

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE UNA CELDA SOLAR HÍBRIDA BASADA
EN POLÍMEROS P3HT/PCBM CON NANOPARTÍCULAS DE
CdS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

LUIS DANIEL POBLANO RAMÍREZ

DIRIGIDO POR

Dra. ARUNA DEVI RASU CHETTIAR

Santiago de Querétaro, Querétaro, 2022.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



DESARROLLO DE UNA CELDA SOLAR HÍBRIDA
BASADA EN POLÍMEROS P3HT/PCBM CON
NANOPARTÍCULAS DE CdS

por

Luis Daniel Poblano Ramírez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: FQLIN-211845



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE UNA CELDA SOLAR HÍBRIDA BASADA
EN POLÍMEROS P3HT/PCBM CON NANOPARTÍCULAS DE
CdS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

LUIS DANIEL POBLANO RAMÍREZ

DIRIGIDO POR

Dra. ARUNA DEVI RASU CHETTIAR

SINODALES

Dra. ARUNA DEVI RASU CHETTIAR

Director

R. Arunadevi

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

Sinodal

[Signature]

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

Sinodal

Moyón Hdez. S.A.

Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

Sinodal

[Signature]

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Calentamiento global	1
1.1.1 Acciones gubernamentales contra el calentamiento global	2
1.2 Energías limpias	3
1.3 Energía solar fotovoltaica	4
1.3. 1 Fundamento físico de una celda solar	5
1.3.2 Evolución de los dispositivos fotovoltaicos	7
1.3.2.1 Dopantes	9
1. 4 Celdas solares híbridas	10
1.4.1 Fabricación de los dispositivos fotovoltaicos híbridos	12
1.4.1.1 Métodos empleados en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos	13
1.4.2 Caracterización de las celdas solares	13
1.4.3 Parámetros del comportamiento de las celdas solares	14
1.5 Nanopartículas	15
1.5.1 Nanopartículas de sulfuro de cadmio	17
1.5.2 Métodos de síntesis	19
1.5.3 Métodos de caracterización	20
1.5.3.1 Microscopia electrónica de barrido	20
1.5.3.2 Microscopia electrónica de transmisión	22
1.5.3.3 Difracción de rayos x	22
1.5.3.4 Espectroscopia Raman	25
1.5.3.5 Espectroscopia de UV-Vis	25
1.6 Polímeros en la tecnología fotovoltaica	26
1. 6.1 Polímeros P3HT y PCBM	27
2. HIPÓTESIS	30
3. OBJETIVOS	31

3.1 Objetivo general	31
3.2 Objetivos particulares	31
4. METODOLOGÍA	32
4.1 Materiales	32
4.1.1 Reactivos	32
4.1.2 Equipos	32
4.2 Métodos	33
4.2.1 Síntesis de nanopartículas de CdS	33
4.2.1.1 Método de coprecipitación	33
4.2.1.2 Método por inyección en caliente	34
4.2.2 Caracterización de nanopartículas de CdS	36
4.2.3 Preparación del sustrato	36
4.2.4 Preparación de soluciones	36
4.2.5 Fabricación de la celda solar híbrida	37
4.2.6 Caracterización de la celda solar híbrida	39
5. Resultados y discusión	40
5.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de sulfuro de cadmio	40
5.1.2 Caracterización de nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de coprecipitación	40
5.1.3 Caracterización de nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de inyección en caliente.	43
5.2 Fabricación de la celda solar híbrida	53
5.2.1 Evaluación del efecto de la concentración de TiO ₂ en el desempeño de la celda	54
5.2.2 Evaluación del efecto de las nanopartículas de CdS en el desempeño de la celda	56
6. CONCLUSIONES	62
7. REFERENCIAS	64

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadros		Página
1	Tabla periódica abreviada con elementos de interés fotovoltaico	8
2	Incremento porcentual a la eficiencia de una celda solar híbrida para nanopartículas de algunos compuestos	17
3	Porcentaje de eficiencia obtenido con cada concentración de TiO_2	55
4	Porcentaje de eficiencia para las distintas celdas fabricadas con diferentes concentraciones de nanopartículas de CdS	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figuras		Página
1	Diagrama simple del funcionamiento de una celda solar y representación de la formación de pares electrón-hueco	5
2	Representación gráfica de los pares electrón hueco entre las bandas de valencia y conducción	7
3	Diagrama de funcionamiento de una celda solar hibrida	12
4	Curva de voltaje contra intensidad de corriente para una celda solar de silicio, así como, el rectángulo formado por I_{sc} y por V_{co} y el rectángulo formado por el punto de máxima potencia de la celda	16
5	Tres de las morfologías más comunes en las nanopartículas	17
6	Estructura hexagonal y cubica presentada por el sulfuro de cadmio	18
7	Diagrama básico del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido	21
8	Diagrama de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión	23
9	Esquema de la difracción generada de la interacción de rayos X con dos planos de átomos paralelos	24
10	Estructuras de algunos polímeros usados en la tecnología fotovoltaica	27
11	Estructura del polímero PCBM	28
12	Diseño del reactor para la síntesis de nanopartículas de CdS	34
13	Arreglo para la termo deposición en vacío de MoO_3 y Ag sobre la celda solar	38
14	Difractogramas para la síntesis de nanopartículas de CdS obtenidas por el método de coprecipitación a diferentes tiempos de reacción	41

15	Espectros Raman para las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de coprecipitación a diferentes tiempos de reacción	42
16	Micrografías obtenidas mediante MEB para la síntesis de nanopartículas de CdS por el método de coprecipitación a diferentes tiempos	43
17	Espectros Raman para las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a diferentes temperaturas de reacción	44
18	Relación de la composición atómica porcentual con la temperatura de reacción para las nanopartículas de sulfuro de cadmio obtenidas por el método de inyección en caliente	45
19	Micrografías obtenidas por MET para la síntesis de nanopartículas de CdS mediante la técnica de inyección en caliente a diferentes temperaturas de reacción	47
20	Espectro Raman de las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a 190 °C durante 0.5 h, 1 h, 2 h y 4 h	48
21	Composición atómica porcentual en función del tiempo de reacción para las nanopartículas de CdS obtenidas a 0.5 h, 1 h, 2 h y 4 h	48
22	Micrografías obtenidas por MET para la síntesis de nanopartículas de CdS mediante la técnica de inyección en caliente a diferentes tiempos de reacción	50
23	Difractograma obtenido de la muestra de nanopartículas de CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a 190 °C por 2 h	51
24	Espectro Raman de las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a 190 °C por dos horas	51

25	Espectro de UV-Visible para las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a 190 °C por dos horas	52
26	Determinación del “band gap” para el CdS sintetizado por el método de inyección en caliente a 190 °C por dos horas	53
27	Curvas voltaje vs densidad de corriente para celdas con diferente concentración de TiO ₂ como capa transportadora de electrones	54
28	Espectros de absorción de polímeros orgánicos	56
29	Diagrama de nivel de energía del dispositivo fabricado	57
30	Curvas voltaje vs densidad de corriente para diferentes celdas fabricadas con diferente concentración y procedencia de nanopartículas de CdS	59

RESUMEN

El sol es una fuente potencial de energía que puede ayudar en la solución de muchos de los problemas actuales, desde el cambio climático hasta la posible crisis energética que se podría generar con el agotamiento del petróleo. Las celdas solares híbridas basadas en polímeros orgánicos/semiconductores inorgánicos son una forma de explotar dicha fuente de energía además de contar con ventajas en el proceso de fabricación y potencial espacio de mejora. En un dispositivo fotovoltaico cada una de sus partes y cada uno de sus procesos de influencia en el desempeño final del mismo, en el presente trabajo de investigación se compararon dos métodos de síntesis de nanopartículas de CdS, coprecipitación e inyección en caliente, dichos métodos fueron puestos en práctica variando tiempo y temperatura. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas por medio de microscopia MET y MEB, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y espectroscopia de UV-Vis, obteniendo mejores características de las nanopartículas sintetizadas por el método de inyección en caliente. Posteriormente, las nanopartículas fueron aplicadas a una celda solar híbrida basada en polímeros P3HT/PCBM con la configuración FTO/TiO₂/polímero: nanopartículas de CdS/MoO₃/Ag. Al aplicar las nanopartículas en la celda solar se obtendrán eficiencias máximas de 1,63% para las fabricadas con nanopartículas obtenidas por el método de inyección en caliente y de 0,03% para las fabricadas con nanopartículas obtenidas por el método de coprecipitación.

1. ANTECEDENTES

El modelo energético actual está basado principalmente en el consumo de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón). Este modelo presenta diferentes problemas, como su notable contribución al efecto invernadero, al calentamiento global y al agotamiento de los combustibles fósiles. La velocidad actual de consumo de los combustibles fósiles se ha vuelto insostenible lo que significa que su agotamiento en una o dos generaciones es altamente probable pues la humanidad consume en un año lo que la naturaleza tarda un millón de años en producir (Schallenberg y col., 2008).

1.1 Calentamiento global

Se puede definir el calentamiento global como el aumento de la temperatura del planeta debido a actividades humanas. Se pueden identificar dos causas principales de este fenómeno; en primer lugar, la emisión de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono, derivados de la alta actividad industrial de la actualidad; en segundo lugar, la destrucción de la capa de ozono causada por el uso de aerosoles y diferentes contaminantes que son arrojados directa o indirectamente a la atmósfera (Isaza y Campos, 2007).

Es importante saber que el efecto invernadero es un fenómeno primeramente natural que permite la vida en el planeta reteniendo parte del calor del sol, que al chocar con la tierra es reflejado a la atmósfera de la misma forma que lo hace el techo de cristal de un invernadero. Se considera que gracias a este fenómeno la temperatura media global es de alrededor de 15 °C y que si en él, la temperatura sería de -18 °C aproximadamente (Amestoy, 2010).

Por otro lado, existe el efecto invernadero antropogénico, originado principalmente en la mitad del siglo XVIII con la revolución industrial y el incremento de emisiones de gases como dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, hidrofluorocarbonos, entre otros, que incrementan el efecto del fenómeno elevando así la temperatura por

encima del nivel deseado. El incremento de emisiones se debe principalmente a la quema de combustibles fósiles (carbón, gas natural y derivados de petróleo) empleados en la producción energética, transporte, industria, etc.

En los 150 años anteriores al 2010 se ha registrado un incremento de 0.76°C en la temperatura promedio de la tierra; esta tendencia se ha mantenido y la temperatura sigue en aumento. Dada la complejidad del comportamiento climático de la tierra, es difícil saber si el incremento de temperatura es debido a causas naturales o si es debido a factores humanos. Lo que es una realidad son las consecuencias de este fenómeno. En los últimos 20 años se ha incrementado la aparición de fenómenos naturales de índole climática como: fuertes lluvias, sequías, deshielo, huracanes y tornados por mencionar algunos (Amestoy, 2010).

1.1.1 Acciones gubernamentales contra el calentamiento global

El calentamiento global y sus consecuencias han llamado la atención de la sociedad científica y de los diferentes gobiernos. Como resultado se han llevado a cabo diversas conferencias y reuniones destinadas a hablar sobre el cambio climático, sus consecuencias y posibles métodos de prevención, así como la presentación de varios informes sobre cambio climático: la conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y el Desarrollo (CNUAMAD) en 1992; el protocolo de Kioto en 1997; los informes del Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) en 1990, 1995, 2001 y 2007 por mencionar algunos (Amestoy, 2010).

En el año 2015 se llevó a cabo en París, Francia la firma de un acuerdo internacional que recibió el nombre de la ciudad que lo albergó. El acuerdo representa un hito histórico importante en la lucha contra el cambio climático. Entre los puntos más sobresalientes, el acuerdo contempla situar el aumento de temperatura en un límite de 2°C por encima de los niveles previos a la revolución industrial y de ser posible solo en 1.5°C, establece un marco que permitiría el monitoreo mediante mayores exigencias de transparencia en rendición de cuentas para así conseguir la reducción de emisiones de dióxido de carbono mediante la detención paulatina del uso de los

combustibles fósiles , y por consiguiente la transición hacia el uso de energías limpias (Unión Europea, 2016; Sawadogo y col. 2019).

1.2 Energías limpias

Se considera como energía a la capacidad que tienen los cuerpos para producir un trabajo. Así mismo, la energía se puede manifestar de diferentes formas: cinética, química, magnética, eléctrica, radiante, etc. (Schallenberg y col., 2008). Cuando se aborda el tema energético es importante considerar las diferentes formas de clasificar la energía: en primer lugar, según su fuente; en segundo lugar, según su utilización.

Según su fuente se clasifican como energía renovable (comúnmente llamada energía limpia) y no renovable. La energía renovable es aquella que se considera inagotable pues se obtiene de manera continua como, por ejemplo, la energía del sol. La energía no renovable existe de manera limitada; es decir que se pueden agotar, los ejemplos más comunes de esto son el petróleo y el carbón. Normalmente las energías renovables causan un menor impacto ecológico que las no renovables lo que las ha hecho de especial interés considerando el problema ecológico al que se enfrenta al mundo actualmente.

De acuerdo con su utilización la energía tiene tres clasificaciones, energía primaria, energía secundaria y energía útil. La energía primaria se obtiene directamente de la naturaleza en forma de energía almacenada como puede ser el carbón, el petróleo o el gas natural. La energía secundaria se genera a partir de la energía primaria, como la gasolina a partir del petróleo o la energía eléctrica que se obtiene de una planta termoeléctrica de carbón. Al empleo que le da un usuario a una energía secundaria, como el uso de la electricidad para encender un calefactor (energía térmica) o la gasolina para mover un auto (energía mecánica), se le conoce como energía útil.

Existen muchas clases de energías renovables que se pueden aprovechar, ya sea para la generación de energía eléctrica o en la generación de otra energía. Fundamentalmente las energías renovables son: eólica, solar, marina, biomasa,

geotérmica e hidráulica. Cada una de ellas se aprovecha de diferente manera y tienen diferentes tecnologías a su disposición (Schallenberg y col., 2008).

1.3 Energía solar fotovoltaica

Los dispositivos fotovoltaicos tienen la función de transformar la energía solar a energía eléctrica. Este proceso se fundamenta en el llamado efecto fotovoltaico que aprovecha la incidencia de luz sobre materiales semiconductores, los cuales generan un flujo de electrones al recibir la energía proveniente de dicha luz. El flujo de electrones puede ser aprovechado para la generación de una corriente eléctrica; de este modo si la luz deja de ser incidida en el dispositivo, el flujo eléctrico se detendrá. Una celda fotovoltaica puede mantenerse en funcionamiento por alrededor de 30 años con un mínimo mantenimiento (Schallenberg y col., 2008; Luque y Hegedus, 2009).

Es importante diferenciar entre el término “panel fotovoltaico” y “celda fotovoltaica”. Un panel o módulo fotovoltaico se constituye de varias celdas fotovoltaicas conectadas entre sí, ya sea en serie o en paralelo en función del voltaje o corriente requeridos. La producción eléctrica de las celdas fotovoltaicas se da siempre en modo de corriente continua, pero puede ser transformada a corriente alterna por medio de un inversor. Sus características básicas son intensidad de corriente y tensión (voltaje). Estas varían principalmente en función de la temperatura ambiente y con la radiación solar disponible.

Para caracterizar a los paneles fotovoltaicos se utilizan condiciones específicas definidas como condiciones estándar. Estas condiciones son 25°C de temperatura y 1000 W/m² de radiación solar. La máxima potencia generada en estas condiciones se conoce como potencia nominal del módulo, la cual al ser multiplicada por el número de horas pico, que son las horas del día en que la intensidad del sol alcanza 1000 W/m², daría como resultado la energía total producida por el panel (Schallenberg y col., 2008).

1.3. 1 Fundamento físico de una celda solar

Las celdas solares existen gracias al efecto fotovoltaico que fue demostrado por Bequerel en 1839 por medio de una celda fotoelectroquímica. De manera simple, se puede decir que una celda funciona por medio de dos electrodos; es decir, un diodo. La Figura 1 muestra un diseño simple de una celda solar. En ella la luz del sol incide sobre la parte superior del dispositivo donde se encuentra una malla metálica con la función de ser un contacto eléctrico del diodo y una capa antirrefleitora con la función de concentrar la luz solar ayudando a que una mayor cantidad de radiación sea convertida a energía eléctrica. El diodo está formado por un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p, que trabajan en conjunto por medio de una unión metalúrgica formada a partir de un proceso de difusión, por medio de implementación de dopantes o bien por una deposición. Por último, una capa metálica en la parte inferior de la celda tiene la función de ser el otro contacto eléctrico del diodo.

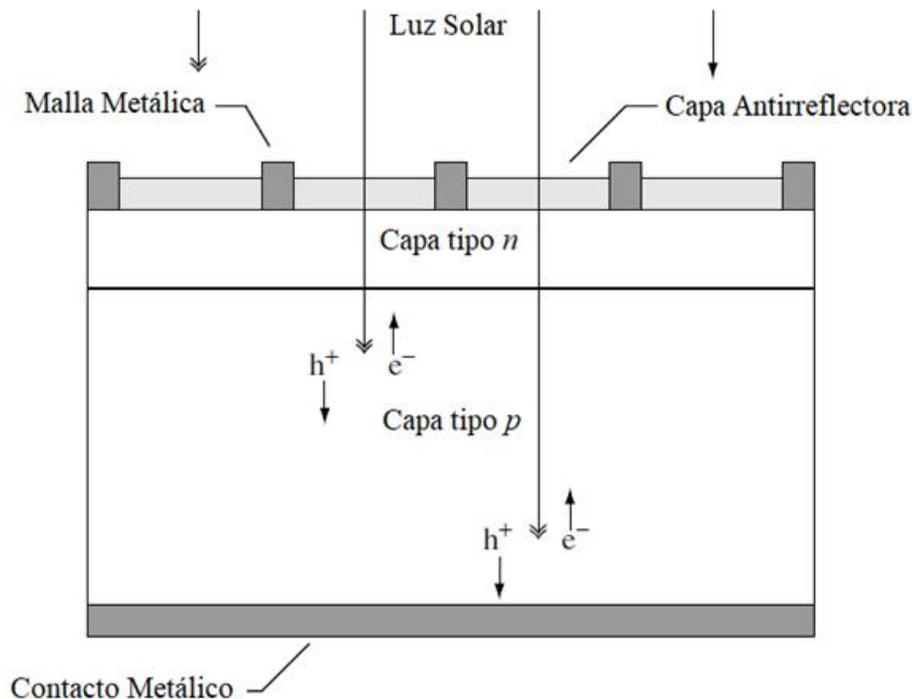


Figura 1. Diagrama simple del funcionamiento de una celda solar y representación de la formación de pares electrón-hueco (Luque y Hegedus, 2009).

Los materiales semiconductores con aplicaciones electrónicas suelen ser de alta pureza en cuanto a su estructura cristalina. Esta estructura cristalina establece periódicamente las propiedades electrónicas del compuesto. Comprender el comportamiento de un electrón puede ser complejo: “El movimiento de un electrón en un material semiconductor es análogo a una partícula confinada en una caja tridimensional con una estructura compleja interior” (Luque y Hegedus, 2009).

Al analizar el movimiento del electrón en la estructura cristalina de un semiconductor (considerando su energía y momento) se define la estructura de banda. Existen dos bandas de especial interés: la banda de valencia y la banda de conducción. Bajo situaciones normales la banda de valencia está completamente ocupada por electrones; mientras que la banda de conducción se encuentra vacía. Cuando un electrón recibe la suficiente energía puede pasar a la banda de conducción como lo muestra la Figura 2. La radiación electromagnética emitida por el sol está compuesta de partículas llamadas fotones, que además tienen la propiedad de comportarse como ondas. No todos los fotones tienen la misma energía, lo que ocasiona que solo algunos puedan lograr la creación de un par “electrón-hueco” en la banda de conducción de los materiales semiconductores. Como es de esperarse, al detenerse la emisión de la radiación solar los electrones vuelven a la banda de valencia.

