMO y LUMO actúan como donadores de electrones, mientras que los que presenten valores inferiores energéticos en HOMO y LUMO funcionan como aceptores de electrones como se muestra en la figura 22 [32], el tiempo de vida de los excitones generados y su difusión está limitada por el decaimiento radiactivo y no radiactivo, por lo tanto solamente los generados muy cerca de la interfaz *p-n* podrán ser colectados para generar un potencial eléctrico [5, 20, 32].

El proceso de generación de excitones en una celda solar híbrida se plantea en el siguiente apartado de una manera más detallada.

2.5.4 Principios generales de operación de las celdas fotovoltaicas híbridas

Los niveles de energía para un polímero en general se muestran en la figura 21; la capa fotoactiva contiene el material que colectará la luz, que actúa como absorbedor de fotones. Los fotones con una energía mayor a la de la banda prohibida (E_g) son colectados por la capa activa para crear un excitón neutro por la promoción de un electrón desde el HOMO hacia el LUMO en la capa colectora del polímero.

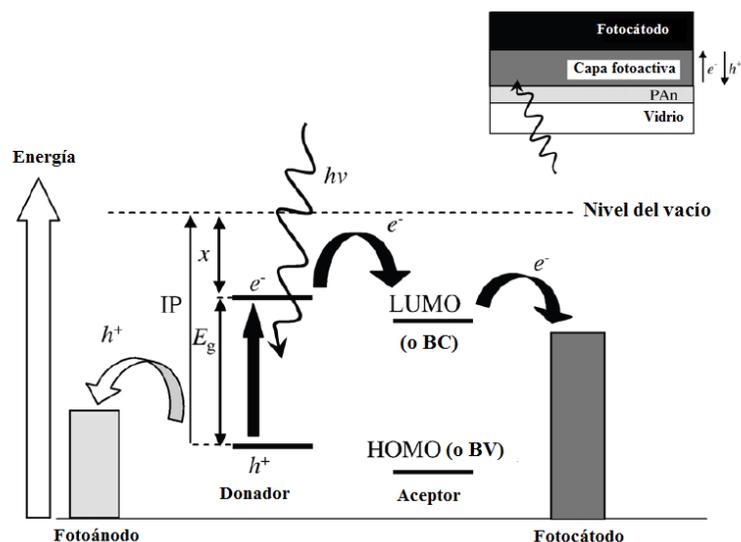


Figura. 22 Esquema del funcionamiento de una celda fotovoltaica orgánica [32].

En el P3HT, para evitar que el excitón generado se recombine, es necesaria una longitud no mayor a 10 nm denominada longitud de difusión del excitón. Después de la separación de los portadores de carga, se genera un campo eléctrico interno ocasionado por la diferencia en sus niveles de Fermi. En la mayoría de los polímeros semiconductores, los excitones tienen una energía de enlace de una fracción de 1 eV (abajo) y es necesario incorporar materiales con una adecuada compensación en los niveles de energía dentro de la capa fotoactiva para poder dissociar estos estados excitados.

El proceso de fotogeneración y transportación de cargas en las celdas orgánicas fotovoltaicas contiene cuatro etapas generales, la eficiencia en cada una determina la eficiencia de conversión de energía (EQE), la cual se establece mediante la siguiente ecuación.

$$EQE = \eta_A \eta_{diff} \eta_{diss} \eta_{tr} \eta_{cc} \quad (11)$$

El parámetro η_A está definido por el rendimiento de absorción de fotones, el cual se relaciona con el coeficiente de absorción del material y el grosor de la película. Para η_{diff} se le asignan los valores para el rendimiento de la difusión de los excitones, este valor representa la difusión del excitón a través del polímero antes de sufrir una recombinación figura 23a; el valor que se obtiene para η_{diss} se relaciona con la probabilidad de la disociación del excitón debida al campo eléctrico interno en la heterounión de los materiales figura 23b; los valores relacionados con η_{tr} indican el rendimiento para la transportación de los portadores de carga figura 23c y finalmente el rendimiento que se obtiene para coleccionar los electrones y huecos en la celda, está vinculado con el tipo de material de los electrodos, este valor se establece para η_{cc} figura 23d [20, 33-35] .

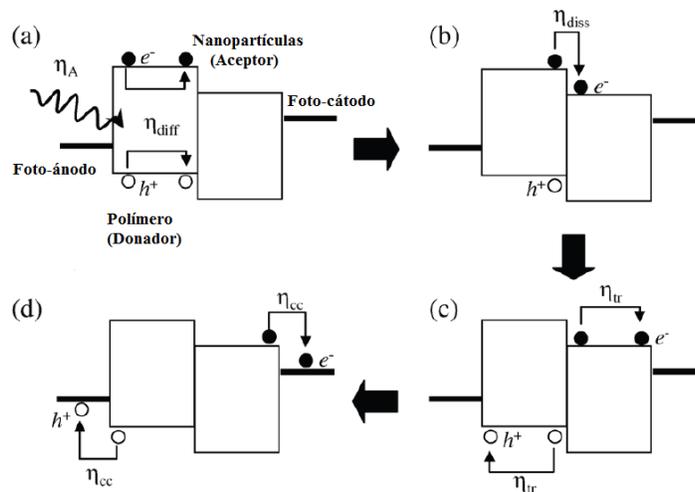


Figura. 23 Principal proceso consecutivo para generar una fotocorriente en una celda orgánica con nanopartículas [32].

2.5.5 Caracterización de las celdas solares

El funcionamiento de una celda solar se puede representar mediante la curva que comúnmente se le denomina curva I-V. El voltaje a través de la celda es controlado mediante la aplicación de una carga aplicada con base a la corriente que se mide. Estas mediciones se perfilan en la oscuridad y bajo iluminación con una fuente de luz estándar, que es usualmente 1.5 AM de intensidad de luz global, integrada a densidad de poder que equivale $1000 \frac{W}{m^2}$. El término 1.5 AM de intensidad de luz global se refiere a la distribución de la radiación solar en la superficie de la tierra, con un ángulo del zenit de 48.19° [17,32].

Una curva ideal para los dispositivos fotovoltaicos se muestra en la figura 24; y se obtiene mediante la ecuación 12 [10,32]. Los parámetros claves que se determinan en base a la curva I-V son V_{oc} voltaje a circuito abierto, I_{sc} densidad de corriente en

corto circuito y P_{max} la potencia máxima de salida y con estos parámetros se puede obtener la eficiencia n , el factor de llenado FF así como el factor de eficiencia de conversión de energía PCE [31]. A continuación se abordan como se obtienen los demás parámetros para realizar la caracterización de una celda fotovoltaica.

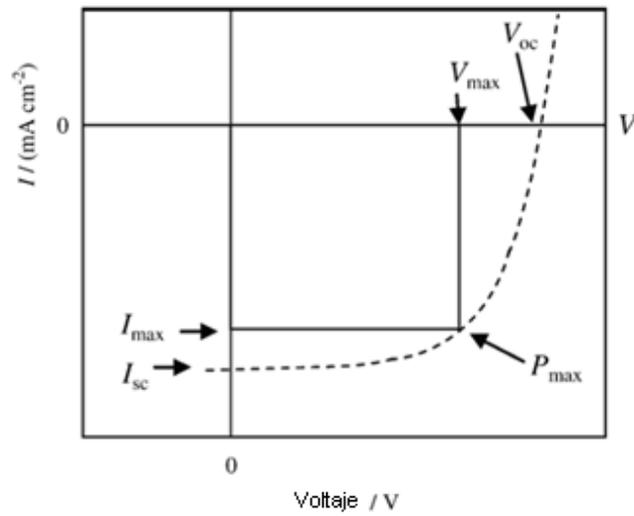


Figura. 24 Representación de una curva ideal I-V [31].

$$I = -I_{ph} + I_0 \left[\exp \frac{eV}{nkT} \right] - 1 \quad (12)$$

Voltaje a circuito abierto (V_{oc}), se define como el voltaje que contiene una densidad de corriente igual a cero, se establece mediante la siguiente ecuación 13 [17].

$$V_{oc} = \left(\frac{kT}{q} \right) \ln \left(\frac{I_L}{I_0} \right) \quad (13)$$

Corriente de corto circuito (I_{sc}), es la máxima intensidad de la corriente fotogenerada (I_{ph}) ecuación 14, en base a la radiación que recibe el dispositivo (I), entonces la corriente de corto circuito está dada por la ecuación 14, donde K es una constante que depende del tipo de dispositivo [10]:

$$I_{sc} = -I_{ph} = -KI \quad (14)$$

La potencia (P) de la celda está dada por la ecuación 15 [13]:

$$P = IV \quad (15)$$

La potencia máxima ($P_{m\acute{a}x}$) se puede obtener mediante el producto de los valores obtenidos de $V_{m\acute{a}x}$ e $I_{m\acute{a}x}$ correlacionándolos en la ecuación 15.

Al realizar la comparación de la potencia máxima entregada por el dispositivo contra la potencia máxima teórica se obtiene el factor de llenado (FF). Este factor cuanto más próximo está a 1 el dispositivo es más eficiente en su operación, la curva I-V se aproxima más al rectángulo de máxima potencia teórica y por lo tanto la celda es de mayor calidad, esta relación se planea en la siguiente ecuación 16 [17].

$$FF = \frac{V_{m\acute{a}x} \cdot I_{m\acute{a}x}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (16)$$

La eficiencia (η) del dispositivo fotovoltaico está dada por el cociente entre la potencia máxima generada y la potencia luminosa recibida [18], esta eficiencia es útil para calcular la eficiencia de conversión de potencia que se calcula en la ecuación 11 que se relaciona con el termino η_A .

$$n = \frac{P_{m\acute{a}x}}{I} \times 100 \quad (17)$$

La eficiencia cuántica externa se establece en la ecuación 17 que se plantea en el apartado 3.5.4.

2.6 Métodos de depósito

Existen diversos métodos de depósito de materiales como ejemplo: depósito por baño químico, deposición química por vapor (CVD), pulverización catódica (sputtering), sol-gel, sping-coating y drop-casting por mencionar algunos; a continuación se abordan los dos últimos métodos mencionados.

2.6.1 Depósito por medio de sping-coating

El método de depósito mediante sping-coating es un proceso estándar para aplicar películas delgadas uniformes como recubrimiento en sustratos. Dos de las principales aplicaciones de este método son la foto-resistencia usada en la fabricación de circuitos integrados y las intercapas de polímeros dieléctricos como son las poliamidas usadas en la fabricación de películas multicapas para circuitos delgados. En la fabricación de los dispositivos semiconductores, es parte importante en su proceso de fabricación [36].

El primer paso para el sping-coating consiste en colocar el sustrato en un dispositivo rotatorio, el cual sujeta mediante vacío al sustrato; el recubrimiento es depositado en el centro del sustrato, y se hace girar causando que la solución usada sea

distribuida eventualmente mediante la fuerza centrífuga; se debe de usar un exceso del volumen de la solución para asegurar una buena cobertura del sustrato.

Típicamente el grosor de la película se plantea mediante una función hiperbólica de la velocidad de giro, donde se considera la obtención de la película en dos etapas, en la primera se toma en cuenta la fuerza radial para la pérdida del material y la concentración de la solución, en la segunda etapa se considera la tasa de evaporación del solvente, al tomar en cuenta los parámetros de la primera etapa se establece la ecuación , debido a que son necesarios cálculos matemáticos avanzados en donde se considera la tasa de evaporación del solvente en función del tiempo y la temperatura no se muestra la ecuación para tal caso.

$$h \propto c_o(1 - c_o)^{-\frac{1}{3}}\omega^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

Donde h es el espesor de la película, ρ es la densidad del líquido, ω es la velocidad del giro, μ_0 es la viscosidad inicial de la solución y C_0 es la concentración de la solución. El resultado del grosor de la película está en función de la viscosidad y la velocidad de giro así como su aceleración. Una película delgada se obtiene a altas revoluciones, mientras que una película gruesa se puede obtener al incrementar la viscosidad de la solución o reduciendo la velocidad de giro, o en algunos casos ambos [35,36].

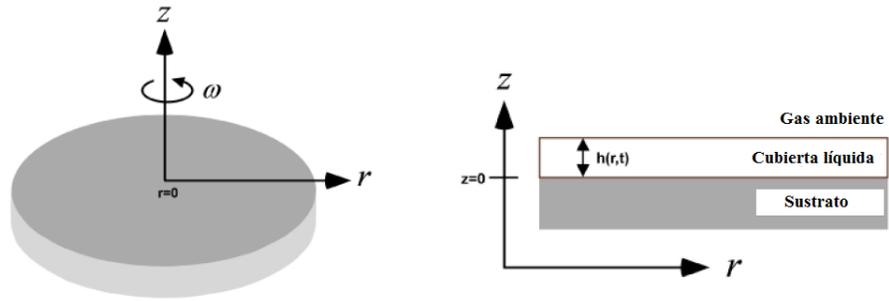


Figura. 25 Esquema de los parámetros para depósito de materiales mediante sping-coating [35].

2.6.2 Depósito por medio de drop-casting

Es una técnica de depósito con un grado de complejidad relativamente sencillo, debido a que un factor ponderante para este método es que la pérdida del material depositado es nula en comparación con sping-coating, de la misma forma que otros métodos presenta desventajas propias, como por ejemplo: limitación en las áreas de depósito, un control estricto para obtener un determinado espesor y muy poca uniformidad.

El volumen (v) necesario para ser depositado en un sustrato, se calcula acuerdo con la fórmula:

$$V = \frac{A_w L}{A_m N_A C} \quad (19)$$

Donde A_w es el área de propagación, A_m es el área de la densidad de moléculas por monocapa, C es la concentración de la solución, N_A número de Avogadro, L número de capas en la película (1,2,3,5,7 ó 9); el parámetro L se utiliza para subrayar el

número de capas moleculares que podrían formarse, si se obtuvo una película perfectamente ordenada [34].

Al realizar el depósito de la sustancia existe un desequilibrio de la distribución de la masa contenida debido a la fluctuación del solvente por la temperatura en la etapa de secado. Es importante obtener un factor de ordenamiento elevado que permita una compactación adecuada de la monocapa así como un buen factor de cristalización.

En el caso de sustancias que contienen nanopartículas suspendidas en la solución, existen dos factores que pueden influir en el comportamiento del método, el primero es una rápida evaporación para segregar las partículas cerca de la interface líquido-aire, y el segundo es una interacción de atracción entre las partículas que las coloca en la interface antes mencionada, donde en algunos casos puede llegar a comenzar una nucleación y crecimiento, o la segregación de partículas, como se muestra en la figura 26 [37-40].

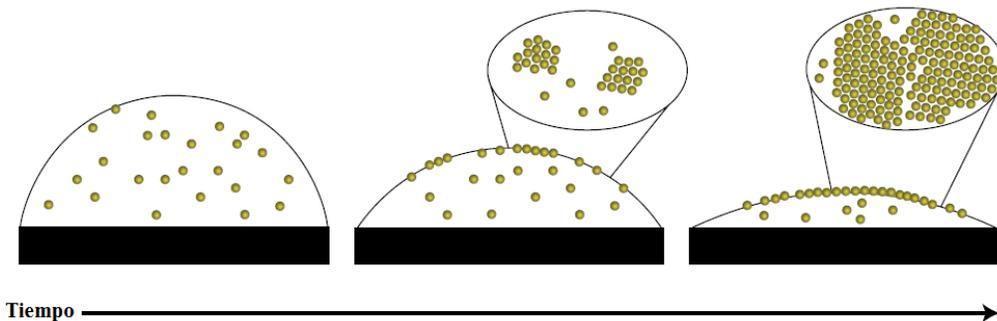


Figura. 26 Diagrama esquemático del proceso de auto-ensamblaje durante las primeras etapas de secado (no a escala), que muestra cómo los nanocristales son capturados por una interfaz líquido-aire en retroceso rápidamente [40].

Por otra parte, al considerar la presencia de defectos en la película que se obtiene después del proceso de secado, se denominan efecto de anillo de café. El siguiente análisis se expone por Pengzhan Sun *et al*, al realizar estudios con óxido de grafeno, se aborda la supresión de este tipo de defectos de la siguiente manera: cuando la tasa de evaporación es elevada comienza la formación de nanocapas en la superficie, causando un cambio de color más oscuro en las orillas con respecto al centro, estas nanocapas facilitan la fijación de líneas de contacto, ya que los ángulos de contacto decrecen gradualmente, se origina un flujo capilar inducido en el centro de la superficie reponiendo el líquido evaporado. Debido a las fuertes interacciones entre las nanocapas y la fase líquida ocasionada por la tasa de evaporación se crean dichos defectos, pero si en la solución existen partículas con coloides, estos evitan su formación actuando como un tipo de surfactante en la suspensión, como se puede observar en la figura 27 [41].

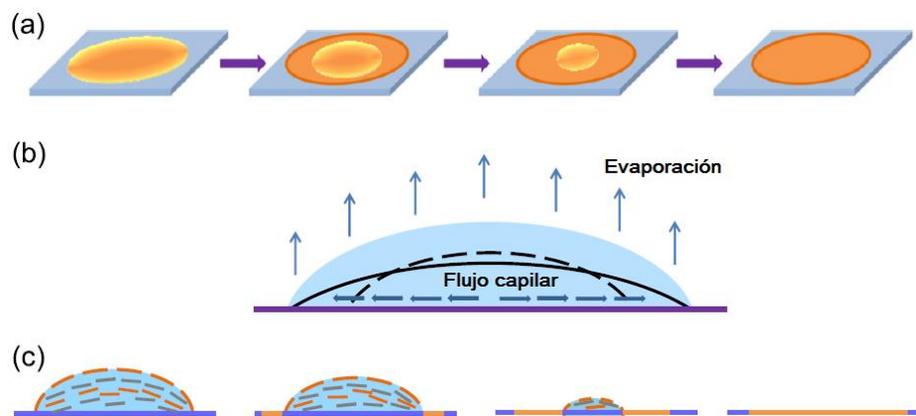


Figura. 27 Diagramas esquemáticos de: (a) el proceso de secado, (b) el proceso de evaporación y (c) la distribución de grupos heterogéneos lamelares dentro de la gota durante la evaporación [41].

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Existen diversos métodos de obtención de nanopartículas de CdS, la precipitación por baño químico, microondas, ultrasonido, in situ, agitación donde los precursores en la mayoría de estos métodos están en fase líquida, y los parámetros que se controlan son la temperatura, la potencia de las microondas, la frecuencia de vibración, la concentración de los precursores, velocidades de agitación y tiempo de reacción.

3.1.1 Síntesis de las nanopartículas de CdS/TG

Para el método de obtención de las nanopartículas de CdS/TG, se realizaron previamente dos metodologías las cuales presentaron dos inconvenientes principales:

1. La degradación de componentes de los equipos para llevar a cabo la reacción.
2. La contaminación en los equipos con elementos ajenos a los precursores de las nanopartículas, lo que permitió encontrar una prueba rápida para cambiar la metodología de síntesis.

3.1.2 Preparación de los precursores para el CdS

Para sintetizar las nanopartículas de CdS por precipitación mediante baño químico es necesario una fuente de iones cadmio en solución acuosa. La obtención del ion cadmio Cd^{+2} se logra al disolver cloruro de cadmio CdCl_2 en agua, para el ion de azufre S^{-2} de igual manera se disuelve sulfuro de sodio Na_2S en agua.