Considerando las dos bandas de interés, cuando estas se aproximan y se generan intercambios de electrones entre ellas, un electrón de una de ellas con masa “ m ”, pasará a ocupar un espacio disponible en la otra banda, denominado como hueco, el cual se considera que tiene una masa efectiva “ m^* ”. Se denomina a este fenómeno como par electrón-hueco, pues siempre existirá una conexión entre un electrón y un hueco para hacer posible el intercambio de electrones entre bandas. Los electrones excitados que cambian de banda y sus respectivos huecos forman las cargas móviles positivas (huecos) y negativas (electrones) que le dan sus propiedades de transporte a los materiales semiconductores.

El fenómeno de la formación de pares electrón-hueco propio de materiales semiconductores no ocurre de la misma forma en otro tipo de materiales, pues en

materiales utilizados las dos bandas están demasiado alejadas, por ello se necesitaría de una cantidad mucho más grande de energía para que un electrón haga el cambio de banda. Por otro lado, en un material conductor las dos bandas están demasiado juntas haciendo poco utilizables los efectos del fenómeno. Los materiales amorfos exhiben un comportamiento similar; sin embargo, su comportamiento no es tan uniforme, lo que vuelve difícil su estudio detallado.

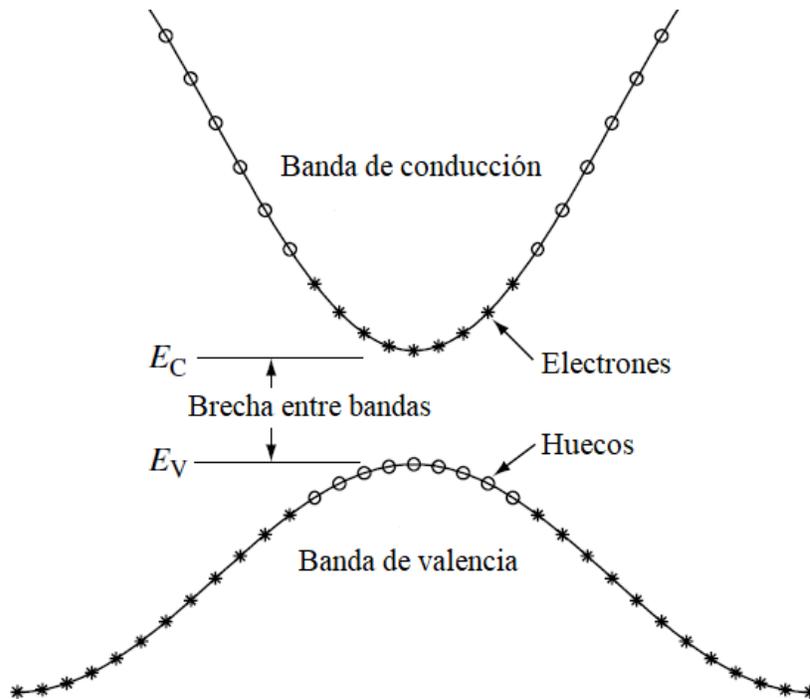


Figura 2. Representación gráfica de los pares electrón-hueco entre las bandas de valencia y conducción (Luque y Hegedus, 2009).

1.3.2 Evolución de los dispositivos fotovoltaicos

Aunque existe una gran cantidad y variedad de materiales para la construcción de celdas solares en la actualidad, tradicionalmente el silicio se ha destacado como el más común. Ha sido aplicado a la tecnología fotovoltaica de tres formas: celdas de silicio monocristalino, siendo estas las más eficientes (alrededor del 12%); celdas de

silicio policristalino que, aunque tienen un rendimiento inferior, este es compensado con un costo menor; y celdas de silicio amorfo con un rendimiento mucho más bajo pero útiles para aplicaciones de baja potencia como relojes y calculadoras (Schallenberg y col., 2008).

Posteriormente se desarrolló una nueva forma de usar el silicio: silicio en bandas y película de silicio. Estas nuevas tecnologías permiten que la celda sea flexible, lo que hace más versátil su aplicación; sin embargo, las investigaciones están enfocadas en nuevos materiales y técnicas para la fabricación de celdas fotovoltaicas que permitan incrementar la eficiencia y abaratar su fabricación.

La máxima eficiencia teórica que puede ser alcanzada por una celda de unión simple es del 33% y en una celda en general es del 44% (Saunders, 2012). La búsqueda de nuevos materiales para celdas solares que permitan acercarse a la máxima eficiencia ha llevado al estudio de diversas posibilidades. Los compuestos que se han encontrado son en su mayoría formados de ciertos elementos de la tabla periódica. El Cuadro 1 muestra una tabla periódica resumida con los elementos que han mostrado características favorables para su uso en la tecnología fotovoltaica.

Cuadro 1. Tabla periódica abreviada con elementos de interés fotovoltaico (Luque y Hegedus, 2009).

I	II	III	IV	V	VI
		B	C	N	O
		Al	Si	P	S
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te

Estos elementos se han usado de diferentes maneras, ya sea con la formación de compuestos entre ellos (comúnmente entre elementos del grupo III y VI), como

dopantes en celdas de silicio y otros materiales, o bien combinando varios de ellos o compuestos de ellos, en un arreglo multicapa. Un ejemplo es el AsGa que ha obtenido eficiencias desde un 18,2% en su forma policristalina y hasta un 25,1% en su forma monocristalina; por otro lado, cuando se ha trabajado en forma multicapa con otros compuestos su eficiencia ha superado el 30% (Luque y Hegedus, 2009, Ibn-Mohammed y col, 2017).

Un compuesto que ha causado especial interés es el $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ pues su costo en comparación a su producción energética es bueno. Se han registrado eficiencias de alrededor del 18% al trabajar con este compuesto en celdas probadas en laboratorio. Otro compuesto que ha llamado la atención es el CdTe pues tiene la posibilidad de ser usado en forma de película delgada, lo que hace sus aplicaciones más diversas; al trabajarse en conjunto con CdS en arreglos multicapa ha registrado una eficiencia de alrededor del 16% (Luque y Hegedus, 2009).

1.3.2.1 Dopantes

La cantidad de electrones y huecos en cada banda de la estructura cristalina controlan la conducción de un material. Estas variables pueden ser controladas por medio de la introducción controlada de impurezas, también conocidas como dopantes, que pueden ser receptores o donantes. Por ejemplo, en un semiconductor de silicio dopado con fósforo, un electrón de la banda de valencia pasa a la banda de conducción por cada átomo de fósforo introducido; esto se debe a los electrones de valencia de cada átomo, el silicio tiene 4 y el fósforo 5, de esta forma 4 electrones del fósforo se usarán para la formación de un enlace covalente con el silicio mientras que el quinto pasará a formar parte de la banda de conducción (Luque y Hegedus, 2009).

Cuando el dopante es donador, es decir cuando aporta electrones libres a la red, se dice que el semiconductor dopado es del tipo n. Cuando el dopante no aporta electrones si no hay huecos, entonces se trata de un dopante aceptor y el semiconductor que lo porte será del tipo p.

1. 4 Celdas solares híbridas

En la búsqueda de la disminución del costo y mejora de la eficiencia para las celdas solares se han explorado diversos materiales como opción para su construcción. Los materiales orgánicos han sido de especial interés por las ventajas que presentan, desde su facilidad para producir dispositivos fotovoltaicos usando técnicas más económicas, hasta los altos coeficientes de absorción que pueden presentar los semiconductores orgánicos. Las técnicas de fabricación de celdas fotovoltaicas utilizando materiales orgánicos permiten la disminución del material empleado por celda ya su vez facilitan los arreglos multicapa, lo que contribuye a un aumento en la eficiencia del dispositivo. Para el año 2012 se habían reportado eficiencias de alrededor del 10% (Wright y Ashraf, 2012).

Debido a la necesidad de seguir incrementando la eficiencia de los dispositivos se comenzó la exploración de otras opciones, dando origen a las celdas solares híbridas. Estos combinan materiales orgánicos (normalmente polímeros) y materiales inorgánicos en forma de nanopartículas, buscando usar las propiedades de ambos materiales en conjunto.

En una celda solar orgánica híbrida, las nanopartículas del material inorgánico hacen la función del receptor de electrones y el material orgánico toma la función del donador de electrones. A diferencia de una celda solar clásica (inorgánica) donde los receptores y donantes de electrones solo tienen una interfaz formando una estructura bicapa, en una celda solar híbrida se tiene una interfaz dispersada dando origen a una estructura de hetero-unión. La interfaz dispersada es posible gracias a que el polímero y las nanopartículas se mezclan, formando un material compuesto donde las nanopartículas se dispersan en la matriz polimérica.

La estructura general de una celda solar híbrida es relativamente simple: consta de un sustrato transparente, hecho de vidrio conductor y de un óxido conductor transparente, conocido como FTO (óxido de estaño dopado con flúor) y tiene la función del cátodo. Posteriormente se encuentra la capa transportadora de electrones ETL

(por sus siglas en inglés), para que la celda tenga un exceso de electrones en la banda de conducción, consta de una capa de un óxido metálico transparente normalmente dióxidos de titanio (Li y col, 2019). Después se coloca una mezcla de polímero y nanopartículas (capa activa). Luego, se emplea una capa de trióxido de molibdeno como la capa transportadora de huecos o HTL por sus siglas en inglés (Dwivedi y col, 2018). Finalmente se agrega una capa de un metal que cumplirá la función de ánodo, que recolecta los huecos, en la que suele usar plata.

El funcionamiento de la celda solar híbrida es muy similar al de la celda clásica. Cuando un fotón es absorbido por el polímero se produce un excitón (par electrón-hueco). Para un excitón existen dos posibilidades: si viaja por el polímero sufrirá de una recombinación, lo que eliminaría la carga volviéndolo inútil para fines de generación de energía; la otra posibilidad es que logre disociarse, pero esto solo sucederá si se localiza en una fase aceptor/donador. En un dispositivo solar orgánico híbrido el polímero cumple con la función de donador y las nanopartículas son la función de receptor, por esta razón son tan importantes en el proceso pues evitan la recombinación y favorecen la de electrones al cátodo.

La Figura 3 muestra gráficamente el funcionamiento de una celda solar orgánica híbrida, en ella se puede apreciar con un fotón ($h\nu$) con energía mayor a la brecha de banda (E_g) del donador o produce un polímero que provee de energía al orbital molecular con menor ocupación (LUMO por sus siglas en inglés). El LUMO del donador debe ser por lo menos 0.3 eV más grande que el LUMO del aceptor (nanopartículas) lo que permitirá el paso del electrón (e^-) desde el donador al aceptor y posteriormente al cátodo. El orbital molecular con mayor ocupación (HOMO por sus siglas en inglés) del donador suele ser de mayor energía que el del receptor, pero de menor energía que el ánodo de la celda para permitir el transporte de los huecos (h^+). De esta forma el LUMO es equivalente a la banda de conducción (BC) y el HOMO a la banda de valencia (BV); Recibí otro nombre porque a diferencia de los átomos cuando se trata de moléculas es difícil cuantificar o conocer con exactitud estas bandas.

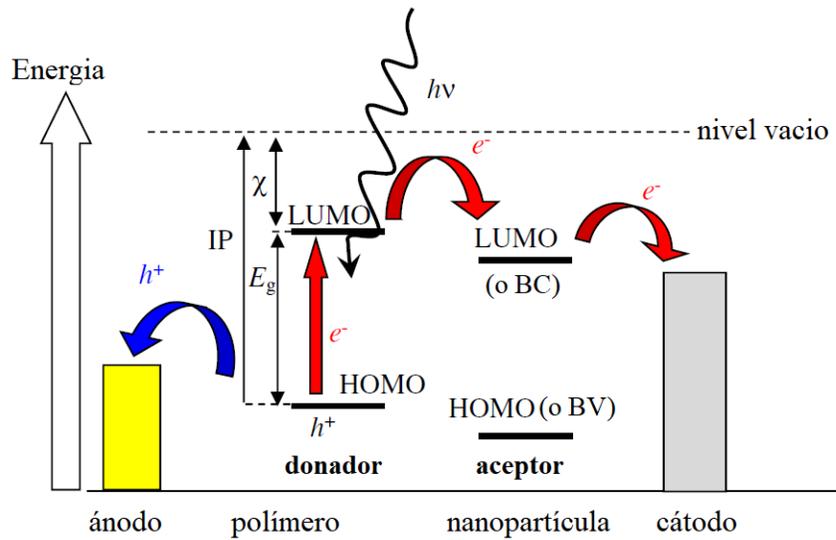


Figura 3. Diagrama del funcionamiento de una celda solar híbrida (Saunders, 2012).

1.4.1 Fabricación de los dispositivos fotovoltaicos híbridos

La fabricación de una celda solar híbrida en laboratorio es un proceso delicado debido a que se trata de un dispositivo elaborado en capas y por ende implica una gran cantidad de variables, por esta razón se dispone de diversas técnicas para la aplicación de cada una de las capas.

La capa de óxido metálico sobre el FTO puede ser añadida mediante el método de recubrimiento de vidrio por rotación (spin-coating) cuando el óxido metálico proviene de una solución sol-gel (Li y col, 2019). Para el caso de la capa activa al provenir de una solución líquida es aplicada de igual manera por el método de spin-coating, cabe mencionar que la aplicación de recubrimientos sobre sustratos por este método generalmente requiere de algún tratamiento térmico posterior (Narayanan y col, 2015).

Para el caso de la capa HTL y del ánodo al provenir de sustancias en estado sólido y no en solución, se suele usar el método de evaporación termal para su aplicación sobre las capas anteriores (Dwivedi y col, 2018).

1.4.1.1 Métodos empleados en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos

El método de recubrimiento por rotación, también conocido como spin-coating es una técnica útil cuando se quiere aplicar una película de manera uniforme sobre un sustrato plano. La técnica consta de hacer rotar el sustrato en el equipo, colocado de una manera que se encuentre fijo, para posteriormente agregar el material que lo recubrirá en el centro de este, dejando que la fuerza centrípeta distribuya el material sobre la superficie del sustrato. El spin-coating favorece la aplicación de recubrimientos que requieren tratamientos posteriores como sinterización o tratamientos térmicos específicos (Narayanan y col, 2015).

La evaporación termal es un método que como su nombre lo indica consta de evaporar por medio de temperatura una sustancia, la evaporación puede darse por ebullición o sublimación. Los equipos de evaporación termal se apoyan en presiones del orden de hasta 10^{-7} mbar con dos finalidades, en primer lugar, facilitan la evaporación de la sustancia a aplicar como recubrimiento y por otro lado reducen los gases residuales en la atmósfera dentro del equipo lo que evita la interacción del material de la fuente del vapor con alguna otra sustancia o bien la contaminación de la película depositada. El calentamiento de la sustancia se consigue por medio de resistencia eléctrica, inducción o bien por medio de un haz de electrones de alta o baja energía (Castillo-Hernández, 2016).

1.4.2 Caracterización de las celdas solares

Para conocer el desempeño de un dispositivo fotovoltaico es necesario ponerlo a prueba mediante un ensayo de simulación solar en las condiciones estándar de operación. En este ensayo se coloca la celda en un simulador solar, que es un equipo con una fuente artificial de radiación, normalmente en base a una lámpara de arco

de xenón, que emula las condiciones de la radiación solar a nivel de piso, con la ventaja de la eliminación de las variables naturales como temperatura, nubosidad, humedad, etc., mismas que pueden ser controladas con facilidad dentro de un laboratorio (Rodríguez-Rosales, 2018)

Como resultado del ensayo en simulador solar se obtuvieron curvas de voltaje contra intensidad iluminada, mismas que establecieron parámetros para el cálculo posterior de la eficiencia de la celda.

1.4.3 Parámetros del comportamiento de las celdas solares

Conocer el comportamiento de las celdas solares no solo se limita a su eficiencia, si bien es un parámetro importante, comúnmente al que más importancia se le da, no es el único empleado en medir el comportamiento de una celda solar.

La eficiencia puede ser calculada usando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

Donde, I_{sc} es la intensidad de corriente en corto circuito, V_{oc} es el voltaje en circuito abierto, FF es el factor de forma y P_{in} es la potencia solar (radiación) incidente sobre la celda solar

De manera simple se puede decir que la eficiencia de una cantidad de celda solar nos permite conocer la de energía solar que esta logra transformar en energía eléctrica, sin embargo, como muestra la figura anterior conocer este parámetro requiere de conocer algunos otros previamente, el simulador solar nos permite conocer la curva de intensidad de corriente y esta curva a su vez nos permite encontrar el factor de forma.

El factor de forma es un valor que evalúa que tan cuadrado es la curva I_{sc} vs V_{oc} , este valor siempre será menor a 1 o al 100%, puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}}$$

donde FF es el factor de llenado, I_{mp} es la densidad de corriente a la máxima potencia, V_{mp} es el voltaje a máxima potencia, I_{sc} es la densidad de corriente en corto circuito y V_{oc} es el voltaje en circuito abierto.

Gráficamente se puede explicar como la ratio entre el área del rectángulo que se forma con las líneas perpendiculares a I_{sc} y V_{oc} y el área del rectángulo que se forma en el punto justo de la curva donde el voltaje y la intensidad alcanzan su máximo simultáneo, como lo muestra la Figura 4 (Luque y Hegedus, 2009).

1.5 Nanopartículas

Se conoce como nanopartículas a las partículas de un material cuyo tamaño se encuentra entre 1 y 100 nm, tienen la peculiaridad de exhibir propiedades que el mismo material, con un tamaño de partícula superior, no presenta. Las nanopartículas cuentan con algunas características de especial interés pues de ellas dependen gran parte de sus propiedades, como su distribución, tamaño, morfología y estructura cristalina. Las propiedades únicas de este tipo de materiales los ha hecho de especial interés para diversas aplicaciones entre las que destaca su uso en la tecnología fotovoltaica (Jamkhande y col, 2019).

En términos de morfología existen diversas formas en que las nanopartículas suelen presentarse. La Figura 5 muestra tres de las formas más comunes: la forma conocida como puntos o puntos; la forma de varillas o rods y la forma de tetrapods o tetrápodos, captadas por microscopía electrónica de transmisión (MET por sus siglas).