Primeramente se preparó la solución acuosa de cloruro de cadmio (CdCl_2 Marca Spectrum 95% pureza) 0.05 M con un volumen final de 100 ml en un matraz volumétrico de vidrio, posteriormente se preparó la solución acuosa de sulfuro de sodio ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Marca Fermont 100 % pureza) 0.1 M con un volumen final de 50 ml en un matraz volumétrico de vidrio.

Para el tioglicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ Marca Sigma Aldrich 97% pureza) que actúa como agente encapsulador, se preparó en solución acuosa una concentración de 0.1 M en un volumen final de 50 ml.

3.1.3 Preparación de la solución de reacción

Precursores:

- 3 ml de cloruro de cadmio (CdCl_2).
- 3 ml de tioglicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$) concentrado como agente encapsulador
- 19 ml de Isopropanol concentrado
- 0.25 ml sulfuro de sodio (Na_2S).
- Los parámetros de la reacción son temperatura ambiente, y agitación por 24 h

Procedimiento

- 1) Se mezclan el cloruro de cadmio, el tioglicerol e isopropanol en un vaso de precipitado de 100 ml, con una agitación de 3 min.
- 2) Se añade el sulfuro de sodio; con el fin de iniciar el proceso de crecimiento de las nanopartículas de sulfuro de cadmio.
- 3) Al alcanzar el tiempo de agitación establecido, el volumen final de la reacción se deposita en tubos de 15 ml para que el producto sea precipitado y lavado con isopropanol mediante centrifugación.

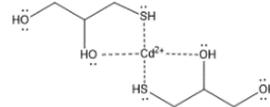
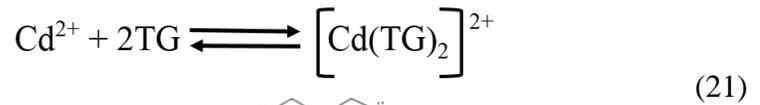
Las muestras obtenidas se guardan en medio líquido con isopropanol para su posterior análisis.

3.1.4 Mecanismo de reacción propuesto para CdS/TG

A continuación se muestra una propuesta del mecanismo de reacción para la obtención de las nanopartículas funcionalizadas con tioglicerol. El mecanismo es por etapas: incubación, nucleación, crecimiento y terminación.

3.1.4.1 Incubación

En un medio de isopropanol se añade la fuente de iones cadmio (Cd^{2+}), posteriormente se adiciona el tioglicerol (TG), se forma el ión complejo entre los iones cadmio y el tioglicerol [5].



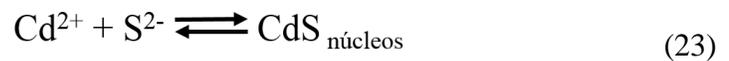
Se añade la fuente de iones azufre (S^{2-})



3.1.4.2 Nucleación

En condiciones de reacción de temperatura y tiempo, se comienza a hidrolizar el ion complejo.

Parte de los iones cadmio libres, y en presencia de iones azufre se comienzan a formar los centros de nucleación.



3.1.4.3 Crecimiento

En la etapa de crecimiento, se contemplan dos posibilidades:

- a) El crecimiento de nano CdS debido a la hidrólisis del ion complejo ocasionado por la ruptura del enlace covalente coordinado que se da con el tioglicerol (TG), liberando lenta y gradualmente el ion cadmio, reaccionando con el ion S^{2-} que se encuentra en el medio.



- b) El inicio de la formación de un arreglo núcleo-coraza, resultante de la solvatación del tioglicerol en el ion Cd^{2+} , debido al enlace covalente coordinado permite la incorporación de los iones S^{2-} , dando comienzo al crecimiento de las nanopartículas recubiertas con tioglicerol CdS-TG.



3.1.4.4 Terminación.

Inmediatamente se eliminan las fuentes de cadmio y azufre para obtener las nanopartículas como se muestra en la figura 28, para su posterior caracterización.

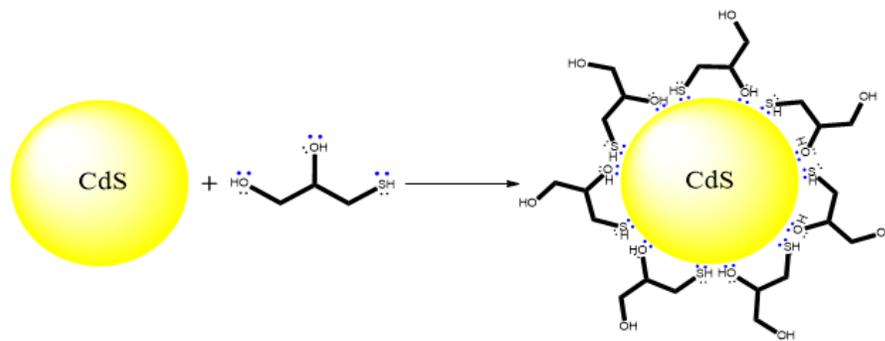


Figura. 28 Esquema de nanopartícula de CdS funcionalizada con tioglicerol.

3.2 Fabricación de la celda solar híbrida

En la fabricación de dispositivo se utilizó sustrato de vidrio de 2.5x2.5 mm con una capa de ITO (con una resistencia $12 \Omega/\text{cm}^2$).

Para la elaboración de la capa activa se tomaron 0.05 ml de nanopartículas CdS/TG suspendidas en diclorobenceno, adicionando P3HT hasta tener una concentración de 8 mg/ml.

Procedimiento:

- 1) Limpieza de sustratos con ultrasonido en agua por 5 min, posteriormente con isopropanol por otros 5 min; secando el sustrato antes de ser utilizado.
- 2) Se deposita una capa de PEDOT:PSS mediante de spin coating a 1600 rpm por 30 s.
- 3) Se introduce el sustrato en un horno a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos.

4) La capa activa está compuesta por nanopartículas de CdS/TG y P3HT que se deposita sobre el PEDOT:PSS por spin coating a 1600 rpm por 30 s.

5) Se introduce el sustrato en un horno a 80 °C durante 20 minutos.

6) Se deposita el contacto (ánodo) a 60 °C sobre una región delimitada en la capa activa que está formado por una aleación de Bi-Sn-In.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de las nanopartículas de CdS/TG

4.1.1 Caracterización óptica

Para el análisis de espectroscopía de UV-vis, se analizaron dos muestras con la misma cantidad de iones azufre; una contiene tioglicerol (CdS/TG) y la otra con ausencia de tioglicerol (CdS). En la figura 29 se muestran los espectros de absorción obtenidos para las muestras antes descritas, donde se observa que el borde de absorción para la muestra que no contiene tioglicerol (CdS) inicia en 469.6 nm dando un valor para la banda de energía prohibida equivalente a 2.64 eV, mientras que para el valor en bulto del material es alrededor de 2.42 eV según lo reportado por Vineet *et al* [13]; para la muestra que contiene tioglicerol (CdS/TG) el borde de absorción presenta un corrimiento hacia longitudes de onda de mayor energía con un valor de 387.5 nm equivalentes a 3.20 eV para la banda de energía prohibida.

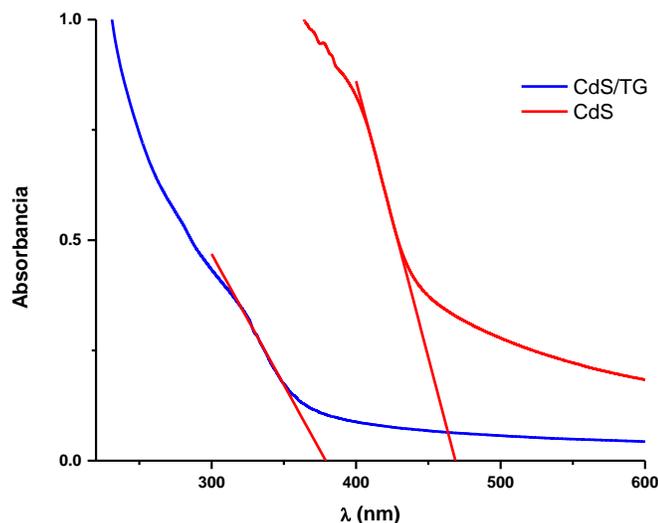


Figura. 29 Espectro de UV-vis de absorción para las muestras CdS y CdS/TG.

Para lo que corresponde a la caracterización de fotoluminiscencia. La emisión de las muestras CdS y CdS/TG se excitó con una longitud de onda de 350 nm. Se puede observar en la figura 30 que las nanopartículas de CdS, presentan un intervalo entre 500 nm y 650 nm, con un máximo promedio entre 556 nm y 570 nm; mientras que para las nanopartículas de CdS/TG el rango que presenta el espectro comprende 375 nm a 550 nm, con un máximo en 446 nm. El efecto del tioglicerol contribuye en dos aspectos: 1) Como agente estabilizador de tamaño en base a la concentración utilizada al ser reportado este efecto por Vineet Singh *et al* [13,16], y 2) El incremento de la densidad electrónica debida a los grupos OH favoreciendo al aumento de la intensidad de la fluorescencia como lo reporta Han Cai-qin *et al* [42].