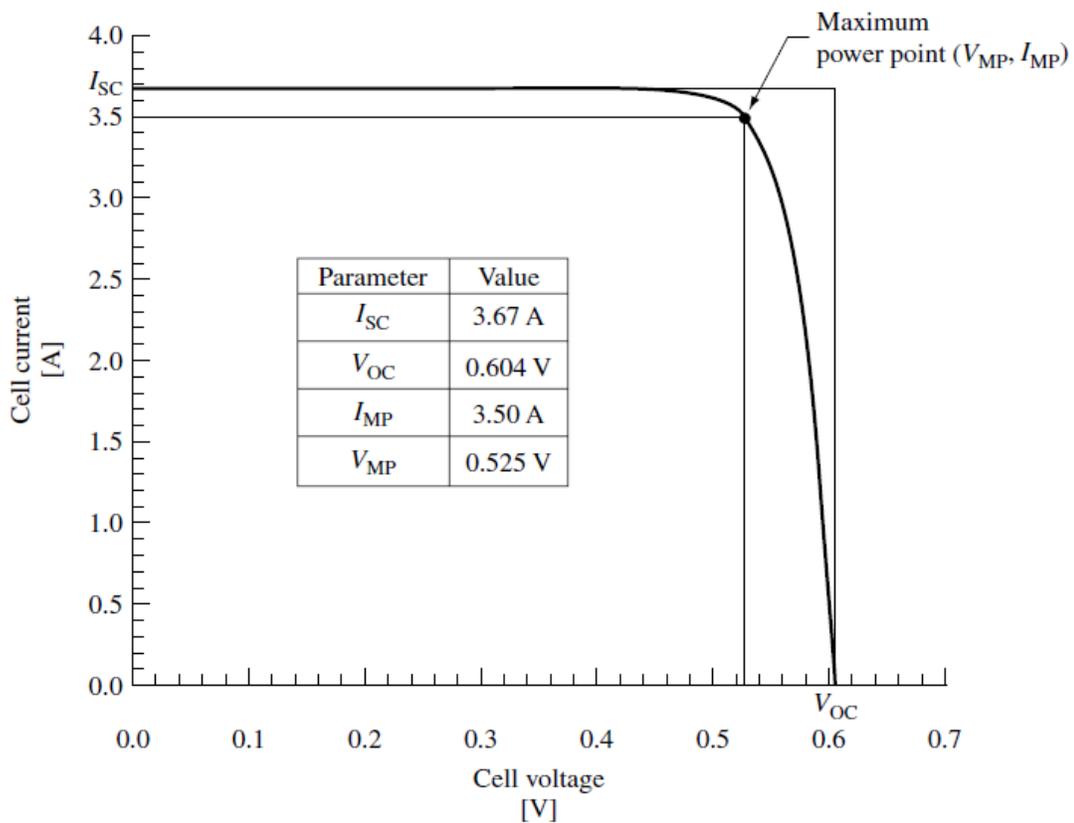


Figura 4. Curva de voltaje contra intensidad de corriente para una celda solar de silicio, así como, el rectángulo formado por I_{SC} y por V_{OC} y el rectángulo formado por en el punto de máxima potencia de la celda (Luque y Hegedus, 2009).

Se ha estudiado el efecto de diversos compuestos en su forma de nanopartículas en celdas solares orgánicas híbridas como: CdSe, CdS, CdTe, Si, PbS, ZnO, Cu₂S y FeS₂. Sin embargo, solo algunos compuestos muestran un incremento considerable a la eficiencia del dispositivo (Sharma y col, 2016). El Cuadro 2 muestra los valores del mayor incremento en eficiencia registrado, considerando las mejores condiciones estudiadas hasta el 2018 para algunos compuestos.

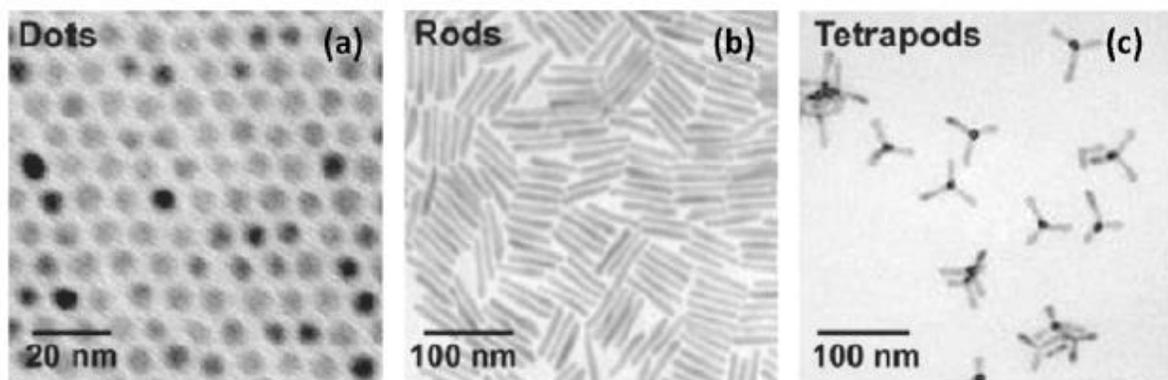


Figura 5. Tres de las morfologías más comunes en las nanopartículas, a) dots o puntos, b) rods o varillas y c) tetrapods o tetrápodos (Wright y Ashraf, 2012).

Cuadro 2. Incremento porcentual a la eficiencia de una celda solar híbrida para nanopartículas de algunos compuestos (Liu y col, 2012; Yao y col, 2015; Sharma y col, 2016; Imran y col, 2018).

Compuesto	CdSe	CDS	CdTe	ZnO	Cu ₂ S	FeS ₂	PbSSe
Incremento máximo de eficiencia	4,20%	4,41%	4,32%	3,39%	3,39%	2,89%	5,50%

1.5.1 Nanopartículas de sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio es un semiconductor binario del tipo II-VI. Es conocido por sus propiedades como material fotoactivo y por sus buenas propiedades de transporte de cargas. Debido a su brecha de banda de 2.4 eV es útil para ser usado como receptor en la tecnología solar híbrida. Este tipo de materiales mejoran sus propiedades electrónicas, de fotoconducción y fotoluminiscencia cuando se

encuentran como nanopartículas a comparación de cuando tienen un tamaño de partícula superior (Mohanraj y col, 2017; García-Carbajal y col, 2019).

El sulfuro de cadmio puede presentar dos estructuras cristalinas diferentes: hexagonal (a veces también llamada hexagonal bipiramidal) y cúbica como lo muestra la Figura 6 (Rivera-Nieblas, 2015). Algunos autores ilustran la estructura de manera más precisa comparándola a la que presentan los minerales de zinc, wurtzita para el caso de la hexagonal y blenda en el caso de la cúbica, ambas fases presentan una energía intrínseca similar. La fase hexagonal es estable bajo condiciones de presión y temperatura normales mientras que la fase cúbica es metaestable a estas condiciones, aunque se ha considerado que la estabilidad y presencia de las dos fases también depende del tamaño de partícula. La fase cúbica suele ser más común en tamaños menores (Cao y col, 2013).

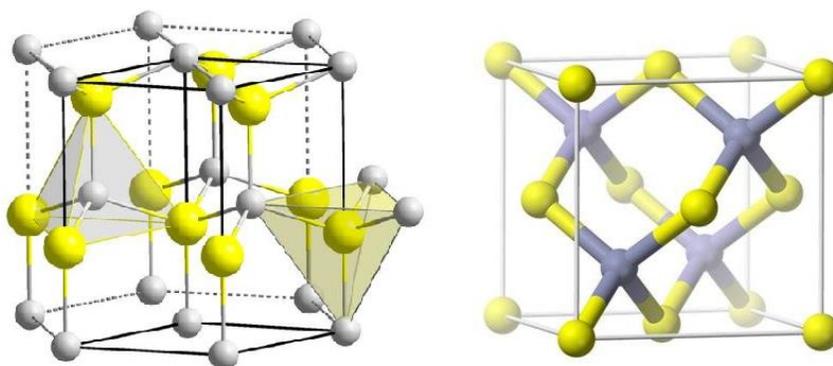


Figura 6. Estructura hexagonal y cúbica presentada por el sulfuro de cadmio (Rivera-Nieblas, 2015).

La obtención de las diferentes posibilidades de estructura cristalina, morfología y su combinación depende directamente del método de síntesis por el que se preparan las nanopartículas y las variables que lo afectan (temperatura, tiempo, reactivos, concentraciones, etc.), por lo que modificar el tipo de síntesis afectará también el desempeño de la celda solar.

1.5.2 Métodos de síntesis

Al ser el método de síntesis de las nanopartículas un punto tan determinante en el desempeño y características de estas, se han realizado diversos estudios usando diferentes técnicas de síntesis.

El método de coprecipitación ha sido reportado por diversos estudios, se ha obtenido la síntesis exitosa de nanopartículas de CdS usando acetato de cadmio y sulfato de sodio como precursores obteniendo de ellos nanoclusters del compuesto en cuestión (Rao y col., 2011), se ha logrado también, sintetizar nanopartículas de CdS por el método de coprecipitación a partir de cloruro de cadmio y sulfato de sodio obteniendo nanopartículas de forma esférica (Devi y col., 2015).

Se han obtenido nanopartículas de sulfato de cadmio por métodos solvotermales usando acetato de cadmio y tioacetamida como precursores y agua desionizada como solvente y, haciendo de uso de una autoclave como apoyo para mantener la temperatura de reacción. De este método se obtendrán nanopartículas con morfología de tetrápodos (Yue y col, 2021).

Usando un método de calentamiento térmico bajo atmósfera de nitrógeno también ha sido posible sintetizar nanopartículas de CdS, para ello se usó etil-xanato de cadmio (II) como precursor y aceite de ricino como solvente, alcanzando en el proceso una temperatura de 100 °C. Como resultado se consiguieron nanopartículas esféricas que a su vez formaron nanoclusters (Mensah y col, 2021).

Adicionalmente a los métodos previamente mencionados, han sido reportados otros métodos de síntesis de nanopartículas como los son, reacciones hidrotermales, combustión de soluciones, pirolisis en spray, deposiciones por baño químico, métodos asistidos por microondas, reacciones por reflujo, reducción química, métodos asistidos por líquidos iónicos entre otros (Dabhane y col, 2021).

1.5.3 Métodos de caracterización

Los compuestos obtenidos por procesos de síntesis deben ser caracterizados como parte del proceso de asegurar que estos son el compuesto buscado y que poseen las características deseadas. Cuando se trata de un compuesto sintetizado con la finalidad de obtenerlo en tamaño de nanopartículas además de la composición, será importante caracterizar tanto su morfología como su tamaño y para el caso de materiales con fines fotovoltaicos también será importante conocer parámetros como la brecha de banda.

1.5.3.1 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido, conocida comúnmente como MEB, es una herramienta de suma importancia para la ingeniería de materiales pues permite medir las características microscópicas, hacer estudios de la microestructura, examinar contaminantes en la superficie de los materiales, entre otros parámetros de importancia en los materiales.

Mientras que la microscopia óptica dirige un haz de luz a la muestra, la microscopia MEB dirige un haz de electrones enfocado a un punto de la superficie de la muestra y posteriormente recoge las señales electrónicas emitidas por la muestra codificándolas en una imagen con una profundidad de campo unas 300 veces superior a la de un microscopio óptico, la resolución de la mayoría de los instrumentos MEB es de aproximadamente 5 nm con amplificaciones de hasta 100.000 x.

La Figura 7 muestra un diagrama de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido, donde un cañón de electrones genera un haz de electrones que viaja por un tubo al vacío, que está dirigida a una parte de la muestra donde los electrones interactúan con su superficie realizando un barrido e interactuando con las protuberancias de la muestra para finalmente pasar por un sistema de captación de electrones y así generar una imagen (Smith y Hashemi, 2006).

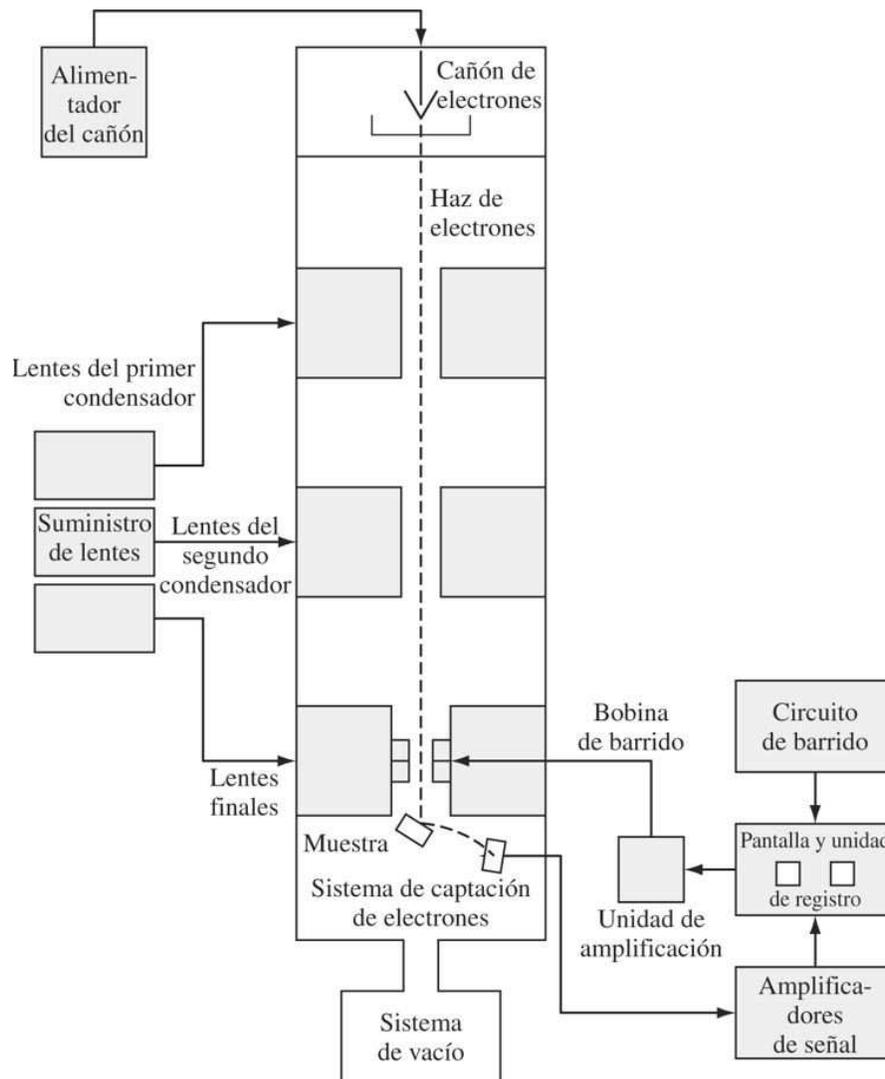


Figura 7. Diagrama básico del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (Smith y Hashemi, 2006).

1.5.3.2 Microscopia electrónica de transmisión

En la microscopia electrónica de transmisión, también conocida como MET, se produce un haz de electrones por medio de un filamento de tungsteno calentado que se encuentra en la parte superior del instrumento de una columna evacuada, dicho haz se acelera hacia la parte inferior de la columna usando un alto voltaje. Posteriormente con el uso de serpentines electromagnéticos se condensa el haz de electrones, que luego se hace pasar a través de la muestra. A medida que los electrones pasan a través de la muestra, algunos se absorben y otros se dispersan cambiando así de dirección. Finalmente, el haz de electrones se enfoca con una lente magnética, se magnifica y se proyecta sobre una pantalla fluorescente, puede formar una imagen ya sea reuniendo a los electrones directos o a los electrones dispersos, si se seleccionan los primeros se obtiene una imagen de campo brillante, y si se seleccionan los segundos, se produce una imagen de campo oscuro.

La Figura 8 muestra un esquema de operación del microscopio electrónico de transmisión, se puede observar que todas las lentes están colocadas en una columna que debe trabajar al vacío durante la operación. El recorrido que hace del haz de electrones desde su emisión hasta el final de la imagen transmitida proyectada se indica por flechas. La muestra debe ser suficientemente delgada para que permita que el haz de electrones sea transmitido a través de ella, la muestra se coloca entre el condensador y el objetivo (Smith y Hashemi, 2006).

1.5.3.3 Difracción de rayos x

Se puede definir la difracción como el fenómeno que ocurre cuando una onda interactúa con una serie de obstáculos que cumplen dos requisitos importantes, en primer lugar, que los obstáculos son capaces de dispersar la onda y en segundo lugar que estos están separados por distancias comparables a la magnitud de la longitud de onda. En la difracción pueden darse interacciones denominadas como constructivas, es decir donde las ondas se suman y también pueden darse interacciones destructivas, es decir donde las ondas se anulan entre sí.

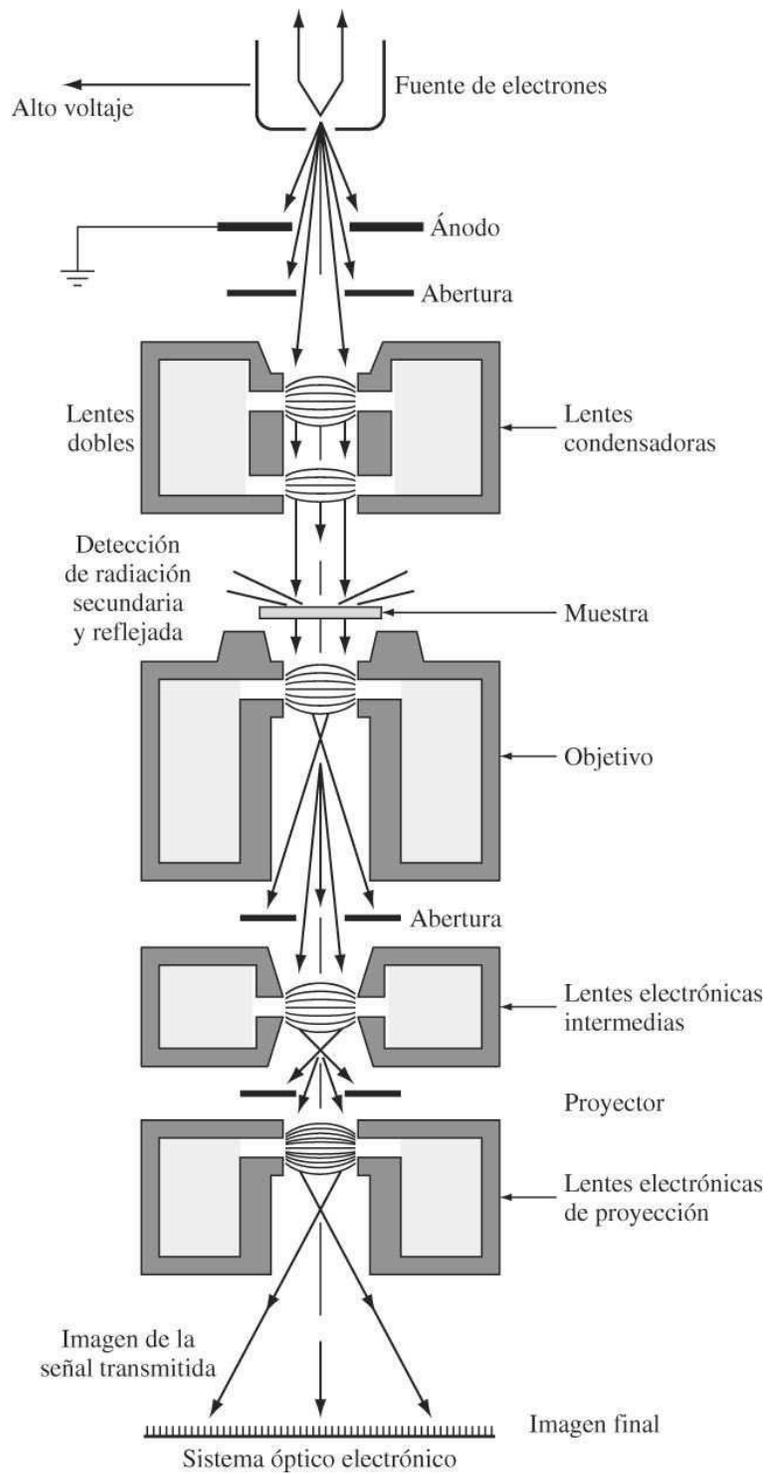


Figura 8. Diagrama de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión (Smith y Hashemi, 2006).