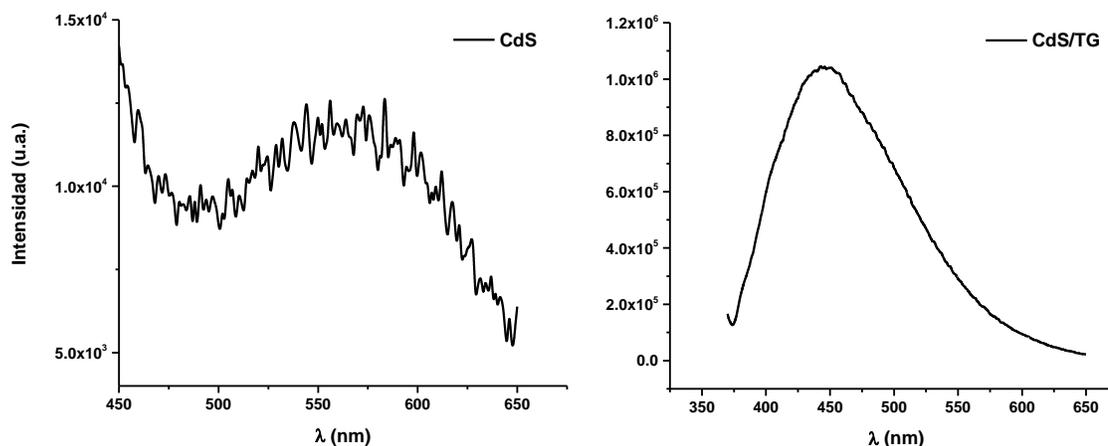


Figura. 30 Espectros de Fluorescencia de emisión para la muestra CdS y CdS/TG.

Los espectros de excitación de las nanopartículas de CdS, fueron para emisiones en 540 nm y 580 nm, mientras que para las muestras que contienen tioglicerol, el parámetro de emisión fija fue de 510 nm y 580 nm esto nos indica que al utilizar longitudes de onda que se encuentran dentro del espectro de emisión se presentan señales muy cercanas entre sí, demostrando la aparición de la banda de excitación de las nanopartículas. Ambos espectros presentan la aparición de la banda de excitación, como se ha reportado el tioglicerol cumple con el efecto estabilizador de tamaño [13,16], puesto que la señal para las partículas que contienen tioglicerol aparecen a mayor energía y con una mayor intensidad, como se puede observar en la figura 31.

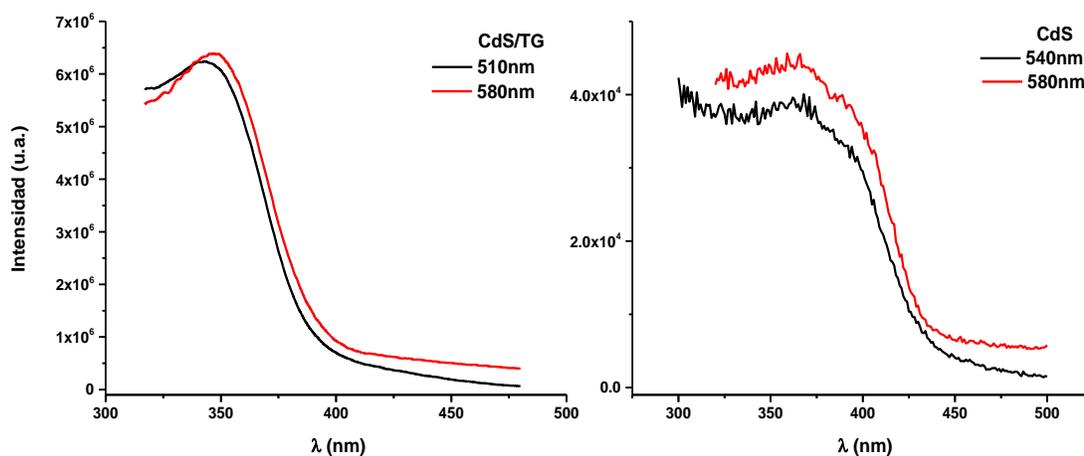


Figura. 31 Espectro de excitación a distintas longitudes de onda para las muestras CdS y CdS/TG.

En la figura 32 se muestra el comparativo de excitación, como se puede observar el espectro de las muestras CdS y CdS/TG corrobora lo reportado por Vineet Singh *et al* [13,16] y Han Cai-qin *et al* [42], una disminución en tamaño, corrimiento del espectro hacia mayores energías y el incremento de la señal para las muestras que contienen tioglicerol con respecto a la que no lo contiene.

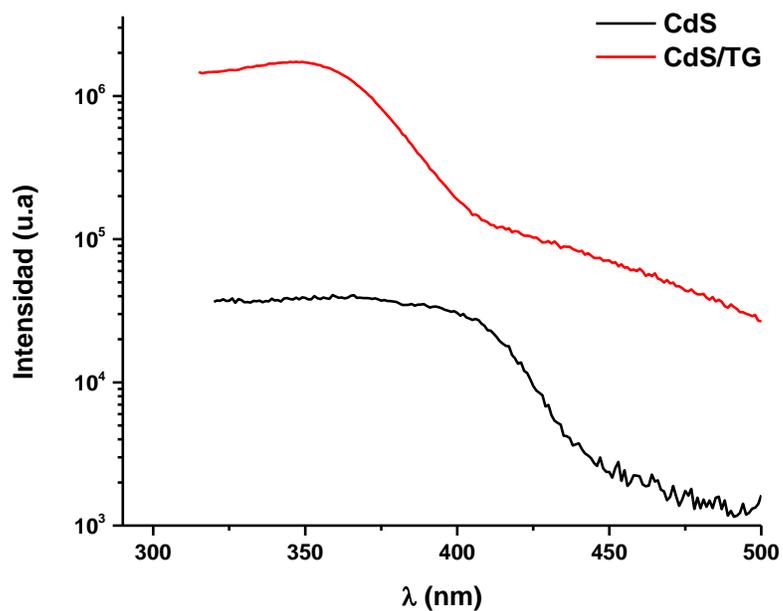


Figura. 32 Comparativo de los espectros de excitación para las muestras de CdS y CdS/TG.

4.1.2 Caracterización química

En la figura 33 se presenta el espectro de la composición atómica de la muestra CdS/TG, se observa que la intensidad de los indicadores para azufre y cadmio es un indicativo para la composición de las nanopartículas.

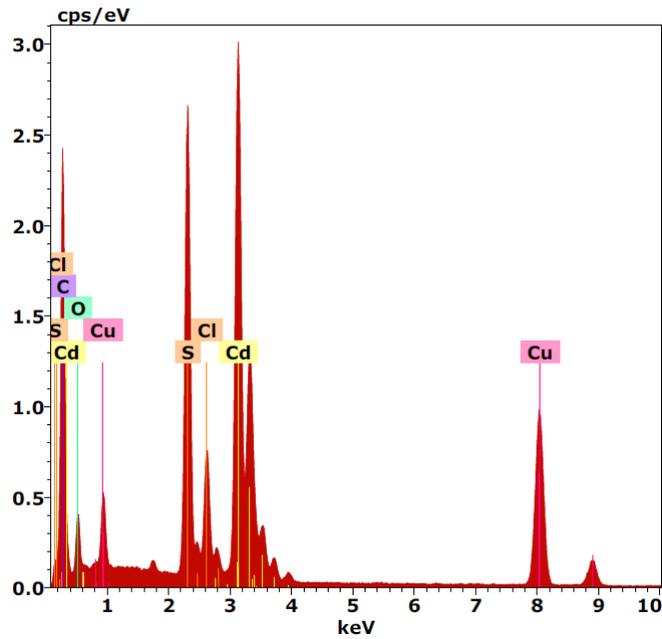


Figura. 33 Espectro de la composición atómica de CdS/TG.

En la tabla 2, se presenta la composición química de la muestra observada en la figura 33, existe la presencia de elementos ajenos a la composición de las partículas de sulfuro de cadmio como el cobre, lo que puede indicar que es debido a la composición de las rejillas en donde se deposita la muestra para su análisis; la relación S/Cd es igual a 0.971, muy cercana a 0.99 que reportó Mou Pal *et al* [5], lo que indica una proporción estequiometrica muy cercana a 1:1.

Tabla 2 Composición atómica de la figura 33.

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cd	48	K-series	71.41	71.41	39.76	2.28
S	16	K-series	19.79	19.79	38.63	0.62
O	8	K-series	2.84	2.84	11.1	0.12
Cl	17	K-series	5.95	5.95	10.51	0.21
C	6	K-series	0	0	0	0
Cu	29	K-series	0	0	0	0
		Total:	100	100	100	

Para los resultados obtenidos mediante dispersión de energía de rayos X (XPS), en la figura 34. Se presenta el espectro para carbono 1S de la muestra CdS/TG, el enlace C-S presenta un valor de energía de enlace de 286.65 eV que es aproximado a lo reportado 287.00 eV [43], el valor de 284.62 eV que se obtiene tiene una aproximación con lo reportado para el enlace C-C de 284.8 eV [44]; para enlace C-O la señal se ubica en 285.68 eV muy similar a lo reportado de 286 eV [44].

Mientras que el espectro para el cadmio $Cd3d_{5/2}$ y $Cd3d_{3/2}$ en la figura 35, la señal que corresponde a $Cd3d_{5/2}$, presenta valores de 405.35 eV, 406.28 eV y 407.03 eV para CdS, $CdCl_2$ y CdO respectivamente, con valores cercanos a los que se reportan en la base de datos de 405.1 eV para el CdS [43], de 406.10 eV para el $CdCl_2$ y 407.38 eV para el $CdCl_2$ [43].

En el espectro que se muestra en la figura 36 para el azufre $S2p_{1/2}$ y $S2p_{3/2}$, presentan valores de 162.71 eV y 161.53 eV para el enlace CdS que corresponden a los orbitales 1/2 y 3/2 respectivamente, con una semejanza con lo reportado de 162.5 eV y

161.4 eV respectivamente [43]. Mientras que para un enlace de tiol (R-SH) se obtiene un valor de 162.47 eV para el orbital 3/2, al compararlo con 162.5 eV reportado para el orbital 3/2 [44].