La difracción puede ser aprovechada para conocer algunos parámetros de interés en la caracterización de compuestos como, las distancias interplanares de sólidos cristalinos y el tipo de celda unitaria que posee un compuesto. Específicamente, esto es posible cuando la onda en cuestión es generada por rayos X, pues la longitud de onda de estos es muy similar a los espacios interatómicos de los sólidos. La Figura 9 muestra un esquema donde un haz incidente de rayos x interactúa con dos planos paralelos de átomos (A-A' y B-B'), el haz es disperso por los átomos marcados como P y Q creando una interferencia constructiva.

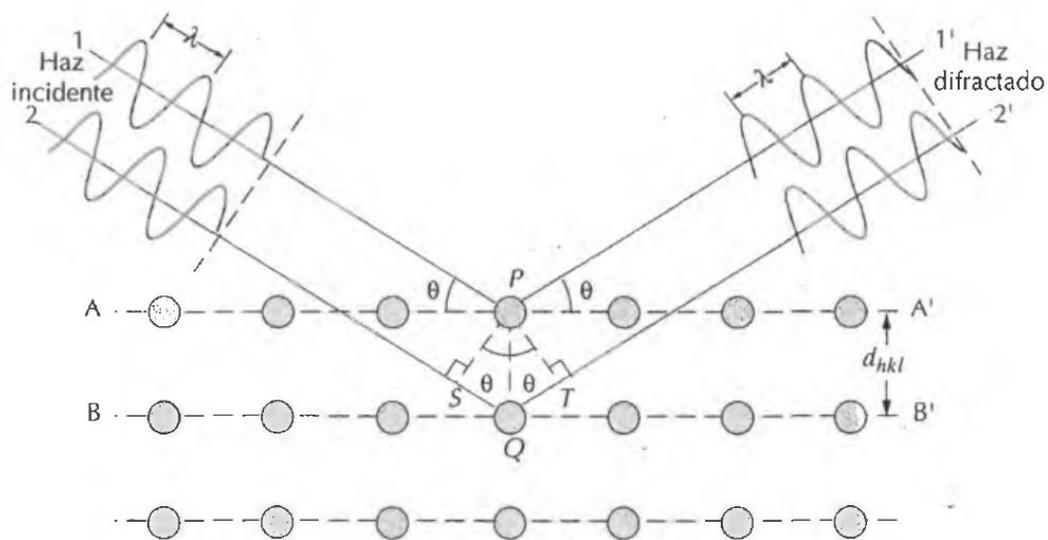


Figura 9. Esquema de la difracción generada de la interacción de rayos x con dos planos de átomos paralelos (Callister, 2004)

El fenómeno de la difracción puede ser aprovechado por medio de un instrumento llamado difractómetro, en el que se expone una muestra pulverizada a radiación de rayos X monocromática, al ser cada partícula de polvo un cristal orientado de manera libre se asegura que algunos de ellos habrán en la posición idónea para que sus planos cristalográficos cumplan los requisitos para que se dé la difracción. El difractómetro permitirá conocer los ángulos en que ocurre la difracción, para que

posteriormente por medio de la ley de Bragg se puedan conocer las longitudes interatómicas, pues esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos X que se inciden en la muestra y el ángulo en que se da la difracción, y la longitud interatómica (Callister, 2004).

1.5.3.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica instrumental que permite conocer los modos vibracionales de las moléculas, información que puede ser altamente preciada al caracterizar un compuesto pues estos modos vibracionales serán siempre iguales para un compuesto en específico. Aunque su funcionamiento es similar a la espectroscopia de infrarroja, a menudo la técnica Raman es superior cuando se trata de inorgánicos, debido a que se pueden utilizar soluciones acuosas. Además, las vibraciones de los enlaces inorgánicos son a menudo activas en Raman.

Los espectros Raman se obtienen como resultado de irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser que genera una radiación monocromática que puede estar en el espectro visible o infrarrojo. Durante este proceso se busca que el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo se registre con ayuda de un espectrómetro apropiado, normalmente se usa un ángulo de 90°.

La intensidad de las líneas Raman es con mayor intensidad a la intensidad de la fuente, llegando a ser cuando mucho un 0,001% de esta. Aunque esta razón podría sugerir bandas que es más difícil detectar las bandas Raman que las vibracionales del infrarrojo, en la actualidad se cuenta con detectores altamente sensibles que hacen a los espectros Raman tan fáciles de obtener como los espectros de infrarrojo (Skoog y col., 2008).

1.5.3.5 Espectroscopia de UV-Vis

La espectroscopia de UV-Visible o UV-Vis es una técnica basada en la capacidad de una sustancia, material o solución de absorber una parte de la radiación que es emitida sobre esta y transmite otra parte de la radiación, al fenómeno de absorber la

radiación se le conoce como absorbancia mientras que al fenómeno que permite la transmisión de esta se le conoce como transmitancia. Los instrumentos de espectroscopia UV-Vis permiten medir ambos parámetros al poder seleccionar el más conveniente según sea el caso.

El espectroscopio de UV-Vis funciona al emitir un haz de luz monocromática sobre una muestra, dicho haz de luz interactúa con la muestra, mismo que bajo las condiciones apropiadas absorbe una parte de la radiación y transmite otra parte, estas cantidades son captadas por un detector que producirá un espectro de absorción o espectro de UV-Vis que cuenta con la propiedad de ser único para cada muestra lo que permite usar esta técnica con muchas cualitativas para detectar la presencia de alguna sustancia de interés (Skoog y col., 2008).

1.6 Polímeros en la tecnología fotovoltaica

En su papel como material donante un polímero debe cumplir con propiedades específicas. Primeramente, debe ser un polímero conjugado es decir debe contar con enlaces π alternados en su estructura, esta estructura le proporciona al polímero en cuestión de propiedades de semiconducción básica en la tecnología fotovoltaica. Lo ideal es que el polímero cuente con una brecha de banda menor a 1.74 eV; usar una brecha de banda pequeña permite usar una mayor sección del espectro electromagnético como radiación útil y aun así es la posibilidad de formación de excitones es buena (Wright y Ashraf, 2012).

El estudio de los polímeros para la tecnología fotovoltaica se ha centrado en algunos compuestos en específico que poseen las propiedades descritas. Algunos de los compuestos más comunes se muestran en la Figura 10; Estos compuestos reciben nombres abreviados puesto que su nombre completo (en nomenclatura IUPAC) puede llegar a ser muy largo para fines prácticos.

Considerando el polifenil vinil (PPV) como referencia por ser uno de los primeros polímeros estudiados para aplicación fotovoltaica, los otros polímeros exhiben un

mejor comportamiento en relación con su capacidad de movilidad de huecos. El interés por el estudio de uno u otro polímero ha ido cambiando con el tiempo; sin embargo, ningún polímero ha sido estudiado por completo pues existen excesivas variables a considerar que pueden afectar la eficiencia de una celda solar híbrida.

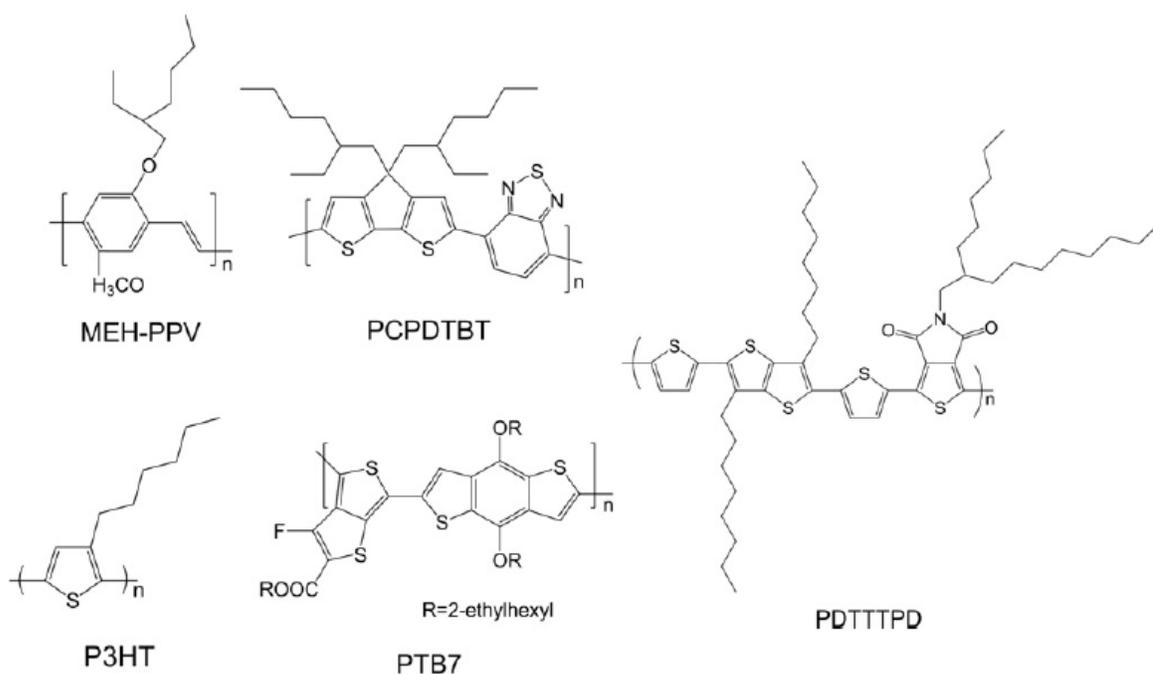


Figura 10. Estructuras de algunos polímeros usados en la tecnología fotovoltaica (Wright y Ashraf, 2012).

1. 6.1 Polímeros P3HT y PCBM

El P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)) fue uno de los primeros polímeros semiconductores que llamó la atención. Cuenta con una brecha de banda aproximada de 1.9 eV (Ren y col, 2011) lo que lo hace mejor para su uso en la tecnología de celdas solares orgánicas híbridas, pero no ideal pues se reduce la sección del espectro electromagnético con el que puede trabajar. ya sea por sí mismo o en compañía de otros polímeros como el PCBM con el que frecuentemente se le

asocia. de diferente estructura (Wright y Ashraf, 2012; Imran y col, 2018; García-Carbajal y col, 2019) lo que implica que aún existe mucho espacio para mejorar el desempeño al usar esta combinación de materiales.

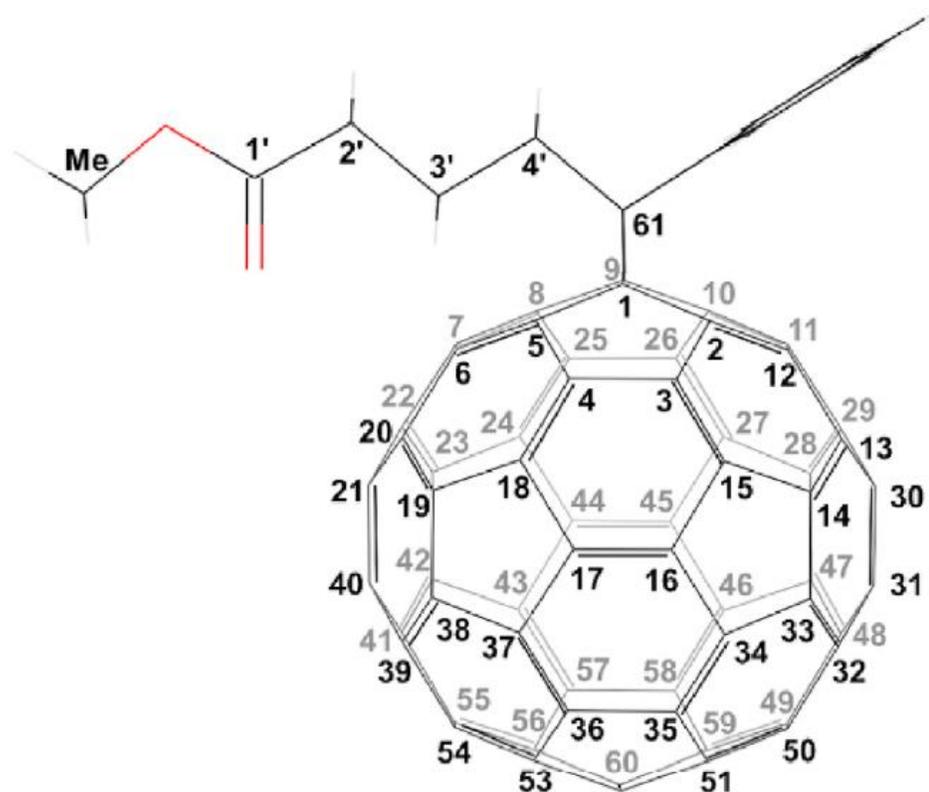


Figura 11. Estructura del polímero PCBM (Liu y col., 2021)

El PCBM es un polímero derivado del fullereno también conocido como metil-4-[61-fenil,30H-1,9-ciclo(C₆₀h)]fullereno-1,9-yl[butanoato] o como fenil C₆₁ metil éster de ácido butírico, la Figura 11 muestra la estructura del polímero PCBM. Fue reportado inicialmente por Wudl Hummelen y sus colaboradores en 1995 como una de las muestras obtenidas como producto de adiciones hechas al fullereno C₆₀, en la búsqueda de conseguir un análogo del C₆₀ de mayor solubilidad. El PCBM es una

molécula orgánica del tipo con propiedades electrónicas, principalmente como receptor de electrones en aplicaciones fotovoltaicas (Liu y col., 2021). Para el PCBM se ha informado una brecha de banda de aproximadamente 2.4 eV (Ren y col., 2011) que si bien en un primer momento no parece ser óptimo para su aplicación fotovoltaica el PCBM cuenta con una gran cantidad de enlaces π conjugados que generan 33 mecanismos de resonancia (Liu y col., 2021) que lo han vuelto uno de los compuestos usados más frecuentemente en la fabricación de celdas solares.

2. HIPÓTESIS

La adición de nanopartículas de sulfuro de cadmio a una celda orgánica base P3HT/PCBM puede aumentar su eficiencia fotovoltaica.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Desarrollar una celda orgánica híbrida base P3HT/PCBM dopada con nanopartículas de sulfuro de cadmio sintetizadas mediante un método químico.

3.2 Objetivos particulares

- Comparar los métodos de síntesis por coprecipitación y de síntesis por inyección en caliente para la obtención de nanopartículas de CdS.
- Optimizar las condiciones para la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cadmio.
- Caracterizar las nanopartículas de sulfuro de cadmio obtenidas usando para ello métodos instrumentales.
- Desarrollar una celda solar orgánica híbrida tipo: FTO/TiO₂/Polímero: nanopartículas/MoO₃/Ag.
- Caracterizar eléctricamente las celdas obtenidas mediante simulación solar.

4. METODOLOGÍA

4.1 Materiales

4.1.1 Reactivos

- Cloruro de cadmio
- Tioacetamida
- Etilenglicol
- 1,2-diclorobenceno
- Acetato de cadmio $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$
- Ácido fluorhídrico
- Agua desionizada
- Azufre en polvo
- Cloroformo
- Etanol absoluto
- Isopropóxido de titanio IV
- Mezcla crómica
- Nitrógeno gaseoso
- Oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$)
- Óxido de molibdeno VI
- P3HT en polvo
- PCBM en polvo
- Vidrio FTO

4.1.2 Equipos

- Agitador magnético
- Baño de ultrasonido
- Caja de guantes
- Campana de extracción

- Centrífuga
- Difractómetro de rayos X
- Espectrofotómetro de UV-Vis
- Espectrofotómetro Raman
- Evaporador al vacío
- Jeringa
- Manguera de caucho
- Mantilla de calentamiento
- Matraz de 3 bocas
- Microespátula
- Microscopio electrónico de transmisión
- Mufla
- Pipetas Pasteur
- Platón con depresión
- Simulador solar
- Recubrimiento giratorio
- Termómetro

4.2 Métodos

4.2.1 Síntesis de nanopartículas de CdS

4.2.1.1 Método de coprecipitación

Para la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cadmio por el método de coprecipitación se usaron 0.9166 g de cloruro de cadmio (CdCl_2) y 0.3756 g de tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) como precursores, es decir se usó una proporción molar de 1:1 de estos compuestos en 50 mL de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) como solvente. Se mantuvo la reacción a 95 °C (se realizaron ensayos a 1, 2 y 4 h), para posteriormente permitir que la reacción se enfriara hasta temperatura ambiente.

Los precipitados obtenidos de la reacción se sometieron a un lavado usando agua desionizada y etanol en la misma proporción, apoyándose en el método de centrifugación. Se realizaron varios lavados repitiendo el mismo método.

Finalmente, la solución final se sometió a un secado en horno a 100 °C por 2 h para obtener las nanopartículas de sulfuro de cadmio en polvo, las mismas que posteriormente se caracterizaron.

4.2.1.2 Método por inyección en caliente

Para la síntesis de nanopartículas de sulfuro de cadmio por el método de inyección en caliente, método con el que se buscó favoreciendo la nucleación del compuesto, se usaron dos compuestos como precursores, el acetato de cadmio dihidratado y el azufre en polvo. En una bola matraz de tres bocas se colocaron 0,2667 g de acetato de cadmio dihidratado (1 mmol) junto con 15 mL de oleilamina como solvente. Se construyó un reactor como se muestra en la Figura 12, colocando dentro del matraz un agitador magnético, usando la boca central para colocar un termómetro y las otras dos bocas, como entrada y salida de nitrógeno gaseoso para mantener la síntesis bajo una atmósfera inerte.

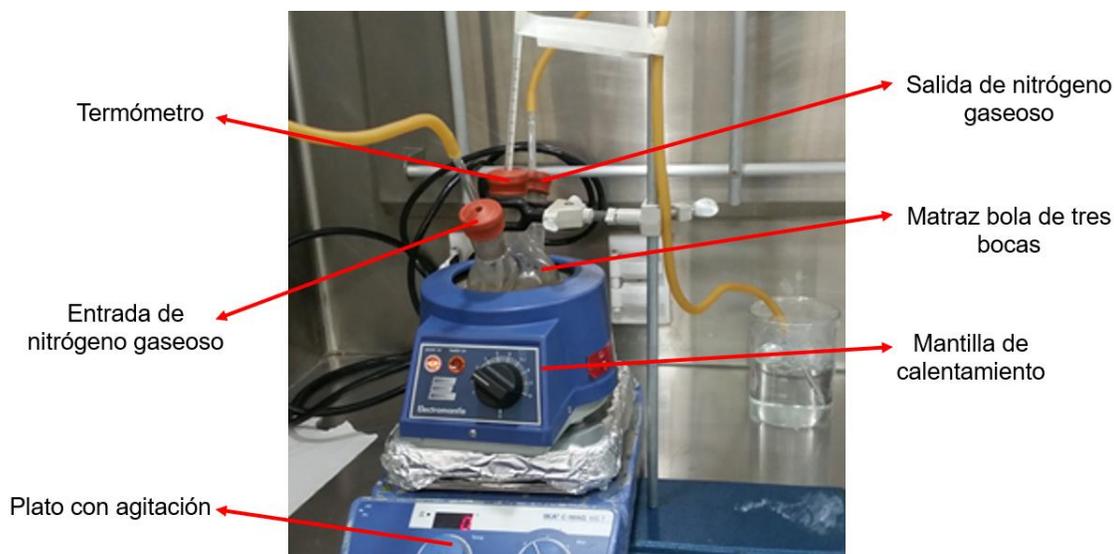


Figura 12. Diseño del reactor para la síntesis de nanopartículas de CdS.

Se colocó el reactor en una mantilla de calentamiento que a su vez se colocó sobre un plato con malestar, se calentó el reactor con malestar constante hasta que la solución contenida alcanzó la temperatura deseada de manera estable, se produjo ensayos a 160 °C, 190 °C y 210 °C para determinar la temperatura más adecuada para el proceso.