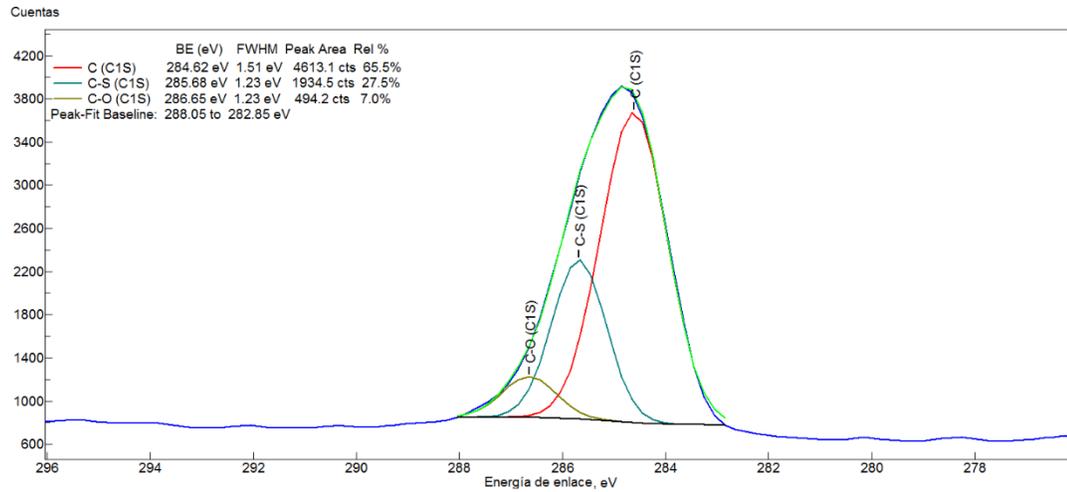


Figura. 34 Espectro correspondiente para el carbono 1s de la muestra CdS/TG.

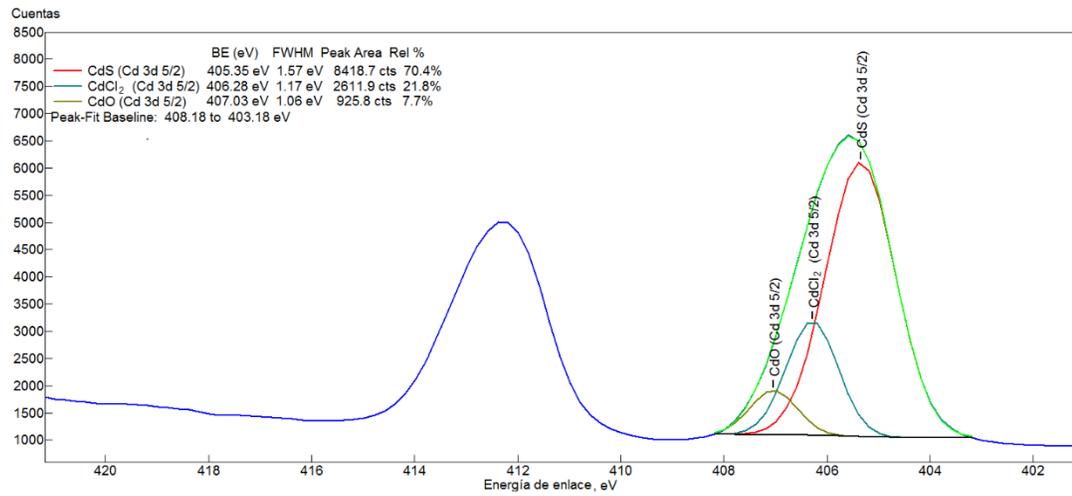


Figura. 35 Espectro correspondiente para Cd3d_{3/2} y Cd3d_{5/2} para la muestra CdS/TG.

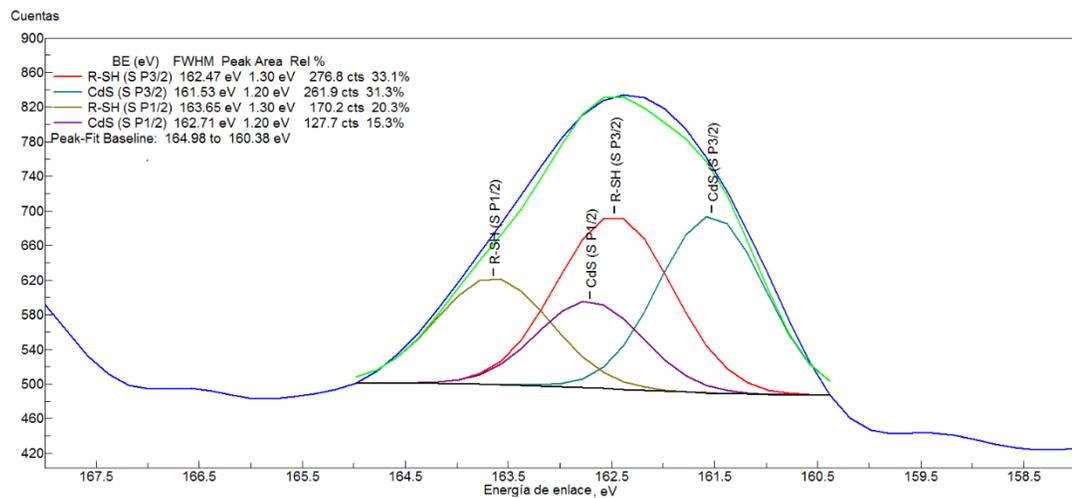


Figura. 36 Espectro correspondiente para S2p_{1/2} y S2p_{3/2} para la muestra CdS/TG.

Las señales de los espectros, tienen coincidencia en el tipo de señal para trabajos reportados con el sulfuro de cadmio, desde su obtención como nanopartícula hasta su aplicación en dispositivos híbridos fotovoltaicos [42,43].

4.1.3 Caracterización estructural

La figura 37 el espectro de la muestra de CdS se contrasta con las señales características para las fases cúbica cristalina y hexagonal, existen señales que corresponden a los planos (111) y (220), con menor intensidad el plano (311). Mientras que para la fase hexagonal las señales corresponden para los planos (111), (110), (112).

Para la comparación de los espectros con la muestra CdS/TG en la figura 38, se observa que presenta señales correspondientes para los planos (002), (102) y (112) en menor intensidad

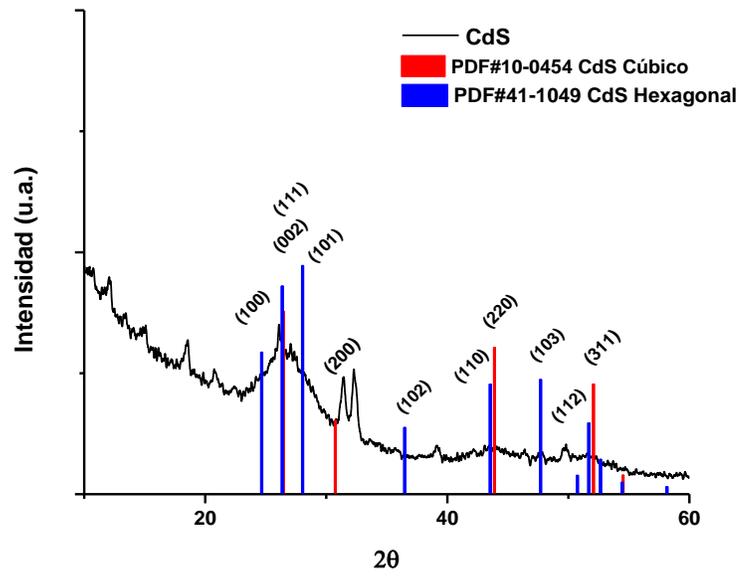


Figura. 37 Espectros de difracción de rayos X para la muestra CdS contrastada con patrones para fases cristalinas cúbica y hexagonal.

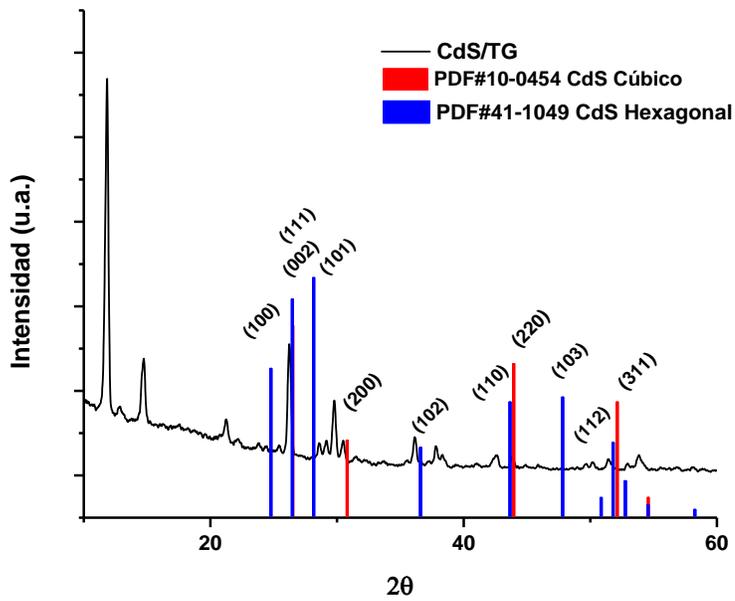


Figura. 38 Espectros de difracción de rayos X para la muestra CdS/TG contrastada con patrones para fases cristalinas cúbica y hexagonal.

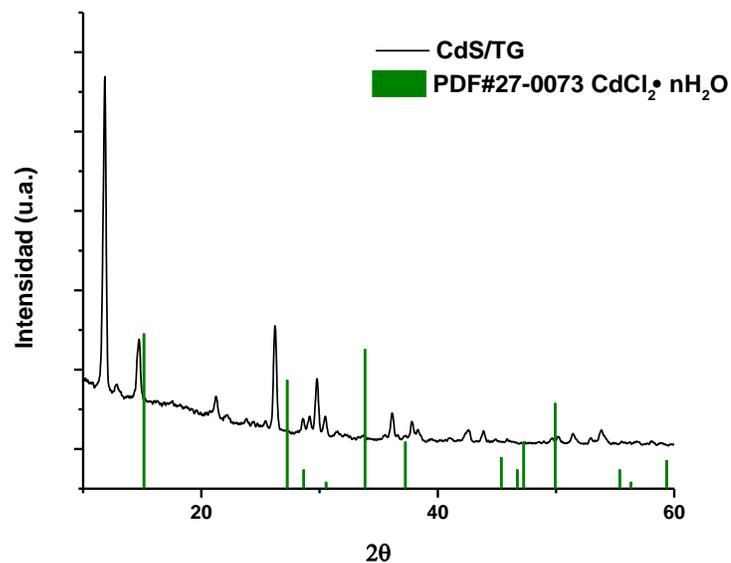


Figura. 39 Espectros de difracción de rayos X para la muestra CdS/TG contrastada con patrón para fase cristalina del CdCl₂ · n H₂O.

Las nanopartículas de CdS son policristalinas ya que contienen una combinación de ambas fases en la misma muestra. Existen señales que no corresponden al material, es posible que se deba al material remanente que no reaccionó adecuadamente formando cristales embebidos por efecto del tioglicerol figura 39.

A continuación se aborda la técnica para la caracterización morfológica que ayudará a complementar los resultados de la difracción de rayos X.

4.1.4 Caracterización morfológica

En la figura 40a y 40b se muestran las nanopartículas de CdS, presentando una tendencia cuasiesférica, se puede observar el material con que están recubiertas correspondiente al tioglicerol.

Se llevó a cabo una micrografía de alta resolución figura 41 que presenta un tamaño de la partícula de 11 nm en promedio y un crecimiento de distintas orientaciones de los planos cristalinos. A partir de esa imagen se obtuvo las distancia interplanar de 3.204 Å plano (002) correspondiente para la fase hexagonal, que se observa en el espectro de difracción de rayos X de la figura 40; para la separación de los planos con valores de 2.825 Å y 2.915 Å que corresponden a los planos (200) para la fase cúbica del CdS en distintas orientaciones, lo que concuerda con el análisis de difracción de rayos X.

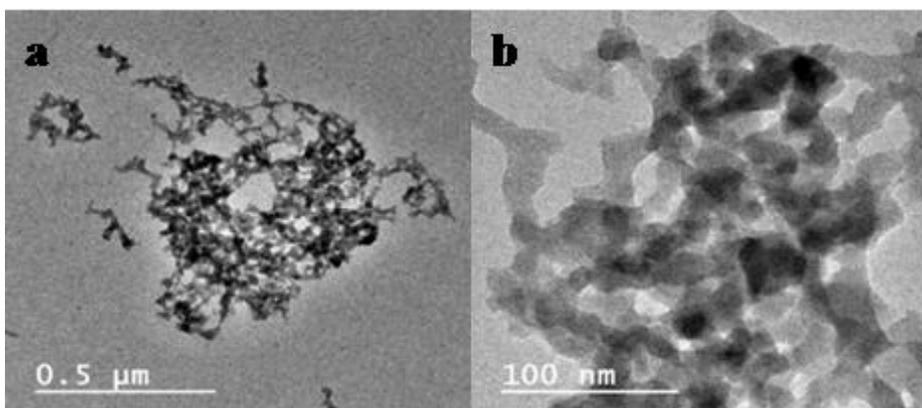


Figura. 40 Muestra de CdS/TG, magnificación de 8,000X a 500,000X mediante TEM.

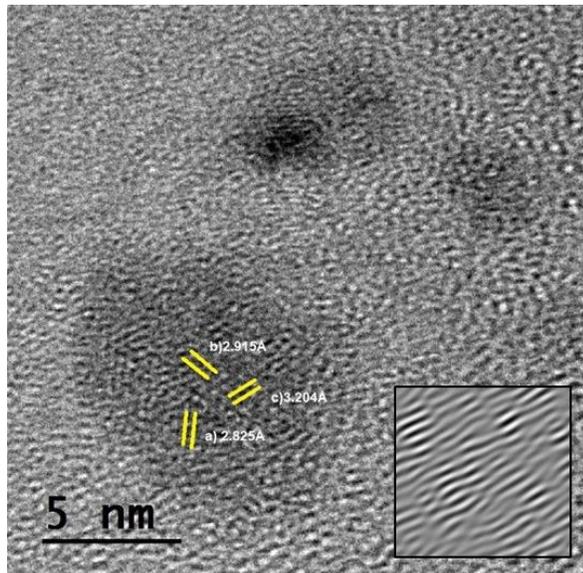


Figura. 41 Muestra de CdS/TG, magnificación a 500,000X mediante TEM y lado izquierdo inferior un acercamiento de los planos (002) con una distancia interplanar de 3.204 Å.

El análisis de la distancia interplanar puede ser consultada en el apartado de anexos.

4.1.5 Caracterización eléctrica

Se proponen dos configuraciones para el dispositivo fotovoltaico 1) ITO/PEDOT:PSS/P3HT-CdSTG/Bi-In-Sn y 2) ITO/PEDOT:PSS/P3HT-CdS/Bi-In-Sn, se obtiene la siguiente curva I-V (Figura 42); con un área de contacto de 28.27 mm², siendo el intervalo de medición de corriente vs voltaje de -0.5 a 0.5 V.

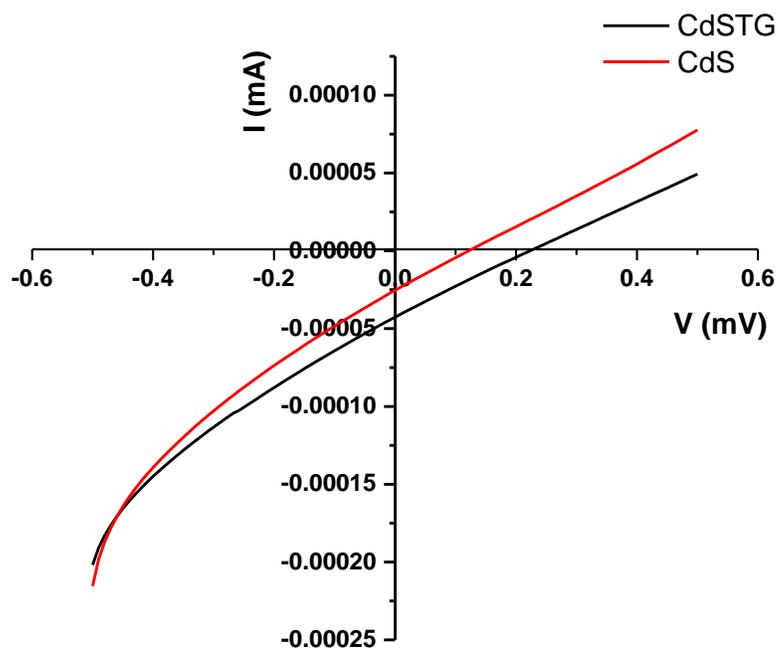


Figura. 42 Curva I-V obtenida para las celdas que contienen nanopartículas de CdS y CdS/TG.

Tabla 3 Resultados caracterización eléctrica de las celdas solares.

	$V_{\text{máx}}$	$I_{\text{máx}}$	I_{sc}	V_{oc}	$P_{\text{máx}}$	$V_{\text{oc}} * I_{\text{sc}}$	FF
CdS	0.04552	-1.57E-05	-2.426E-05	0.1163	7.146E-07	2.821E-06	2.1063E-06
CdS/TG	0.0758	-2.75E-05	-4.157E-05	0.2172	2.083E-06	9.028E-06	6.945E-06

Como se puede observar en la figura 42 la carencia de la forma típica de una curva I-V, mientras que en la tabla 3 se muestran los valores V_{oc} e I_{sc} para celda que contiene CdS/TG se obtienen 0.0758 mV y -2.75×10^{-5} mA respectivamente, mientras que para la celda que contiene CdS con ausencia de tioglicerol los valores presentados son 0.0455 mV y -1.57×10^{-5} mA respectivamente.

La potencia máxima entregada por la celda 1 es 7.14×10^{-7} mW y para la celda 2 es de 2.083×10^{-6} mW, se atribuye el incremento de la potencia al agente estabilizador de la nanopartícula ya que participa en el proceso de colección y transporte de carga en la celda solar.

Para los valores del factor de forma se obtienen 2.1063×10^{-6} para la celda 1 y 6.945×10^{-6} para la celda 2.

5 CONCLUSIONES

A partir del método de precipitación en baño químico se logró obtener nanopartículas de sulfuro de cadmio estabilizadas en su tamaño con tioglicerol.

Se demostró que las nanopartículas de CdS con tioglicerol presentaron un mejor efecto fotovoltaico comparado a las que no lo contenían, siendo buenas candidatas para su aplicación en celdas solares híbridas.

6 PRESPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Las perspectivas para esta investigación refieren a que se puede tomar otra línea de investigación variando la concentración del tioglicerol 50 y 100 veces más de la utilizada en el presente trabajo analizando y comparando su impacto en la obtención de nanopartículas de CdS.

Incorporar una capa delgada de CdS mediante depósito por baño químico en el sustrato previo a la incorporación del PEDOT:PSS.