En un tubo para microcentrífuga se colocaron 0.1924 g de azufre en polvo (6 mmol) y 5 mL de oleilamina como solvente, con la finalidad de obtener una solución homogénea sin partículas sólidas suspendidas en ella se realizará la solubilización en un baño ultrasónico. Se usó una concentración de azufre superior para favorecer la interacción entre las moléculas de acetato de cadmio y los átomos de azufre puesto que los segundos son mucho más pequeños.

La solución de azufre fue inyectada una vez que la solución del reactor alcanzó la temperatura del ensayo, de tal manera que ocurriría un choque térmico en el reactor que favorecería la nucleación. Una vez recuperada la temperatura de trabajo, se mantuvo la reacción por un tiempo específico (2 h para el primer ensayo a cada temperatura y 30 min, 1 h y 4 h para los ensayos a la temperatura que fue determinada como la mejor).

Terminado el proceso se dejó enfriar el reactor a por debajo de los 100 °C antes de destaparlo y cortar el flujo de nitrógeno. Una vez destapado el reactor se agregaron 14 mL de etanol absoluto y posteriormente 7 mL de cloroformo, con la finalidad de detener la reacción.

Se centrifugó la solución obtenida por 20 min a 5000 rpm para separar las nanopartículas del solvente, se desechó el solvente y se realizó un proceso de lavado disolviendo las nanopartículas usando etanol absoluto (7 ml) y el baño ultrasónico, una vez disueltas se agregaron 7 mL de cloroformo y se centrífugo la solución nuevamente a 5000 rpm por 10 min, completando así el primer lavado. Se repitió el proceso de lavado 4 veces más, terminado el último lavado se disolvieron las nanopartículas usando 2 mL de etanol absoluto y apoyándose con el baño

ultrasónico, se colocó la solución en un crisol para su secado en horno a 100 °C por 2 h.

4.2.2 Caracterización de nanopartículas de CdS

A las muestras de nanopartículas obtenidas se les realizó una caracterización por medio de técnicas analíticas instrumentales, se enviaron para ser analizadas por difracción de rayos X y microscopia electrónica en las instalaciones del CFATA-UNAM en Querétaro para determinar la estructura cristalina de las muestras, así como su morfología. Se analizaron por medio de espectrometría Raman como complemento de su caracterización estructural y por espectrofotometría de UV-Vis para su caracterización óptica, ambas técnicas en las instalaciones de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro.

4.2.3 Preparación del sustrato

Para la construcción de la celda solar primeramente se preparó el sustrato, para ello se usó de vidrio compuesto de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) mismo que se cortó en pequeños rectángulos de 3.5 cm x 7 cm. Se lavaron usando detergente neutral y enjuagando con agua desionizada. Posteriormente se llevó un baño ultrasónico usando diferentes solventes, agua desionizada, acetona, isopropanol, metanol y agua desionizada nuevamente, por 15 minutos con cada solvente. Todo lo anterior para eliminar cualquier tipo de impureza de la superficie del sustrato.

4.2.4 Preparación de soluciones

La capa de TiO₂ que cumple la función de transportar los electrones es la primera que se debe aplicar sobre el sustrato, para ello fue necesario preparar una solución precursora usando isopropóxido de titanio IV, ácido fluorhídrico y etanol absoluto. Se prepararon dos soluciones diferentes, ambas haciendo uso de una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno. La primera solución se prepara agregando 0.1117 mL de ácido fluorhídrico a 14.2 mL de etanol, la segunda agregando 4 mL de isopropóxido de titanio IV a 14.2 mL de etanol absoluto. Finalmente se adicionó la

imprimación a solución (solución de HF) a la segunda (solución de isopropóxido de titanio IV) lentamente para así obtener la solución precursora.

Para la capa activa (nanopartículas de CdS y polímero) se requiere una solución que contenga las nanopartículas y el polímero en cuestión (solución activa). Para ello se hizo uso de dos polímeros diferentes, el P3HT y el PCBM; clorobenceno y las mejores nanopartículas obtenidas de la síntesis. Se disolvieron ambos polímeros (P3HT:PCBM) en proporción 1:0.8 en 0.97 mL de 1,2-diclorobenceno. Subsecuentemente se añadieron diferentes cantidades de nanopartículas de CdS para obtener soluciones con proporciones (P3HT:PCBM:CdS) 1:0.8:0, 1:0.8:0.2, 1:0.8:0.4 y 1:0.8:0.8 de tal manera que se obtenga una solución de cada polímero a cada una de las concentraciones de nanopartículas. Las soluciones obtenidas fueron mezcladas por separado a 60°C por 12 h.

4.2.5 Fabricación de la celda solar híbrida

La celda solar orgánica híbrida fue fabricada aplicando capas de los diferentes materiales que la conforman en un arreglo de la siguiente manera: FTO/TiO₂ /polímeros: nanopartículas/MoO₃/Ag.

Sobre el sustrato de FTO se depositó una capa de TiO₂ por medio de la técnica de recubrimiento por rotación, para ello se emplearon 50 µL de diferentes diluciones (1:1, 1:4, 1:8, 1:10 y 1: 20) de la solución precursora de titanio y etanol absoluto con la finalidad de conocer la dilución con la que se genera la mayor eficiencia. La solución se aplicó a 4500 rpm por 50 s, con lo que se obtuvo una capacidad de 50 nm de espesor aproximadamente. Las películas obtenidas se sometieron a un tratamiento térmico de triple ciclo, primeramente 2 ha 200 °C, posteriormente 3 ha 500 °C para finalizar con 1 h a 35 °C.

Las películas de TiO₂ fueron transferidas a una caja de guantes para la realización del depósito de la solución activa, descubriendo una película de 100 nm de espesor aproximadamente, para ello se usaron 250 µL de la solución activa que se deposita

ron sobre la capa de TiO_2 previamente fabricado, se usó una velocidad de 2600 rpm por 50 s, para posteriormente ser tratado térmicamente sobre un plato caliente a 120°C por 10 minutos y un enfriamiento posterior de 10 minutos a la temperatura ambiente.

La capa de MoO_3 se depositó sobre la capa activa usando el método de evaporación termal, para ello se usaron 5 mg de MoO_3 en polvo que serán colocados a una distancia de trabajo de 20 cm, como se muestra en la Figura 13, dentro en una cámara de vacío a una presión de 7.9×10^{-5} mbar. Se empleará una corriente eléctrica inicial de 40 A que se irá incrementando 10 A cada 30 s hasta alcanzar los 120 A donde mejorará para un tiempo de deposición de 8 minutos como resultado se obtuvo una capa de 20 nm de espesor aproximadamente.

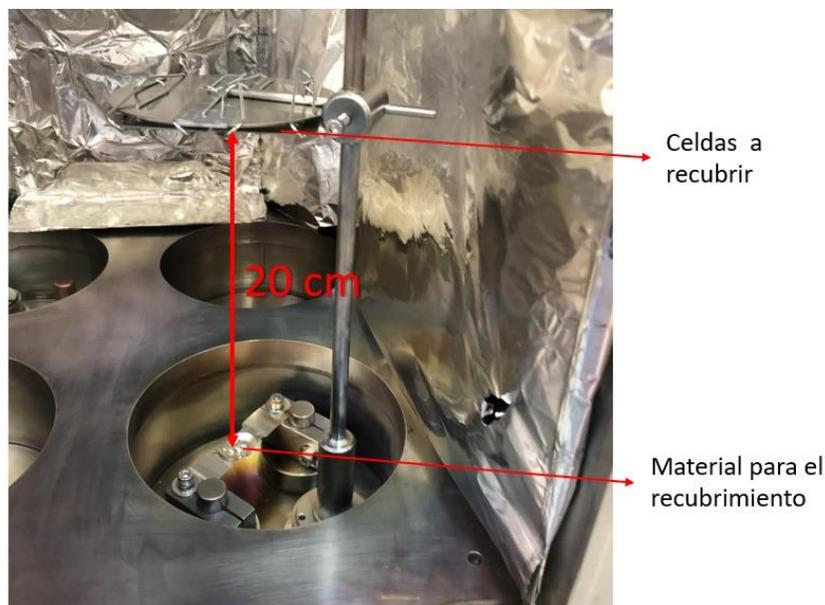


Figura 13. Arreglo para la termo deposición en vacío de MoO_3 y Ag sobre la celda solar.

Finalmente, el dispositivo terminado de fabricarse con un termo deposito en vacío de plata sobre la capa de MoO_3 , con lo que se formaran los contactos eléctricos. Para

este proceso se hizo uso de pequeños trozos de plata (300 mg) que fueron limpiados con una solución 1:3 de ácido clorhídrico por 2 minutos. Este depósito se realizó usando una laminilla especial que permitió que el depósito se realizara en puntos específicos para así poder formar los contactos circulares de 3 mm de diámetro. El depósito se funcionó bajo una presión aproximada de 7.9×10^{-5} mbar, con una distancia de trabajo de 20 cm y un incremento de corriente análogo al del depósito de MoO_3 , con la diferencia de que el tiempo final de deposición en este caso fue solo de 4 minutos a una corriente eléctrica final de 120 A. El dispositivo terminado se rompió térmicamente a 140°C por 4 min.

4.2.6 Caracterización de la celda solar híbrida

Las celdas solares obtenidas fueron probadas mediante un simulador solar con la finalidad de obtener las curvas IV (intensidad–voltaje) que a su vez permiten calcular la máxima eficiencia de la celda. Para esta prueba se colocaron las celdas en el simulador solar, conectando la terminal negativa al cátodo (vidrio FTO) y la terminal positiva al ánodo (contacto de plata), obteniendo por medio del software del equipo las curvas IV.

Una vez obtenidas las curvas se usó la información proporcionada por estas para realizar el cálculo de la eficiencia de la celda y del factor de forma, parámetros de gran utilidad al evaluar el desempeño de una celda solar.

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis y caracterización de nanopartículas de sulfuro de cadmio

Debido a que se realizó la síntesis de nanopartículas por dos métodos diferentes, fue necesario, en primer lugar, realizar una comparación directa entre ambos métodos y los parámetros de las nanopartículas obtenidas para de este modo poder seleccionar las mejores condiciones de síntesis y con aplicar las Igual a la fabricación del dispositivo fotovoltaico.

5.1.2 Caracterización de nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de coprecipitación

La Figura 14 muestra el difractograma obtenido de las muestras de nanopartículas sintetizadas por el método de coprecipitación en los ensayos de 1 h, 2 h y 4 h.

En el gráfico es posible apreciar los picos correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) donde la secuencia (100), (002), (101), (102), (110), (103), y (112) coinciden con la secuencia del sulfuro de cadmio en su forma hexagonal o también llamada comúnmente wurtzita CdS (Li y col, 2011). La presencia de dos planos extra, específicamente el plano (200) y (201) no presenta ningún problema debido a que pertenecen a la misma familia que los planos (002) y (102) respectivamente, mismos que están presentes en la secuencia mencionada anteriormente. Se identifica también el plano (101) como el de mayor intensidad lo que sugiere que esta es la dirección preferente del crecimiento de las nanopartículas. Cabe señalar que en todos los ensayos se presenta el mismo patrón de picos en el difractograma lo que en conjunto con la caracterización por espectrometría Raman confirma el éxito de la síntesis del CdS por el método de coprecipitación.

En la Figura 15 se puede apreciar el espectro Raman de las nanopartículas de sulfuro de cadmio obtenidas del método de síntesis por coprecipitación.

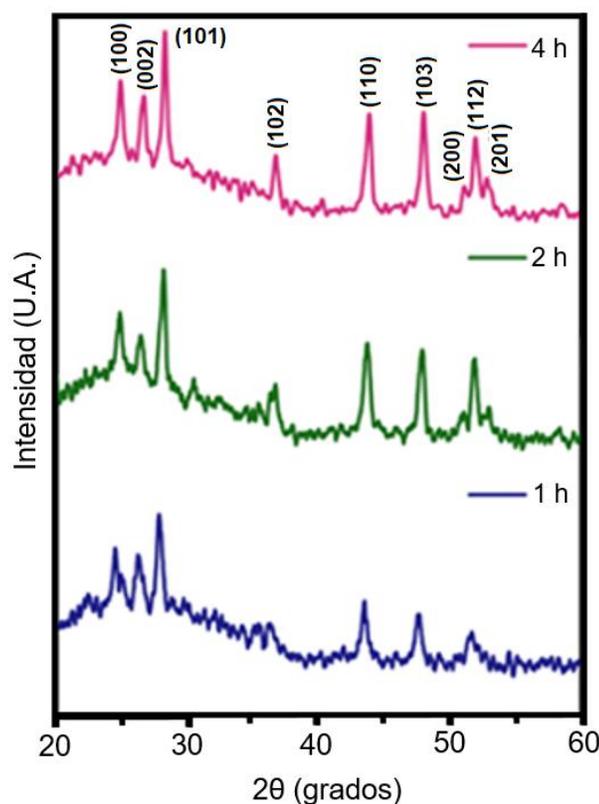


Figura 14. Difractogramas para la síntesis de nanopartículas de CdS obtenidas por el método de coprecipitación a diferentes tiempos de reacción.

En el espectro se visualizan dos picos, uno a 298 cm^{-1} (1 LO) y un segundo a 596 cm^{-1} (2 LO), el primero de estos picos corresponde a la banda fundamental del CdS en el modo de fonones y el segundo al sobre tono del primero. Es importante mencionar que en la literatura este modo ha sido reportado como 305 cm^{-1} (Chuu y Dai, 1992) por lo que se identifica un corrimiento de 7 cm^{-1} , dicho corrimiento podría ser atribuido al hecho de que se trata de un material en forma de nanopartículas o bien a alguna tensión originada en el crecimiento de los cristales. En las tres muestras analizadas, correspondientes a los diferentes tiempos de reacciones estudiadas, se presentan los mismos dos picos en el estudio de espectroscopia Raman lo que implica que la síntesis fue exitosa.

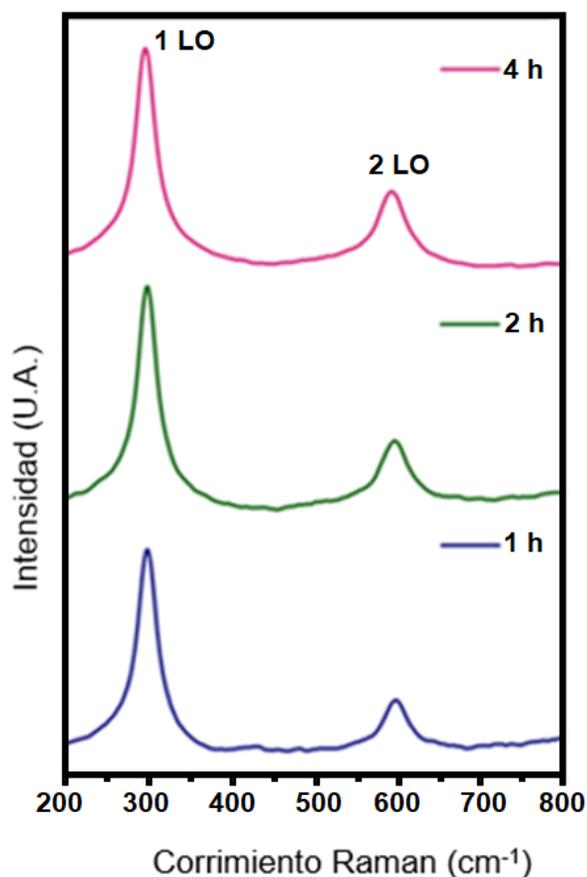


Figura 15. Espectros Raman para las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de coprecipitación a diferentes tiempos de reacción.

A pesar del éxito en la síntesis, es importante analizar el material obtenido por microscopía electrónica con la finalidad de comprobar el tamaño de la partícula obtenida, así como, la morfología del material. En la Figura 16 se pueden observar las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

La Figura 16 muestra las nanopartículas de CdS sintetizadas a diferentes tiempos de reacción como 1 h, 2 h y 4 h. Es obvio que las nanopartículas tienden a aumentar a medida que aumenta el tiempo de reacción. Sin embargo, el tamaño de las

nanopartículas aumenta a 100 nm para las nanopartículas sintetizadas a las 4 h, lo que no es adecuado para aplicaciones solares ya que aumenta la recombinación.

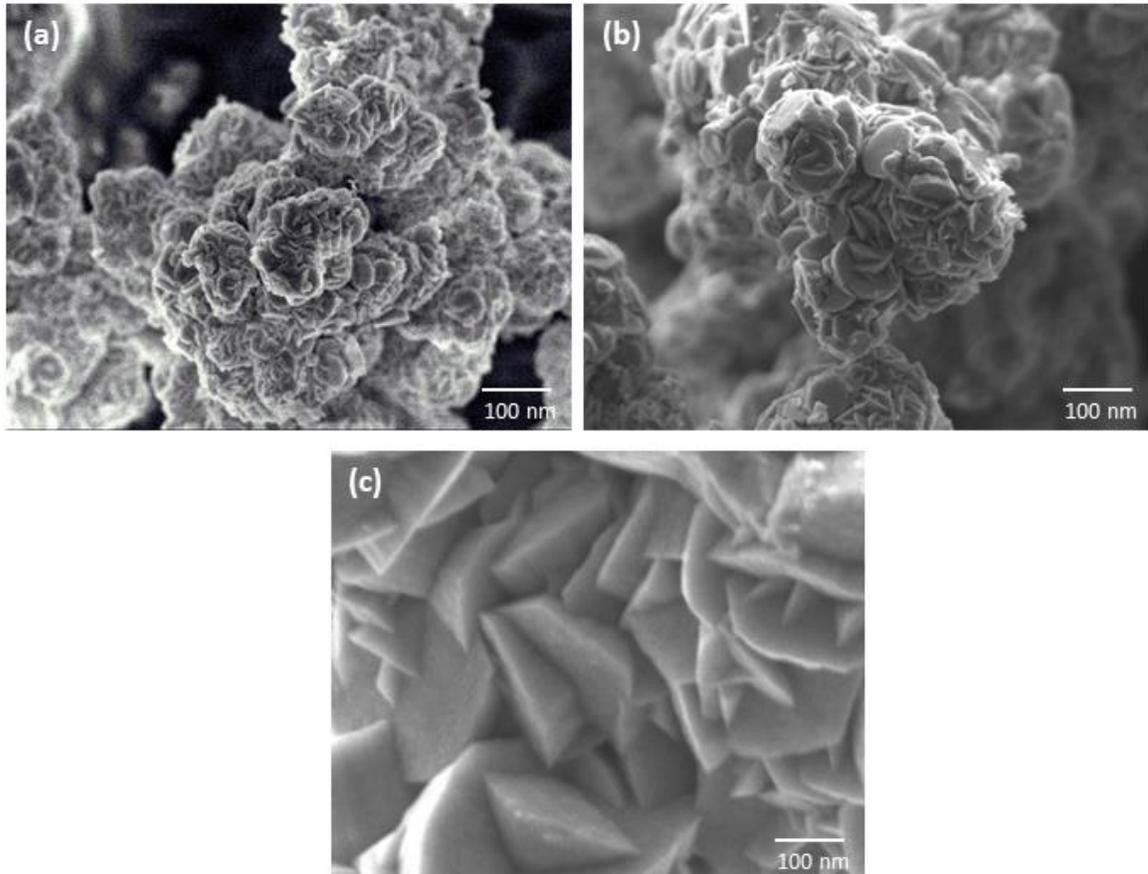


Figura 16. Micrografías obtenidas mediante MEB para la síntesis de nanopartículas de CdS por el método de coprecipitación a diferentes tiempos, a) 1 h, b) 2 h y c) 4 h.

5.1.3 Caracterización de nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de inyección en caliente.

Para el caso de las nanopartículas obtenidas por el método de inyección en caliente, primeramente, se analizarán los resultados de los productos obtenidos a diferentes temperaturas de reacción, con un tiempo de reacción constante de 2 h.

La Figura 17 muestra el espectro Raman de las nanopartículas obtenidas a 160 °C, 190 °C y 220 °C, en estos espectros se pueden apreciar los mismos dos picos, uno a 298 cm⁻¹ (1 LO) y un segundo a 596 cm⁻¹ (2 LO), que anteriormente se mencionaron como características del CdS. Siendo el primero de estos picos correspondiente a la banda fundamental del CdS en el modo de fonones y el segundo un sobre tono. Al igual que en los espectros Raman correspondientes a las nanopartículas sintetizadas por el método de coprecipitación se identifica un corrimiento de 7 cm⁻¹ mismo que podría ser atribuido al tamaño de grano de la muestra, pues se trata de nanopartículas, o a la presencia de una posible tensión originada en el crecimiento de los cristales del material.

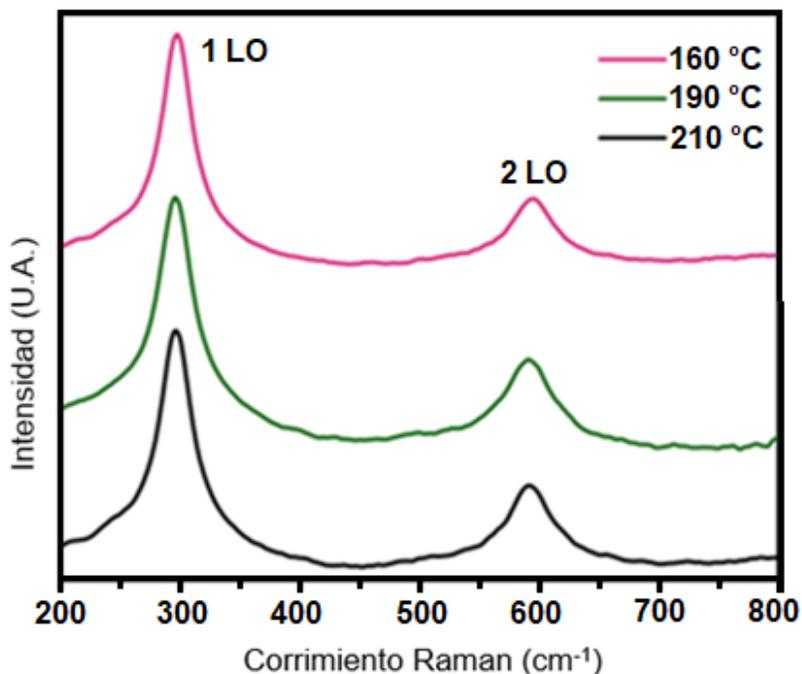


Figura 17. Espectros Raman para las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a diferentes temperaturas de reacción

Al ser correspondientes los espectros Raman obtenidos con el informado en la literatura para el compuesto en cuestión, se puede considerar que el método de

síntesis propuesto tuvo éxito en cuanto a la formación del compuesto. Con los estudios posteriores, que se muestran a continuación se analizó la calidad del compuesto obtenido con la perspectiva de su uso para un dispositivo fotovoltaico.

La Figura 18 muestra la gráfica de composición atómica porcentual del sulfuro de cadmio obtenido a las diferentes temperaturas de reacción, en ella se puede apreciar que a mayor temperatura de reacción se consiguió una relación de composición atómica porcentual más cercana al 50% de cada elemento, lo que representaría la composición ideal pues la molécula de CdS se compone de un átomo de cadmio por cada átomo de azufre.

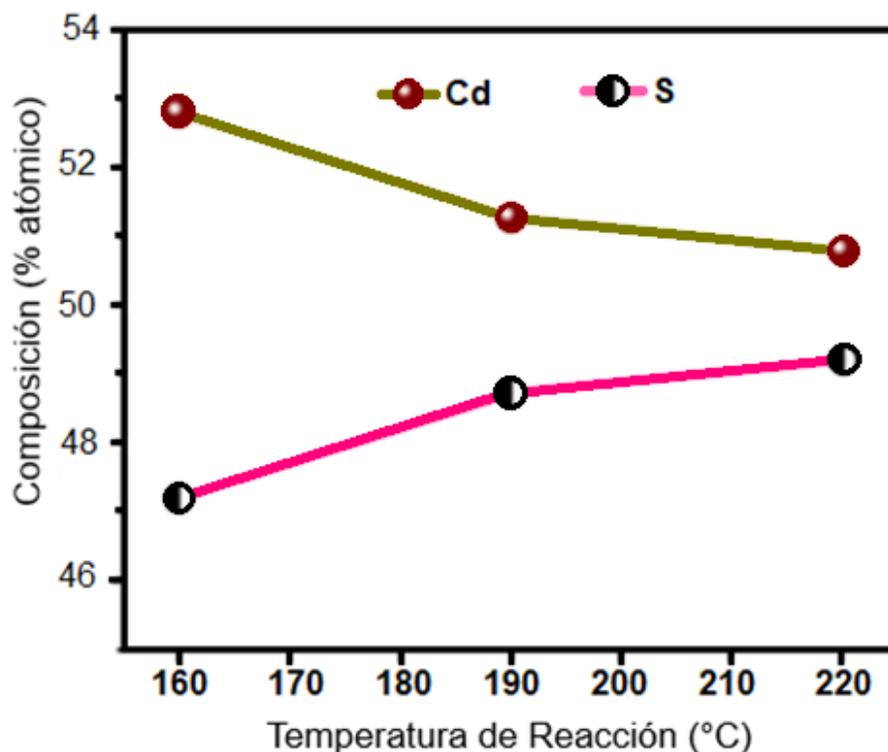


Figura 18. Relación de la composición atómica porcentual con la temperatura de reacción para las nanopartículas de sulfuro de cadmio obtenidas por el método de inyección en caliente.

Si bien, las temperaturas de reacción de 190 °C y 220 °C se perfilaban como las idóneas para el método de síntesis por inyección en caliente, fue necesario un estudio de las muestras por microscopía electrónica de transmisión (MRT) para seleccionar la temperatura idónea de síntesis.

La Figura 19 presenta las micrografías obtenidas mediante MET para las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas, a) 160 °C, b) 190 °C y c) 220 °C. En las tres micrografías se puede observar que el tamaño de las nanopartículas obtenidas en la síntesis es el adecuado al estar por debajo de los 100 nm. Sin embargo, es importante notar que en la micrografía b) correspondiente a la síntesis a 190 °C se presenta una diferencia en cuanto a la presentación de las nanopartículas en contraste con las micrografías de las síntesis a 160 °C y 220 °C, inciso a) y c) respectivamente.

Mientras que las muestras de la síntesis a 160 °C y 220 °C mostraron aglomeración de las nanopartículas, la síntesis a 190 °C no presentó dicha aglomeración. Lo anterior sumado a una proporción aceptable de composición atómica la convierte en la temperatura estudiada que presenta los mejores resultados de síntesis.

Tomando la temperatura de 190 °C antes mencionada se procedió a variar el tiempo de reacción con la finalidad de conocer las indicaciones que podría presentar esta variable en la calidad de las nanopartículas obtenidas.

La Figura 20 muestra los espectros de las nanopartículas obtenidas a 0.5 h, 1 h, 2 h y 4 h. En todos los espectros obtenidos se observaron los mismos picos, el primero a 298 cm^{-1} y otro 596 cm^{-1} que como se mencionó anteriormente corresponden al modo de fonones y su sobre tono respectivamente típico del CdS. Al igual que en los estudios previos de este trabajo se detectan corrimientos atribuidos al tamaño de grano o bien a alguna tensión en el crecimiento del grano.

En términos de composición, la Figura 21 muestra la composición atómica porcentual de las nanopartículas obtenidas, en ella se puede ver que el tiempo de reacción

favoreció directamente la composición de estas. A pesar de lo mencionado es importante tomar en cuenta que la diferencia entre los diferentes tiempos de reacción es de máximo 3 puntos porcentuales por lo que la composición obtenida no será el parámetro principal que se tendrá en cuenta para la selección del mejor tiempo de reacción.

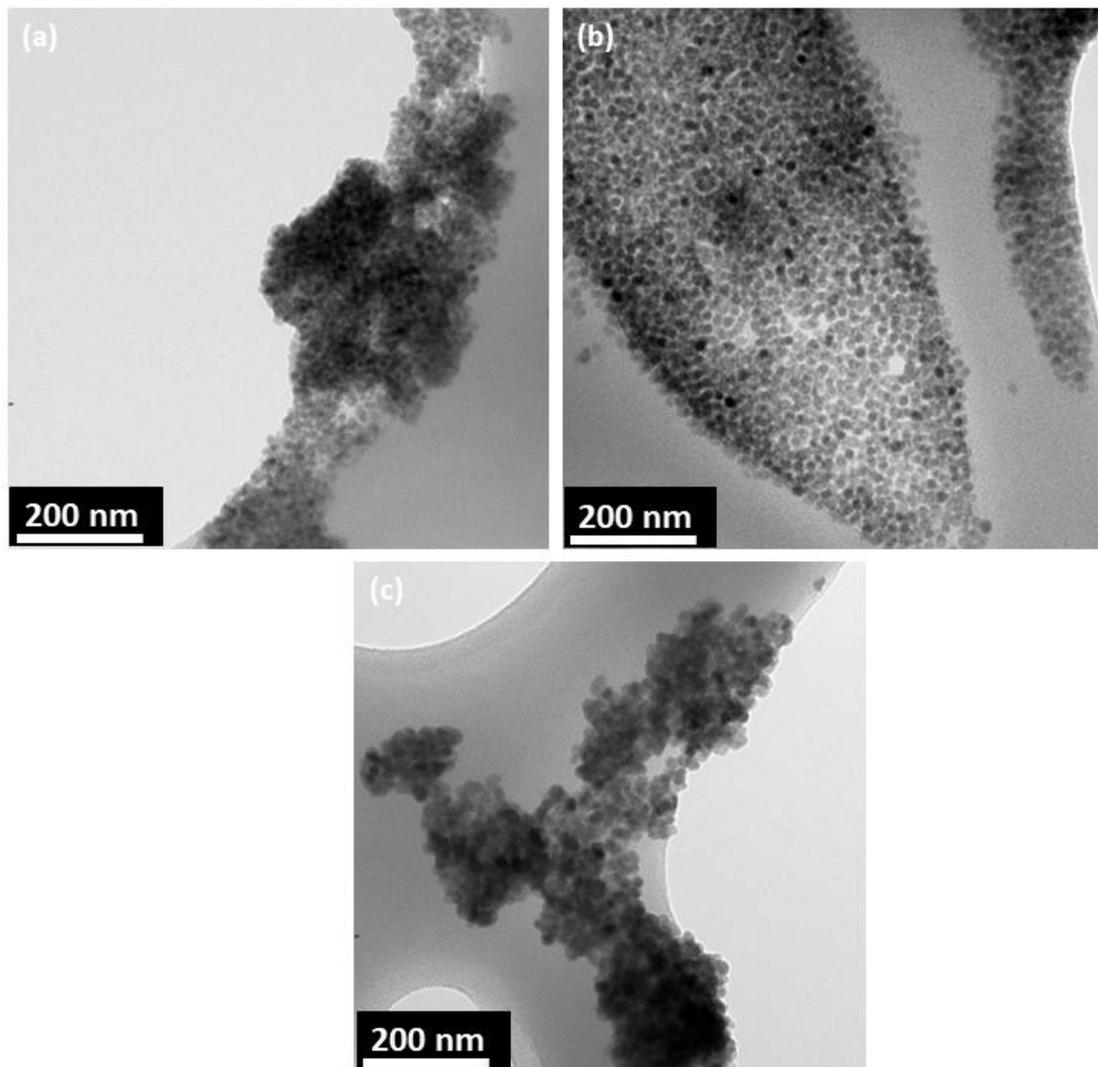


Figura 19. Micrografías obtenidas por MET para la síntesis de nanopartículas de CdS mediante la técnica de inyección en caliente a diferentes temperaturas de reacción a) 160 °C, b) 190 °C, c) 220°C.

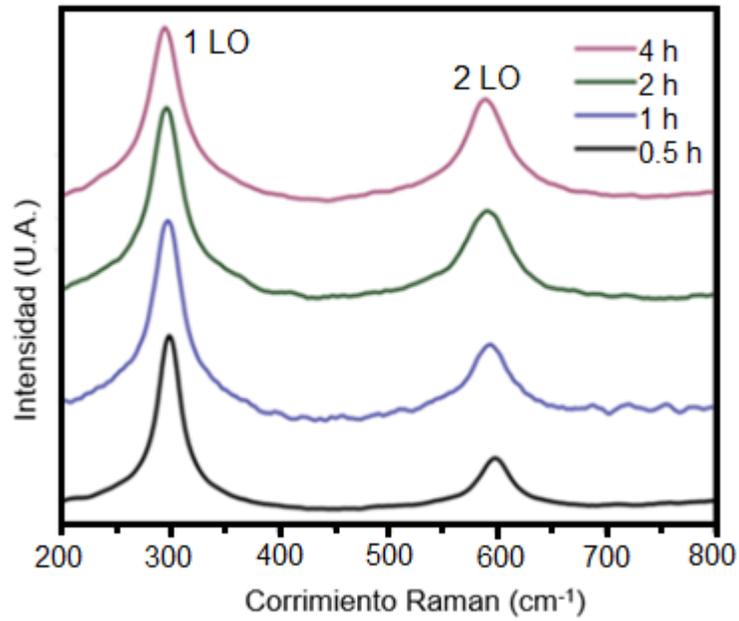


Figura 20. Espectro Raman de las nanopartículas de CdS Obtenidas durante el método de inyección en caliente a 190 °C 0.5 h, 1 h, 2 h y 4 h.

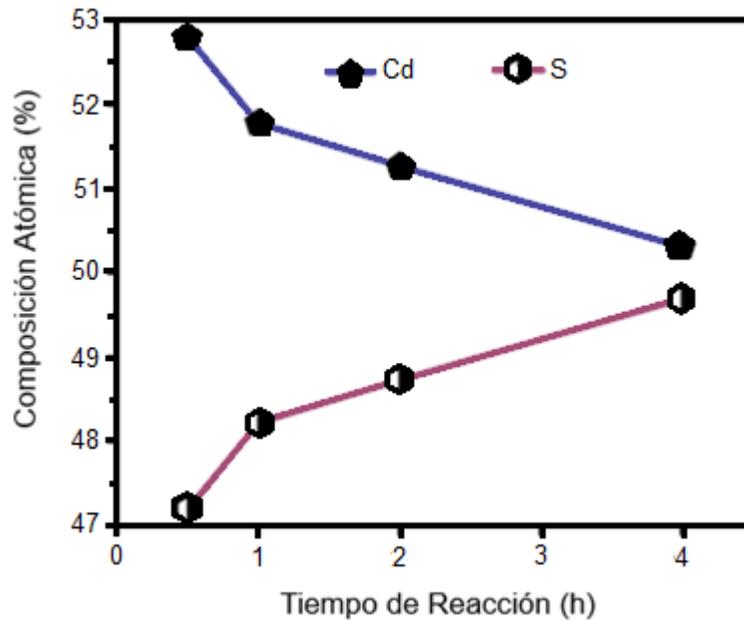


Figura 21. Composición atómica porcentual en función del tiempo de reacción para las nanopartículas de CdS obtenidas a las 0,5 h, 1 h, 2 h y 4 h.

Se analizaron las cuatro muestras por medio de microscopía electrónica de transmisión (MET), en la Figura 22 se pueden observar las imágenes obtenidas de cada una de las muestras a) 0.5 h, b) 1 h, c) 2 h y d) 4 h. Es posible notar que en tres de las cuatro muestras se presentó aglomeración de las nanopartículas (muestra a, b y d), dicha condición de aglomeración puede ser desfavorable para el desempeño de las nanopartículas en la celda solar, razón por la cual se limita que las nanopartículas obtuvieron bajo 2 h de reacción son las más aptas para el uso fotovoltaico. Cabe señalar que el tamaño de las nanopartículas conseguidas es inferior a los 100 nm lo que hace completamente viable su uso en el dispositivo fotovoltaico.

Con base en lo anterior se consideraron como las mejores condiciones de síntesis la temperatura de 190 °C y un tiempo de reacción de 2 h.

Tomando la muestra de las mejores nanopartículas obtenidas se realizó una caracterización con mayor detalle por medio de un estudio de difracción de rayos x, espectroscopia Raman, determinación del valor energético de la brecha de banda (band gap) y una caracterización por medio de espectrofotometría UV-vis para su caracterización óptica.

En la Figura 23 se puede ver el difractograma obtenido de la muestra de nanopartículas obtenidas por inyección en caliente a 190 °C por 2 h. En este es posible observar picos correspondientes a los planos (100), (002), (101), (110), (103) y (112) dicha secuencia coincide con la secuencia del sulfuro de cadmio en su forma hexagonal como se excepcional anteriormente. Para este caso se identificó el plano (002) como el de mayor intensidad sugiriendo que esta es la dirección preferente del crecimiento de las nanopartículas por este método de síntesis.

Al evaluar el espectro Raman de las nanopartículas en es posible encontrar nuevamente los mismos picos a 298 cm^{-1} y 596 cm^{-1} como lo muestra la cuestión Figura 24, estos parámetros muestran que se sigue tratando de la misma sustancia,

sulfuro de cadmio. La ausencia de otros picos da indicios de que se trata de una sustancia con un grado de pureza aceptable para fines fotovoltaicos.