Incrementar el número de capas en la celda solar híbrida con P3HT que contienen las nanopartículas de CdS con tioglicerol, así como proporcionar un tratamiento térmico que ayude a una mejor cristalización del material y su desempeño al momento de realizar su caracterización eléctrica.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. M. Ristova and M. Ristov, XPS profile analysis on CdS thin film modified with Ag by ion exchange, Elsevier, vol. 181, p. 68-77, 2001
2. Cao, Gouzhong, *Nanostructures and nanomaterials*, McHill, p. 15-18, 2004
3. Gorka Salas, Rocío Costo and María del Puerto Morales, Synthesis of Inorganic Nanoparticles, *Frontiers of Nanoscience*, 4, p.35-79, 2012
4. George Remski, *Semiconductores*, Organización de los estados americanos, p.3-5 y 7, 1970
5. Mou Pal, N. R. Mathews, P. Santiago and X. Mathew, A facile one-pot synthesis of highly luminescent CdS nanoparticles using thioglycerol as capping agent, *J Nanopart Res*, 14, p. 916-919, 2012
6. Toshio Uchihara, Satoshi Maedomari, Takeshi Komesu and Kai Tanaka, Influences of proton-dissociation equilibrium of capping agents on the photochemical events of the colloidal solutions containing the thiol-capped cadmium sulfide particles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, p.227-232, 2004
7. Página web: Sigma Aldrich, http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/m1753pis.pdf.
8. Página web: Scharlab, http://scharlab.com/web_productos_detalle.php?idioma=CA&ref=TI02202500
9. Jiri George Drobny, *Polymers for Electricity and Electronics*, John Wiley & Sons, Inc, p. 19-20, 2012
10. S. Kasap, *Principles of electronic materials and devices*, McGraw Hill, p. 292,373-301, 2006
11. Kasap S.O, *Optoelectronics and Photonics: Principles and practices*, Prentice Hall, p.789,812, 2001

12. Donald R. Askeland and Pradeep P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Thomson, p. 789,812, 2004
13. Vineet Singh, P.K. Sharmab, Pratima Chauhana, Synthesis of CdS nanoparticles with enhanced optical properties, *Materials Characterization*, 62, p. 49-52, 2011
14. Página web: New Jersey Department of Health,
<http://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/>
15. R Banerjee, R Jayakrishnan and P Ayyub, Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, p. 10647–10654, 2000
16. Vineet Singh and Pratima Chauhan, Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, p. 1074–1079, 2009
17. Baez Gaxiola, Martha Raquel, *Fabricación de una celda solar de película delgada policristalina empleando CdSe obtenido por depósito químico*, Hermosillo, Sonora: Universidad de Sonora, p. 7-9, 31-33, 2009
18. Waldo J.E. Beek and René A.J. Janssen, Hybrid Polymer-Inorganic Photovoltaic Cells, *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*, p. 321-385, 2009
19. Xiaoxia Jiang, Fei Chen, Weiming Qiu, Quanxiang Yan, Yaxiong Nan, Hao Xu, Ligong Yang, Hongzheng Chen, Effects of molecular interface modification in CdS/polymer hybrid bulk heterojunction solar cells, 94, p 2223-2229, 2010
20. Serap Günes, Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar Sariciftci, Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev*, 107, p. 1324-1338, 2007
21. N. Ledin, *The effects of processing conditions on crystallization of rr-P3HT for use in organic electronic devices*, Umeå University, p. 6-8, 2013.
22. David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd ed. Springer, p. 6-8, 2009

23. Bob Hafner, Scanning Electron Microscopy Primer, Characterization Facility, p. 23-27, 2007.
24. Douglas A. Skoog, F. James Holler and Stanley R. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*, USA: McGraw Hill, p. 303-309, 336-338, 589-594, 2008
25. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd ed, p. 10, 1992
26. Donald L. Pavia, Gary L. Lampman, George S. Kriz and James R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, 4th ed., Brooks/Cole, p. 381-385, 2009
27. Alexander P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer, p. 176-179, 2009
28. Jaime Renau-Piqueras and Magdalena Faura, Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido, Reunión Científica en Biología Celular y Molecular, p. 77-80, 1994
29. Weilie Zhou, Robert P. Apkarian, Zhong Lin Wang, and David Joy, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, Scanning Microscopy for Nanotechnology, p. 2-9, 2007
30. FEI. Company, An introduction to electron microscopy, FEI Company, p. 20-23, 2010
31. Página web: Interdisciplinary Centre for Electron Microscopy, <http://cime.epfl.ch/electron-microscopy>.
32. Brian R. Saunders and Michael L. Turner, Nanoparticle–polymer photovoltaic cells, *Advances in Colloid and Interface Science*, 138, p. 1–23, 2008
33. Jianhui Hou and Xia Guo, Active Layer Materials for Organic Solar Cells, *Organic Solar Cells, Green Energy and Technology*, p. 17-42, 2013
34. Dixon D. S. Fung and Wallace C. H. Choy, Introduction to Organic Solar Cells, *Organic Solar Cells, Green Energy and Technology*, p. 1-16, 2013
35. Qidong Tai and Feng Yan, Hybrid Solar Cells with Polymer and Inorganic Nanocrystals, *Organic Solar Cells, Green Energy and Technology*, p. 243-265,

2013

36. David B. Hall, Patrick Underhill, John M. Torkelson, Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films, *Polymer Engineering and Science*, 38 (12), p. 2039-2045, 1998
37. D. E. Bornside, C. W. Macosko and L. E. Scriven, Spin Coating of a PMMA/Chlorobenzene Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 138, p. 317-320, 1991
38. Paczesny, Jan, *Ordered thin films of amphiphilic compounds and nanoparticles*, Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Warsaw, p. 45,88, 2012
39. Terry P. Bigioni, Xiao-Min Lin, Toant T. Nguyen, Eric I. Corwin, Thomas A. Witten and Heinrich M Jaeger, Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers, *nature materials*, 5, p. 265-270, 2006
40. Joonhyung Park, Sangwoon Lee, Hong H. Lee, High-mobility polymer thin-film transistors fabricated by solvent-assisted drop-casting, *Organic Electronics*, 7, p. 256-260, 2006
41. Pengzhan Sun, Renzhi Ma, Kunlin Wang, Minlin Zhong, Jinquan Wei, Dehai Wu, Takayoshi Sasaki and Hongwei Zhu, Suppression of the coffee-ring effect by self-assembling graphene oxide and monolayer titania, *Nanotechnology* 24, p. 1-9, 2013
42. Han Cai-qin, DUAN Pei-tong, Liu Ying, Wu Bin, Luo Xiao-sen, Ni Xiao-wu, Study on Fluorescence Spectroscopy Characteristics of Isopropanol-Water Solution, *IEEE*, p. 1-4, 2011
43. Página web: NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps/>
44. Página web: Thermo scientific XPS, <http://xpssimplified.com/periodictable.php>

9 ANEXOS

9.1 Productos obtenidos

Presentación del trabajo en eventos nacionales

X Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales, celebrado del 5 al 8 de Marzo del 2013, “Estudio preliminar de síntesis de nanopartículas de CdS”, Israel Corona Corona, Mérida Sotelo Lerma.

IV Taller LIFYCS Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares, celebrado del 19 al 22 de Noviembre del 2013, “Síntesis de nanopartículas de CdS estabilizadas con tioglicerol”. Israel Corona Corona, Mérida Sotelo Lerma.

XIX Reunión Universitaria de Investigación en Materiales RUIIM 2014, celebrado del 19 al 21 de Noviembre del 2014, “Síntesis de nanopartículas de CdS funcionalizadas con tioglicerol como estabilizador de tamaño”. Israel Corona Corona, Mérida Sotelo Lerma, Manuel Quevedo López y Raúl Pérez Salas.

XI Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales, celebrado del 11 al 13 de Marzo del 2015, “Síntesis de nanopartículas de CdS usando tioglicerol como agente estabilizador de tamaño”. Israel Corona Corona, Mérida Sotelo Lerma, Manuel Quevedo López, Hisila Santa Cruz y Raúl Pérez Salaz.

Estancias de investigación

Institución receptora: University of Texas at Dallas (UTD)

Investigador anfitrión: Dr. Manuel Quevedo López.

Periodo: Del 23 de Marzo al 8 de Abril del 2013.

Principales logros: Se realizó caracterización morfológica, estructural y óptica de CdS para establecer parámetros de estudio.

Institución receptora: Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Autónoma de México (UNAM).

Investigador anfitrión: Dra. Hailin Zhao Hu.

Periodo: Del 19 al 22 de noviembre del 2013.

Principales logros: Presentación de poster y participación en el taller de fabricación de celdas solares mediante la técnica de spin coating, donde se abordaron los principios básicos de operación del equipo, técnica y parámetros de depósito en base al material utilizado como parte de la configuración una celda fotovoltaica, así como las características de dispositivos ya fabricados; así como la caracterización morfológica, estructural y ópticas de nanopartículas de CdS con tioglicerol.

Colaboraciones

C. Selene Coria-Monroy, M. Sotelo-Lerma, Claudia Martínez-Alonso, Paola M. Moreno-Romero, Carlos A. Rodríguez-Castañeda, *Israel Corona-Corona* y Hailin Hu. Photovoltaic Properties of CdSe/CdS and CdS/CdSe Core–Shell Particles Synthesized by Use of Uninterrupted Precipitation Procedures, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Springer. 11664, p 1-9. 2015.

M. Cota-Leal, M. Sotelo-Lerma, *I. Corona-Corona*, M. A. Quevedo-Lopez. In situ Growth of In₂S₃ Nanorods in poly(3-hexylthiophene) for Hybrid Photovoltaic Application. Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Springer. Enviado. 2015.