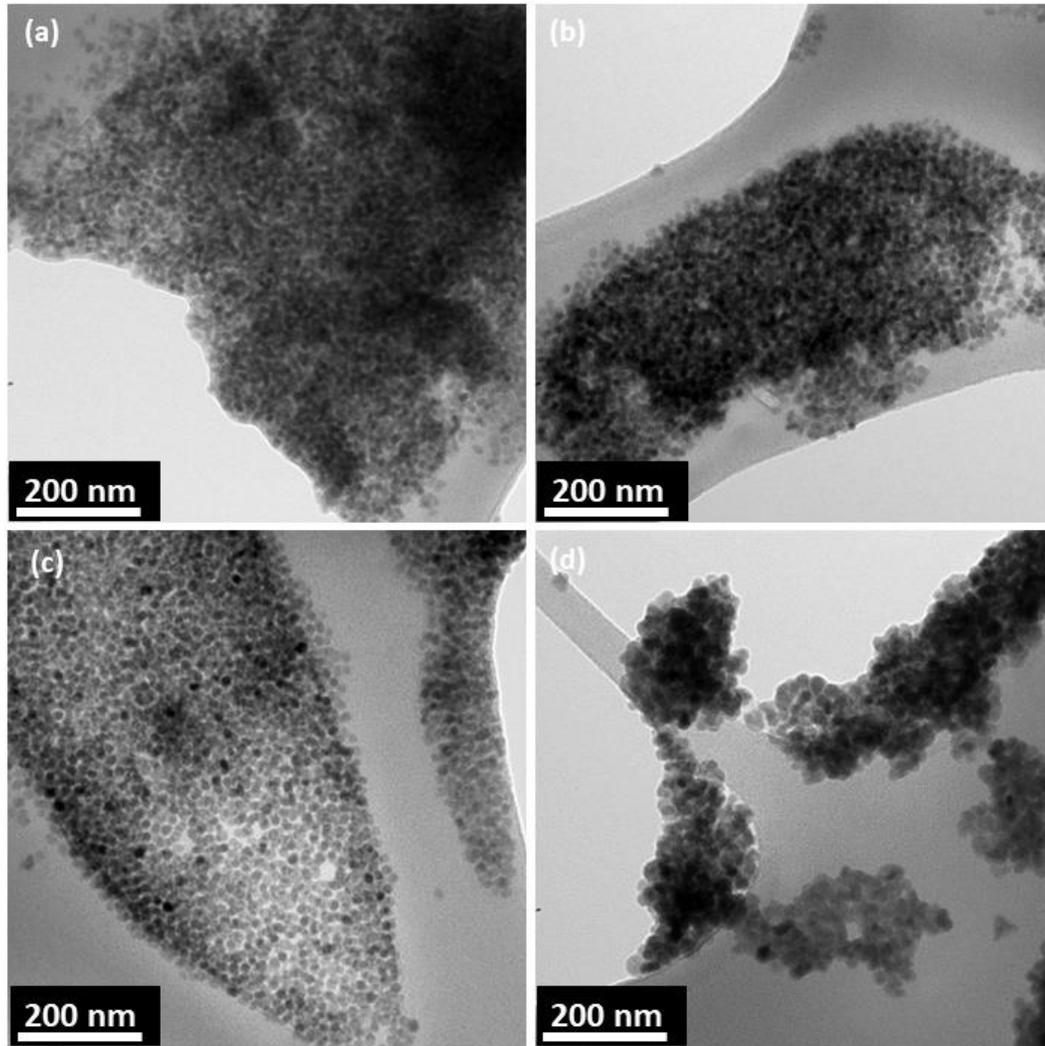


Figura 22. Micrografías obtenidas por MET para la síntesis de nanopartículas de CdS mediante la técnica de inyección en caliente a diferentes tiempos de reacción
a) 0.5 h, b) 1 h, c) 2 h. d) 4 horas

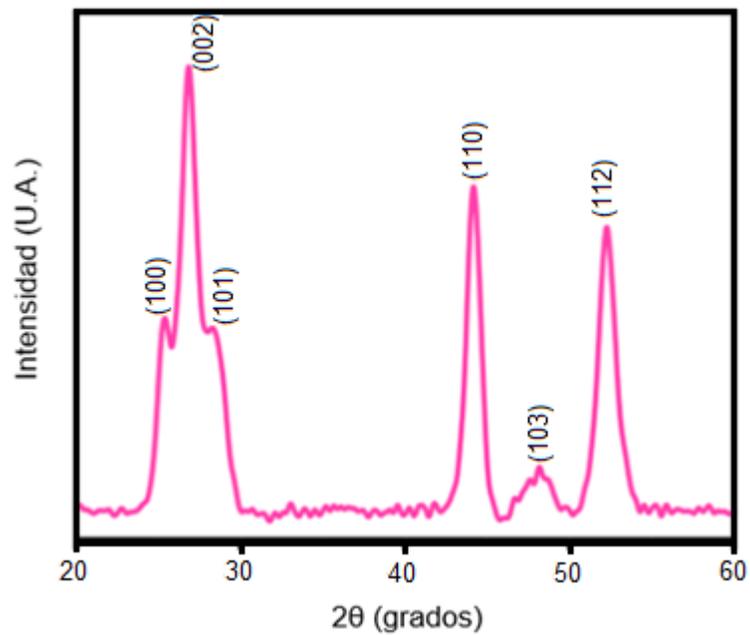


Figura 23. Difractograma obtenido de la muestra de nanopartículas CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a 190 °C por 2 h.

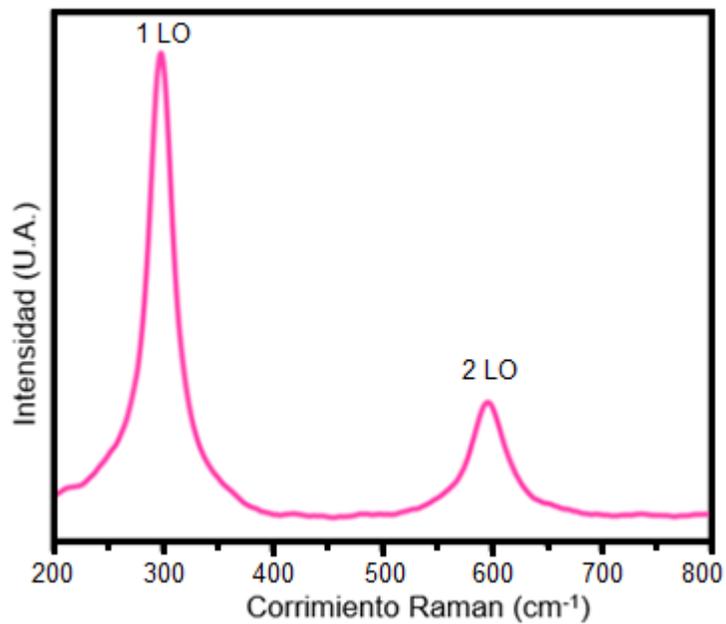


Figura 24. Espectro Raman de las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a 190 °C por 2 h.

Posteriormente, como parte de la caracterización de las nanopartículas, estas fueron sometidas a un estudio por medio de espectrofotometría de UV-visible. En este estudio se sometió una muestra a un barrido a través de las longitudes de onda de 200 nm a 800 nm, obteniendo la gráfica que se muestra en la Figura 25.

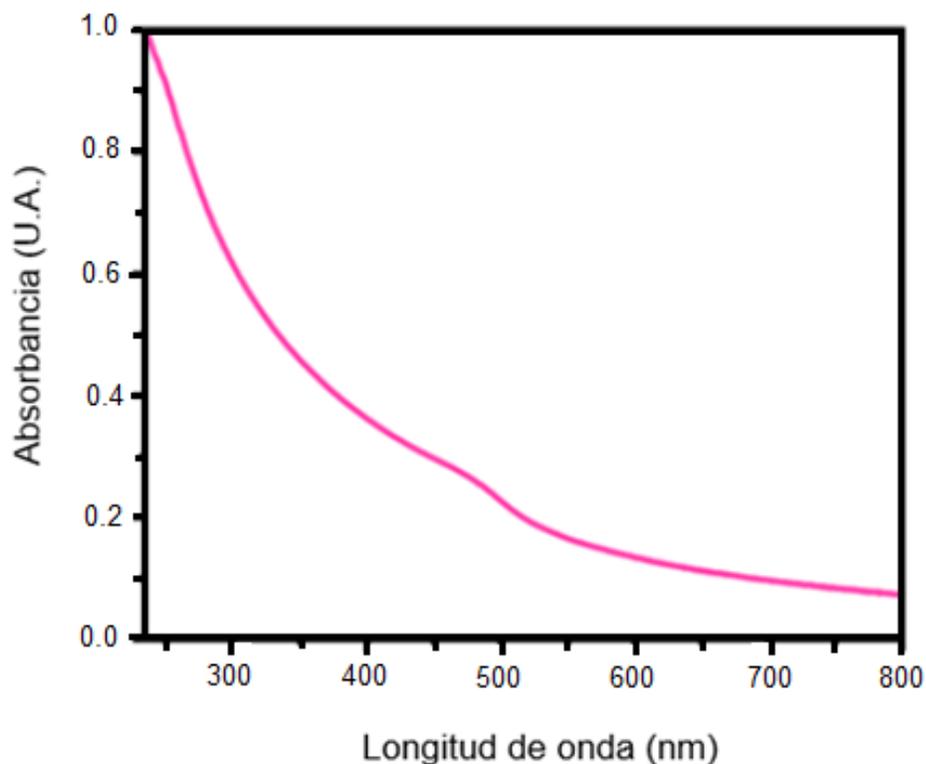


Figura 25. Espectro de UV-Visible para las nanopartículas de CdS obtenidas por el método de inyección en caliente a 190 °C por 2h.

Como fase final de la caracterización de las nanopartículas fue importante determinar la brecha de banda de estas, para ello se empleó una gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ donde al extrapolar la parte lineal de la gráfica hasta el eje x se puede obtener una estimación de la brecha de banda (Olvera-Rivas, 2016). En la Figura 26 se puede apreciar la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ obtenidas para las nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de inyección en caliente a 190 °C por 2h.

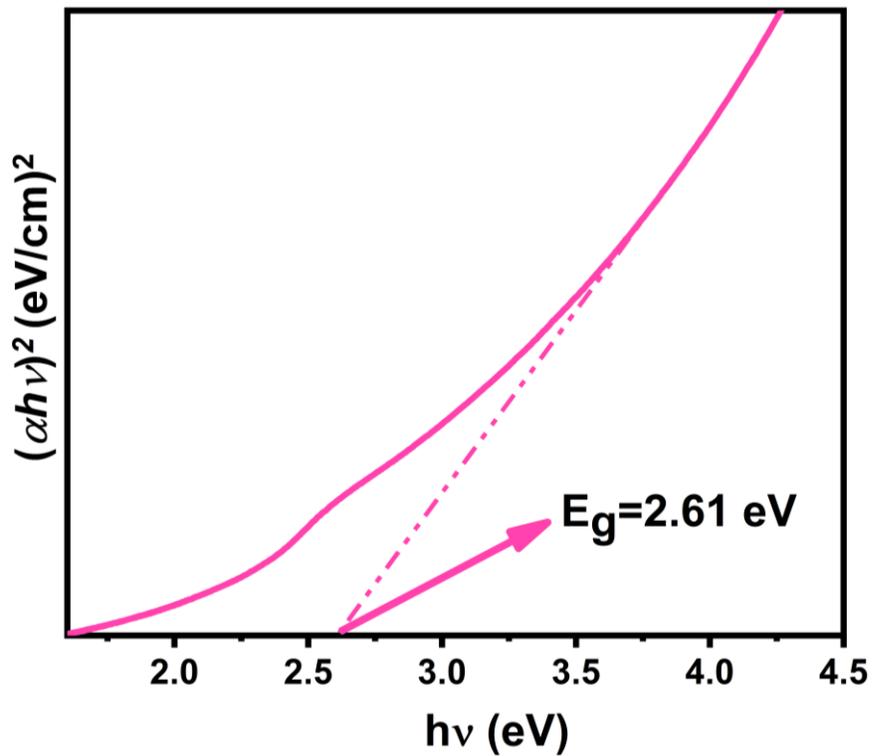


Figura 26. Determinación del “band gap” para el CdS sintetizado por el método de inyección en caliente a 190 °C por 2 h.

5.2 Fabricación de la celda solar híbrida

Como parte del proceso de fabricación de la celda solar fue necesario evaluar algunos de sus diferentes componentes en la búsqueda de conseguir la mejor eficiencia. En este trabajo de investigación se evaluaron, en primer lugar, los efectos de la concentración del TiO₂ en la capa transportadora de electrones para así poder seleccionar la opción más eficiente y posteriormente, fabricar con ella un grupo de celdas donde se evaluó la concentración de las nanopartículas en la capa activa de estas.

5.2.1 Evaluación del efecto de la concentración de TiO₂ en el desempeño de la celda

La Figura 27 muestra el comportamiento de las curvas de voltaje contra densidad de corriente obtenidas de distintas celdas fabricadas con diferentes concentraciones de dióxido de titanio, en dicha figura se puede observar que la mejor eficiencia se obtuvo usando la concentración 1:10 al fabricar la celda, pues la curva correspondiente a esta intercepta a ambos ejes valores en superiores a sus homologas obtenidas de otras concentraciones, siendo este un indicador grafico relacionado a una mejor eficiencia.

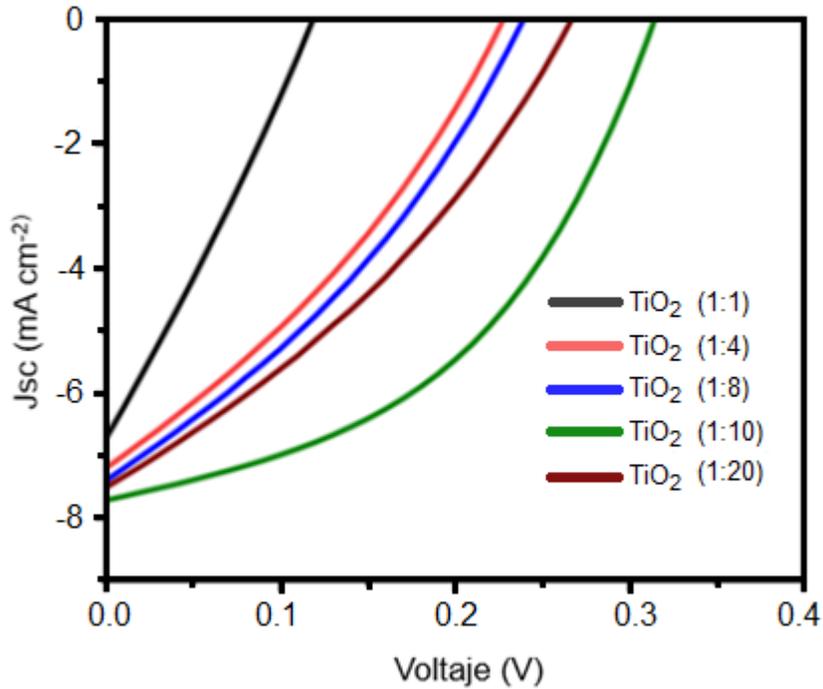


Figura 27. Curvas de voltaje vs densidad de corriente para celdas con diferente concentración de TiO₂ como capa transportadora de electrones.

Las observaciones anteriores se pueden constatar al observar el Cuadro 3, en él se muestran los diferentes factores base de la celda solar, el voltaje en circuito abierto

(Voc), la densidad de corriente en corto circuito (Jsc), el factor de forma (FF) y el porcentaje de eficiencia (PCE). En todos estos factores la celda resultó con la concentración 1:10 de TiO₂ presenta las mejores prestaciones, razón por la que se seleccionaron estas condiciones para el desarrollo de la celda solar usando las nanopartículas obtenidas de la síntesis.

Con los valores obtenidos también es posible observar que la eficiencia de la celda mejoro, en un primer momento, una medida que decrecía la concentración del óxido de titanio hasta alcanzar su mejor eficiencia en la concentración 1:10 para posteriormente volver a decrecer en el ensayo que uso la concentración 1:20. Con esta observación de comportamiento fue posible descartar que con concentraciones inferiores o superiores se pudiera conseguir una mejor eficiencia.

Cuadro 3. Porcentaje de eficiencia obtenido con cada concentración de TiO₂

Nombre de las muestras	Voc (V)	Jsc (mA cm⁻²)	FF (%)	PCE (%)
TiO ₂ (1:1)	0.11	6.6	27	0.20
TiO ₂ (1:4)	0.22	7.1	32	0.50
TiO ₂ (1:8)	0.23	7.3	34	0.58
TiO ₂ (1:10)	0.3	7.6	47	1.08
TiO ₂ (1:20)	0.26	7.4	33	0.65

La Figura 28 muestra los espectros de absorción de películas delgadas de P3HT, PC61BM y P3HT:PC61BM. El espectro de absorción óptica de la película delgada de P3HT exhibió los picos más intensos alrededor de 519 y 554 nm, acreditados a la

transición entre cadenas π - π^* del polímero. Además, el pico menos intenso obtenido alrededor de 600 nm se atribuyó a la interacción entre cadenas de polímeros, lo que indica una alta calidad de la película. La película delgada de PC61BM mostró un pico a los 334 nm aproximadamente y la mezcla P3HT:PC61BM mostró picos en el rango de 334 y 600 nm.

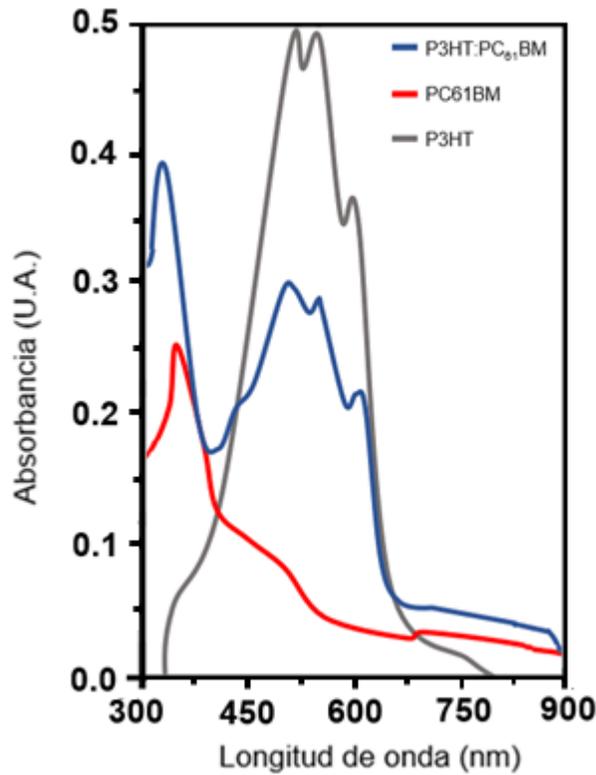


Figura 28. Espectros de absorción de polímeros orgánicos

5.2.2 Evaluación del efecto de las nanopartículas de CdS en el desempeño de la celda

Posteriormente, tomando las mejores condiciones para la capa transportadora de electrones, es decir usando la solución de dióxido de titanio 1:10, se fabricaron celdas

usando las nanopartículas de sulfuro de cadmio obtenidas por los métodos de coprecipitación y de inyección en caliente.

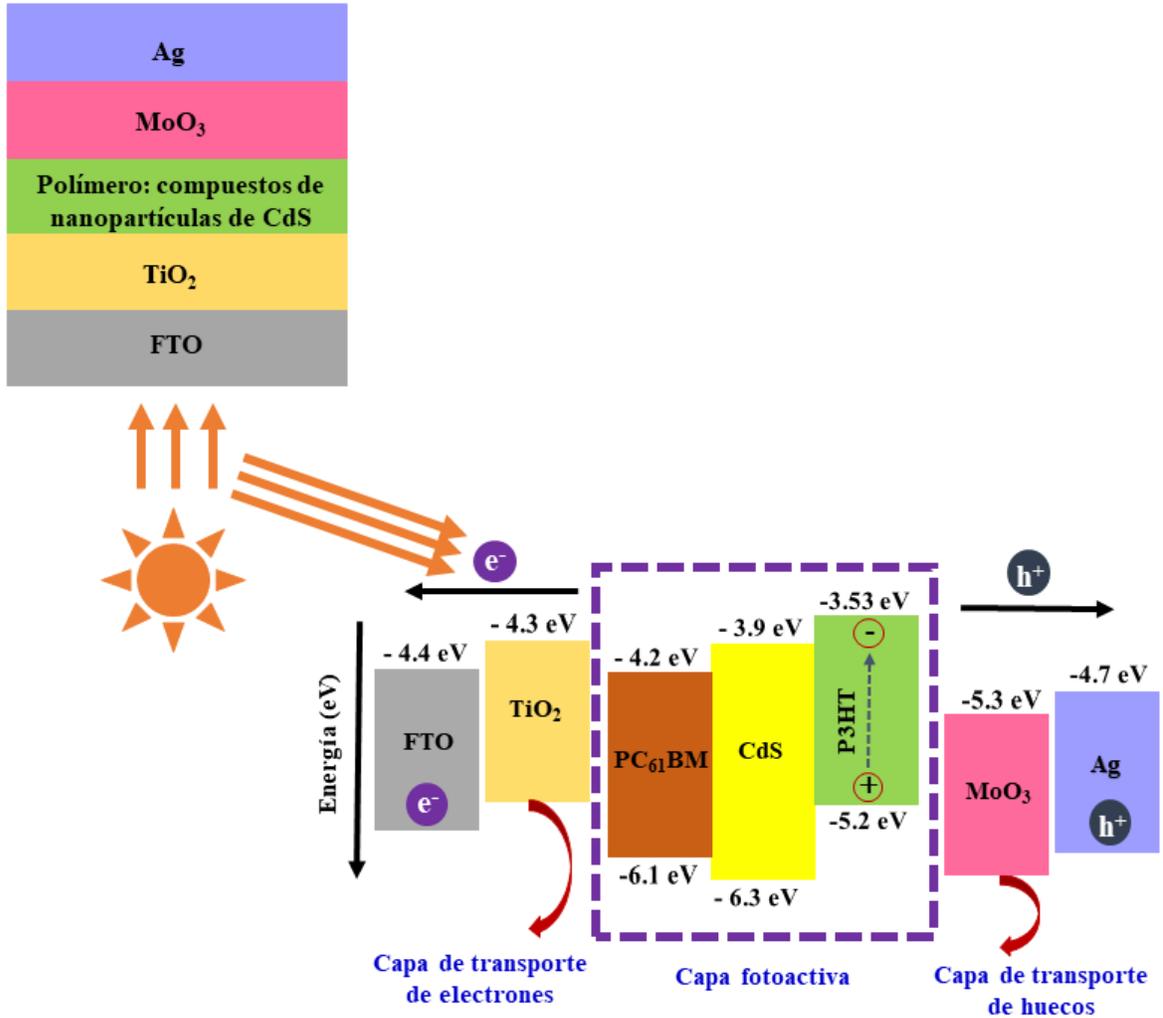


Figura 29. Diagrama de nivel de energía del dispositivo fabricado.

La Figura 29 muestra el diagrama de niveles de energía y las transiciones electrónicas en la celda solar híbrida. La capa activa comprende la configuración P3HT:PCBM:CdS, donde el polímero P3HT actúa como donante y la mezcla de

CdS:PCBM como receptor. Tras la iluminación, el P3HT absorbe los fotones incidentes y crea pares de huecos de electrones en la interfaz donante y receptora. Luego, un campo eléctrico interno separa los electrones y los huecos fotogenerados. Los electrones separados se desviaron hacia el TiO_2 a través del CdS y el PC61BM. Aquí, el TiO_2 y el FTO funcionan como aceptor de electrones y cátodo, respectivamente. La banda de conducción del TiO_2 , ubicada a -4,3 eV, coincide con la función de trabajo de FTO, ubicada también a -4,4 eV, lo que revela la formación de contacto óhmico y acelera la transferencia de electrones. Finalmente, los electrones se recogen en el FTO. Además, el MoO_3 hace contacto óhmico con el P3HT debido a su adecuada función de trabajo a -5,3 eV. Por su parte, los agujeros separados se mueven del P3HT hacia el ánodo de Ag a través de la capa transportadora de agujeros de MoO_3 .

Con la finalidad de evaluar el comportamiento de la concentración de las nanopartículas en el desempeño de la celda solar, se usaron distintas concentraciones de estas en la solución activa, incluyendo un ensayo sin nanopartículas a modo de control. Se realizaron ensayos usando una relación de 1:0.8 entre los polímeros P3HT y PCBM ya sus proporciones de 0, 0.2, 0.4 y 0.8 de las nanopartículas obtenidas por inyección en caliente. Se realizaron también ensayos con las nanopartículas obtenidas por coprecipitación para analizar su comportamiento, aunque previamente se esperaba que no fuera bueno, pues como se mencionó el punto 5.1.2 el material obtenido de la síntesis no es de utilidad fotovoltaica por su tamaño superior a los 100 nm.

En la Figura 30 se muestran las curvas de voltaje (V) contra densidad de corriente (mA cm^{-2}) obtenidas de los ensayos realizados con las nanopartículas obtenidas con el método de inyección en caliente, y el mejor resultado obtenido al usar las nanopartículas obtenidas con el método de coprecipitación.

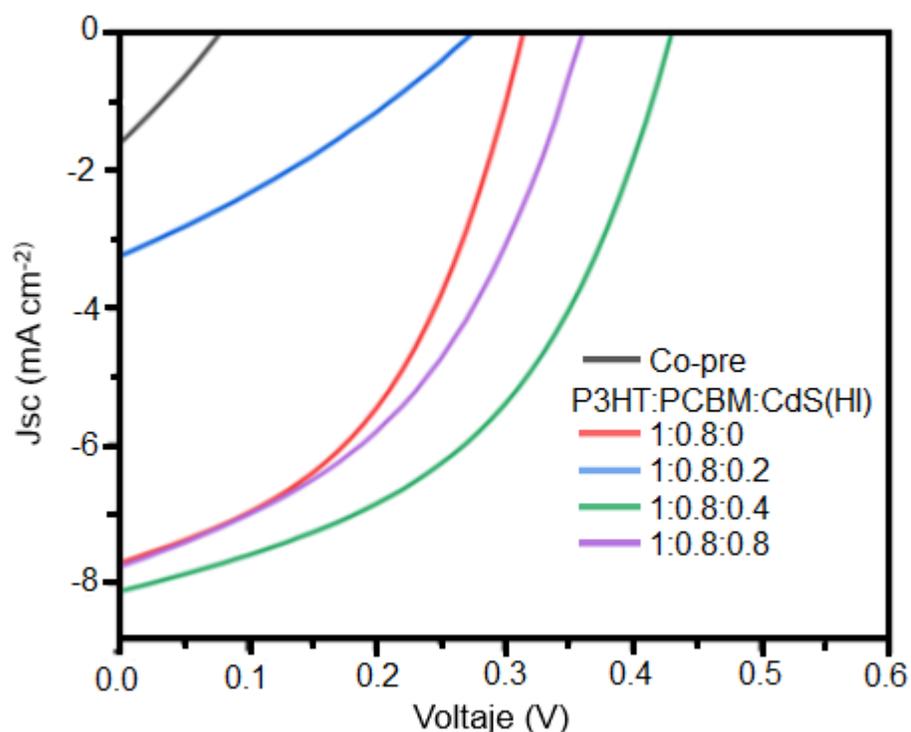


Figura 30. Curvas de voltaje vs densidad de corriente para diferentes celdas fabricadas con diferente concentración y procedencia de nanopartículas de CdS.

Así mismo, en la Figura 30 se puede apreciar que el ensayo realizado con la proporción de nanopartículas a 0.4 da los mejores resultados. Se pueden apreciar también que al evaluar una proporción mayor (0.8) el comportamiento de la celda empeora su desempeño, lo que implica a su vez que usar proporciones mayores de nanopartículas no beneficiaría el desempeño de la celda. Al contemplar el escenario de disminución de la concentración de nanopartículas en la solución activa se encontró un comportamiento deficiente aun por debajo del comportamiento de la celda de control, es decir la que se fabricó sin el uso de nanopartículas.

Las celdas fabricadas con las nanopartículas obtenidas por el método de coprecipitación mostraron una clara deficiencia en cuanto a su rendimiento, pues el mejor rendimiento de estas fue obtenido en el ensayo que utilizó una proporción de

0.4 y aun siendo el mejor es inferior a sus contrapartes obtenidas por el método de inyección en caliente.

En el Cuadro 4 se pueden observar los parámetros de importancia obtenidos de las celdas solares fabricadas con nanopartículas de sulfuro de cadmio. Específicamente con proporciones de 0, 0.2, 0.4 y 0.8, para las nanopartículas obtenidas por inyección en caliente y 0.4 para las nanopartículas obtenidas por coprecipitación, para este último caso es importante recalcar que solo se muestra en el ensayo del que se obtiene mejores tabla resultados de desempeño.

Cuadro 4. Porcentaje de eficiencia para las distintas celdas fabricadas con diferentes concentraciones de nanopartículas de CdS.

P3HT:PCBM:CdS	Voc (V)	Jsc (mA cm⁻²)	FF (%)	PCE (%)
1:0.8:0	0.3	7.6	47	1.08
1:0.8: 0.2	0.27	3.5	28	0.27
1:0.8:0.4	0.43	8.1	46	1.63
1:0.8:0.8	0.35	7.7	44	1.20
1:0.8:0.4 (CdS obtenido por coprecipitación)	0.07	2.2	20	0.03

Entre los factores observados se pueden ver los voltajes en circuito abierto (Voc), la densidad de corriente en corto circuito (Jsc), el factor de forma (FF) y el principal factor a observar, el porcentaje de eficiencia (PCE).

Es importante notar que tal y como se mostró anteriormente y como se mostró en la Figura 30 el ensayo donde se usó la proporción 1:0.8:0.4 entre los polímeros P3HT, PCBM y las nanopartículas de sulfuro de cadmio obtenidas por el método de inyección en caliente, es la celda que mostro el mejor porcentaje de eficiencia.

Cabe mencionar que las nanopartículas obtenidas por el método de coprecipitación no consiguieron mejorar el rendimiento de las celdas, por lo contrario, lo afectaron volviéndolo muy bajo en comparación con las celdas fabricadas con nanopartículas obtenidas por inyección en caliente, tal y como se esperaba.

Así mismo se puede ver que las nanopartículas obtenidas por inyección en caliente cumplen con su función de mejorar la eficiencia de las celdas, pero solo en algunos casos pues en baja proporción (proporción 1:0.8:0.2) disminuyo el porcentaje de eficiencia en comparación a la celda fabricada solo con la mezcla de polímeros P3HT y PCBM. Por otro lado, al incrementar la proporción de nanopartículas el porcentaje de mejora, alcanzando su mejor valor, como se mencionó con anterioridad a la proporción de 1:0.8:0.4, para posteriormente descender al usar una proporción mayor, específicamente al aumentar está a 1: 0,8:0,8.

Se puede inferir que las nanopartículas en la proporción adecuada mejoran el desempeño de las celdas, pues tanto para las obtenidas por coprecipitación como en las obtenidas por inyección en caliente la mejor eficiencia se obtiene con una proporción media, 1:0.8:0.4 específica.

6. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de nanopartículas por el método de coprecipitación usando cloruro de cadmio y tioacetamida como precursores en etilenglicol como solvente, variando el tiempo de reacción y por el método de inyección en caliente usando acetato de cadmio y azufre en polvo como precursores, así como, oleilamina como solvente, variando la temperatura y el tiempo de reacción.

Posteriormente se realizó la caracterización de las nanopartículas usando microscopia MEB y MET, las micrografías obtenidas revelaron una mejor formación de las nanopartículas por el método de inyección en caliente. Por medio de difracción de rayos X se conoció el tipo de celda unitaria que se consiguió en la síntesis, siendo para ambos métodos de síntesis un sistema hexagonal. Usando espectroscopia Raman se extremos la composición del producto obtenido, donde se corroboró el éxito de la síntesis de CdS.

Con la información recabada de la caracterización fue posible determinar el mejor método de síntesis (inyección en caliente) y las mejores condiciones para este (190°C por 2 h), a este grupo específico de nanopartículas se les aplica un método más de caracterización, por medio de espectroscopia de UV-Vis se obtuvo el valor de brecha de banda de 2.51 eV que es cercano al reportado en investigaciones previas.

Usando las nanopartículas obtenidas de las síntesis se fabricó una celda solar híbrida, optimizando en un primer momento la concentración de TiO₂ en la capa transportadora de electrones y posteriormente la concentración de nanopartículas de CdS en la capa activa de la misma. Las diferentes celdas solares quedaron caracterizadas mediante un simulador solar con el que se conocieron los parámetros de desempeño de las celdas usadas. Se logró una eficiencia máxima de 1.08% en la celda fabricada sin nanopartículas, 1.63% con las nanopartículas obtenidas por inyección en caliente y de 0.03% con las nanopartículas sintetizadas por el método de coprecipitación.

Con los resultados obtenidos se muestra que la hipótesis es correcta, pues las nanopartículas mejoraron el desempeño de la celda solar. Las nanopartículas sintetizadas por el método de inyección en caliente exhibieron propiedades adecuadas para su uso en la tecnología fotovoltaica y aunque la eficiencia final obtenida en la celda no es tan alta en comparación con las reportadas en otros trabajos de investigación se puede decir que aún existe un gran campo de mejora considerando todas las posibles variables, tanto de condiciones como de materiales, a la hora de fabricar un dispositivo solar fotovoltaico.

7. REFERENCIAS

- Amestoy J.** El planeta tierra en peligro: calentamiento global, cambio climático, soluciones. 1ra edición. Alicante. Editorial Club Universitario, **2010**.
- Cao Y, Hu P, Jia D.** Phase- and shape-controlled hydrothermal synthesis of CdS nanoparticles, and oriented attachment growth of its hierarchical architectures. *Applied Surface Science*. **2013**;265:771–777.
- Castillo-Hernández G.** Desarrollo y caracterización de películas termoeléctricas delgadas de aluminato de cobre (CuAlO₂) para mejorar la eficiencia de un dispositivo termo fotovoltaico. Querétaro. Universidad Autónoma de Querétaro. Tesis para obtener el título de, maestro en ciencias de la energía. **2016**:23-30
- Callister W.** Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. 1a Edición. España. Editorial Reverté. **2004**.
- Chuu D, Dai C.** Quantum size effects In CDS thin films. *Physical Review B*. **1992**;45:11805-11810.
- Dabhane H, Ghotekar S, Tambade P, Pansambal S, Murthy H, Oza R, Medhane, V.** A review on environmentally benevolent synthesis of CdS nanoparticle and their applications. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. **2021**;3:209–219.
- Devi R, Latha M, Velumani S, Oza G, Reyes P, Rohini M, Becerril I, Lee J, Yi J.** Synthesis and characterization of cadmium sulfide nanoparticles by chemical precipitation method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2015**;11:8434–8439
- Dwivedi C, Mohammad T, Dutta V.** Creation of Au nanoparticles decorated MoO₃ nanorods using CoSP and the application as hole transport layer (HTL) in plasmonic-enhanced organic photovoltaic devices. *Solar Energy*. **2018**;176:22–29.
- García-Carvajal S, Hernández-Martínez D, Linzaga-Elizalde I, Maldonado J, Altuzar-Coello P, Nicho M.** Effect of the functionalization of CdS nanoparticles in the in-situ synthesis of P3HT/CdS composites. *European Polymer Journal*. **2019**;116:471-479.
- Ibn-Mohammed T, Koh S, Reaney I, Acquaye A, Schileo G, Mustapha K, Greenough R.** Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in

comparison with other photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**;80:1321–1344.

Imran M, Ikram M, Shahzadi A, Dilpazir S, Khan H, Shahzadi I, Huang Y. High-performance solution-based CdS-conjugated hybrid polymer solar cells. *RSC Advances*. **2018**;8:18051–18058.

Isaza J, Campos D. Cambio climático: glaciaciones y calentamiento global. 1ra edición. Bogotá. Editorial Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, **2007**.

Jamkhande P, Ghule N, Bamer A, Kalaskar, M. Metal nanoparticles synthesis: an overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. **2019**;53.

Li N, Zhang X, Chen S, Hou X, Liu Y, Zhai X. Synthesis and optical properties of cds nanorods and CdSe nanocrystals using oleylamine as both solvent and stabilizer. *Materials Science and Engineering B*, **2011**;176:688-691.

Li W, Lv F, Shu T, Tan X, Jiang L, Xiao T, Xiang P. Improving the performance of FTO conducting glass by SiO₂ and ZnO anti-reflection films for dye-sensitized solar cells. *Materials Letters*, **2019**;243:108–111.

Liu T, Misquitta A, Abrahams I, Dennis T. Characterization of the fullerene derivative [60]PCBM, by high-field carbon, and two-dimensional NMR spectroscopy, coupled with DFT simulations. *Carbon*, **2021**;173, 891–900.

Liu Z, Sun Y, Yuan J, Ma, W. High-efficiency hybrid solar cells based on Polymer/PbS_xSe_{1-x} nanocrystals benefiting from vertical phase segregation. *International Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM)*. **2013**.

Luque A, Hegedus, S. Handbook of photovoltaic science and engineering. Gran Bretaña Editorial Wiley, **2009**.

Mensah M, Awudza J, Revaprasadu N, O'Brien P. Synthesis of CdS and PbS nanoparticles by the thermal decomposition of ethyl xanthate complexes in castor oil using the heat-up technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2021**;122.

Mohanraj V, Jayaprakash R, Chandrasekaran J, Robert R, Sangaiya P. Influence of pH on particle size, band-gap and activation energy of CdS nanoparticles synthesized

at constant frequency ultrasonic wave irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2017**;66:131–139.

Narayanan T, Park I, Lee M. Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications. Cambridge: Woodhead Publishing, **2015**;vol.2:335-353.

Olvera-Rivas R. Desarrollo y caracterización del material $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$ para utilizarse en una celda solar del tipo Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$ /Cu-Au. Querétaro Universidad Autónoma de Querétaro. Tesis para obtener el título de, maestro en ciencias de la energía. **2016**:66-67

Rao B, Kumar B, Reddy V, Rao T, Chalapathi G. Preparation and characterization of CdS nanoparticles by chemical co-precipitation technique. *Chalcogenide Letters*, **2011**;8:177-185.

Ren S, Chang L, Lim S, Zhao J, Smith M, Zhao N. Inorganic–organic hybrid solar cell: bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires. *Nano Letters*, **2011**;11:3998–4002.

Rivera-Nieblas J. Síntesis y caracterización de películas delgadas de PbS y nanopartículas de CdS materiales base para celda solar. Chihuahua. Centro de investigación en materiales avanzados. Tesis para obtener el título de, doctor en materiales. **2015**:25-29.

Rodríguez-Rosales K. Estudio y obtención de películas semiconductoras de CuAlGaSe_2 por electrodeposición para aplicaciones fotovoltaicas. Querétaro. Universidad Autónoma de Querétaro. Tesis para obtener el título de, maestro en ciencias de la energía. **2018**:58-59

Saunders B. Hybrid polymer/nanoparticle solar cells: Preparation, principles and challenges. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2012**;369:1-15.

Sawadogo W, Abiodun B, Okogbue E. Impacts of global warming on photovoltaic power generation over West Africa. *Renewable Energy*. **2019**.

Schallenberg J, Piernavieja, G, Hernández, C, Unamunzaga, P, García, R, Díaz, M, et al. Energías renovables y eficiencia energética. Santa Cruz de Tenerife. Editorial Instituto Tecnológico de Canarias, **2008**.

Smith W, Hashemi J. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. 4ª Edición. México. Editorial Mc Graw Hill, **2006**.

Sharma R, Bhalerao S, Gupta D. Effect of incorporation of CdS NPs on performance of PTB7: PCBM organic solar cells. *Organic Electronics*. **2016**;33:274-280.

Skoog D, Holler F, Crouch S. Principios de análisis instrumental. 6a Edición. México. Editorial Cengage Learning, **2008**.

Unión Europea. Comunicado de la comisión al parlamento europeo y al consejo COM 2016 110 final. Bruselas: Unión Europea, **2016**.

Yao S, Chen Z, Li F, Xu B, Song J, Yan L, Tian W. High-efficiency aqueous-solution-processed hybrid solar cells based on P3HT dots and CdTe nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2015**;7:7146–7152.

Yue W, Wang Z, Gong J, Wang Z, Dong Y. Synthesis of tetrapod CdS by one-pot solvothermal method for photodegradation to rhodamine B. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2021**;126.

Wright M, Ashraf U. Organic—Inorganic hybrid solar cells: a comparative review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **2012**;107:87-111.