9.2 Cálculo de distancia interplanar a partir de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El cálculo de la distancia interplanar se llevó a cabo mediante digital micrograph v3.7.0. Es una herramienta que ayuda a visualizar las zonas específicas de análisis, logrando obtener altas resoluciones del material y poder medir las distancias interplanares de los cristales en las muestras estudiadas, como se presenta en la figura 41.

Al obtener las imágenes mediante TEM, se debe asegurar tener el archivo con extensión dm3.

A continuación se describe el procedimiento para realizar dicho análisis:

1. Abrir el archivo: Se selecciona el archivo con extensión .dm3
2. Seleccionar el área a estudiar: En el cuadro de comandos ROI tools, se selecciona el icono se marca en la figura 1A; Con las teclas ctrl+alt y el botón izquierdo del mouse, se realiza un cuadrado en la zona de análisis.

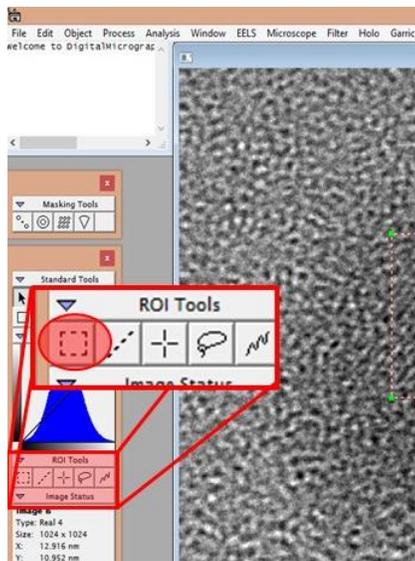


Figura 1A. Selección de área de análisis.

3. Selección de modo de análisis: En la barra de comandos se selecciona el comando FFT (Fast Fourier Transform).

Ruta: process/live/FFT/enter

4. Selección de máscara: En el cuadro de comandos Masking Tools, se selecciona el icono marcado Figura 2A.

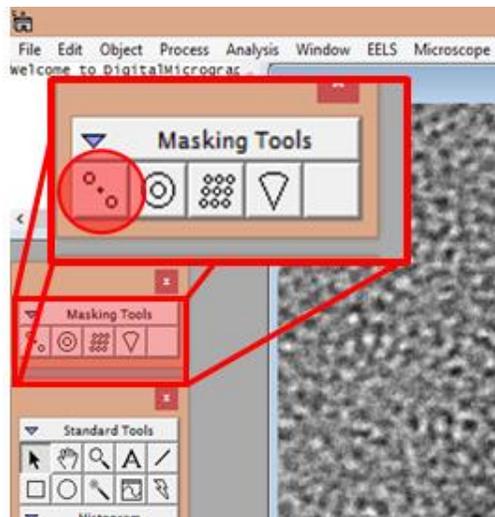


Figura 2A. Selección de máscara.

5. Ubicación de la máscara: Aparecerá una nueva ventana con una imagen, se da click en la nueva ventana y aparecerán dos círculos sombreados, se colocan en los puntos brillantes que representan la red cristalina, figura 3A.

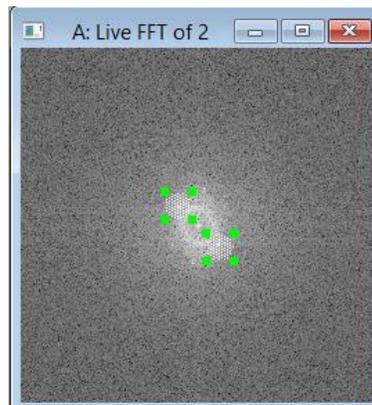


Figura 3A. Ubicación y selección de planos cristalinos.

6. Se aplica la máscara: Con la siguiente ruta: Process/aplymask/ok

Aparecerá una pantalla contrastando el área de la máscara aplicada. Figura 4A.

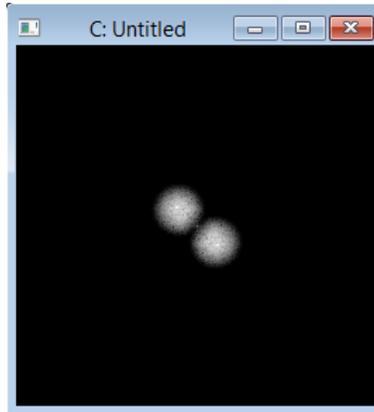


Figura 4A. Aplicación de la máscara.

7. Despliegue de los planos cristalinos: Ruta: process/inverse FFT se despliega una ventana que muestra el patrón de los planos cristalinos, figura 5A. Si se desea se puede exportar la imagen de los patrones de la red cristalina para su posterior uso con la ruta file/export image/(formato deseado)/enter.

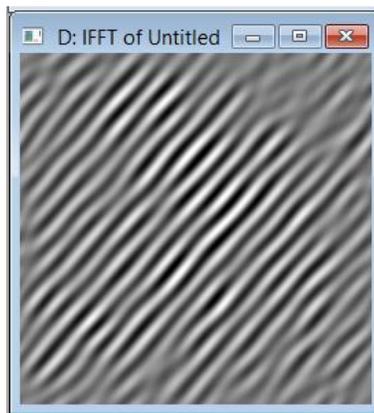


Figura 5A. Magnificación de los planos cristalinos.

8. Medición de los planos: Se selecciona el comando line profile en estándar tools. Con este comando se traza una línea perpendicular a los patrones mostrados en la figura anterior, y aparecerá otra ventana con la representación de perfil de los patrones cristalinos, que muestra su altura y profundidad. Figura 6A.

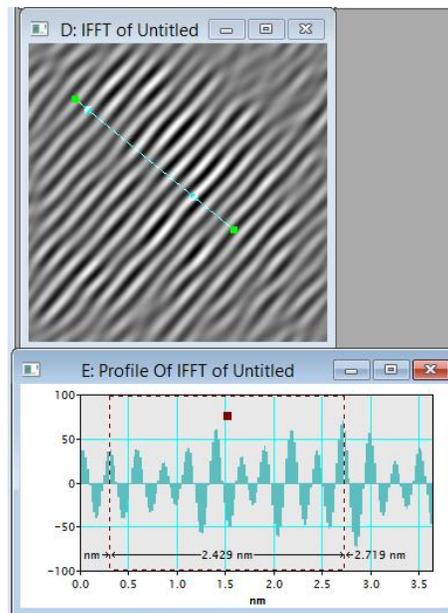


Figura 6A. Selección de los planos cristalinos.

9. Medición de planos: Con el botón izquierdo del mouse, se realiza un rectángulo en el que se contengan por lo menos diez crestas (planos cristalinos), en la parte inferior del rectángulo se muestra la distancia total; para sacar la distancia

interplanar solamente se divide la distancia total entre el número de planos seleccionados obteniendo un promedio como se muestra en la figura 7A.

Nota: Para volver a verificar el valor, solamente se coloca el mouse en el cuadro guinda que forma parte del rectángulo de medición.

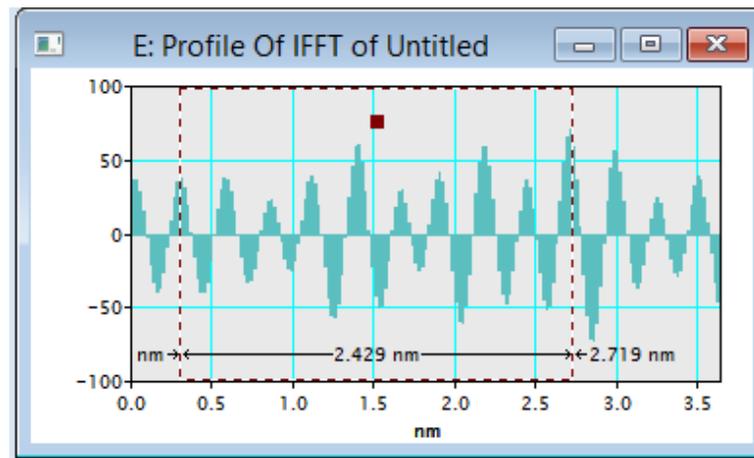


Figura 7A. Magnificación de la selección de los planos cristalinos.

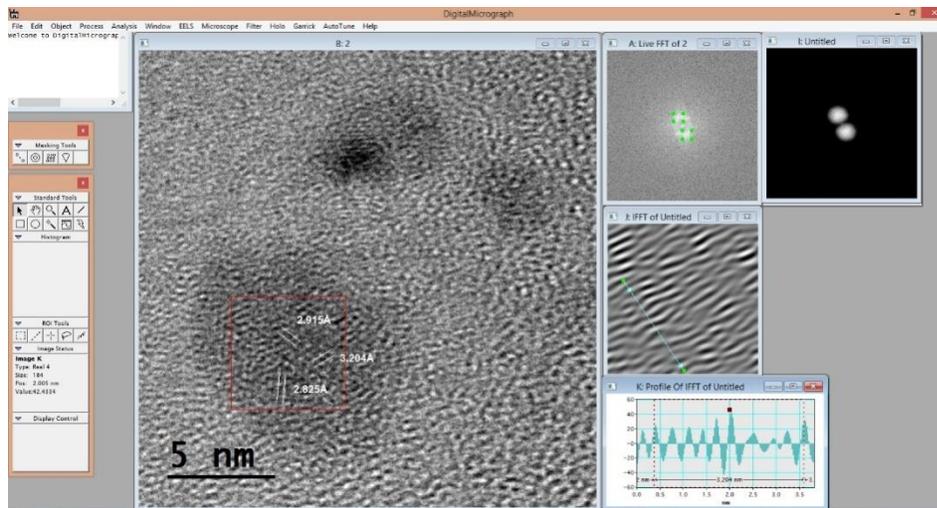


Figura 8A. Interfaz digital micrograph v3.7.0.