

# TESIS DOCTORAL

---

Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS y PbS con recubrimiento mixto y su influencia en dispositivos optoelectrónicos

---

Fernando Rodríguez Mas

2020

DIRECTOR/A:  
Susana Fernández de Ávila López

CODIRECTOR/A:  
Juan Carlos Ferrer Millán



**UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE**

Programa de Doctorado en  
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES Y DE  
TELECOMUNICACIÓN



# UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ



Programa de Doctorado en  
Tecnologías Industriales y de Telecomunicación

## Tesis Doctoral

“Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS y PbS con  
recubrimiento mixto y su influencia en dispositivos  
optoelectrónicos”

Fernando Rodríguez Mas

DIRECTOR/A: Susana Fernández de Ávila López

CODIRECTOR/A: Juan Carlos Ferrer Millán



La presente tesis doctoral, de acuerdo con el informe correspondiente y la autorización del Director de Tesis, es un compendio de trabajos previamente publicados acorde a la normativa sobre "Presentación de tesis con un conjunto de publicaciones" de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

Las comunicaciones incluidas en la misma son los que siguen:

- Rodríguez-Mas, F., Fernández de Avila, S., Ferrer, J.C., Alonso, J.L. *Size control of semiconductor nanoparticles by addition of sulphur for integration into light-emitting diodes*. 6<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MULTIFUNCTIONAL, HYBRID AND NANOMATERIALS. 11/03/2019. Sitges, España.
- Fernández de Avila, S., Rodríguez-Mas, F., Ferrer, J.C., Alonso, J.L. *Mixed Monolayer Semiconductor Nanocrystals for Optimized Nanocomposites*. NANOTECH FRANCE 2019-5<sup>TH</sup> NANOTECH FRANCE 2019 INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION. 26/06/2019. París, Francia.
- Rodríguez-Mas, F., Fernández de Avila, S., Ferrer, J.C., Alonso, J.L. *Handling ligands on PbS nanoparticle surface for optimization of photovoltaic devices*. NANOMATEN 2019-5<sup>TH</sup> NANOMATERIALS FOR ENERGY AND ENVIRONMENT 2019. 26/06/2019. París, Francia.
- Alonso, J.L., Ferrer, J.C., Rodríguez-Mas, F., Fernández de Avila, S. *Improved P3HT:PCBM photovoltaic cells with two-fold stabilized PbS nanoparticles*. OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS 2016. 10(9-10), 634 – 639.  
ISSN: 1842 – 6573 Ed.: Natl Inst Optoelectronics  
JCR – SCI Impact Factor: 0.452 Quartile (Q4)
- Rodríguez-Mas, F., Ferrer, J.C., Alonso Serrano, J.L., Fernández de Avila, S. *Expanded Electroluminescence in High Load CdS Nanocrystals PVK-Based LEDs*. NANOMATERIALS 2019. 9(9), 1212.  
ISSN: 2079 – 4991 Ed.: MDPI  
JCR – SCI Impact Factor: 4.034 Quartile (Q1)  
DOI: 10.3390/nano9091212
- Corral, P., Rodríguez-Mas, F., Alonso, J.L., Ferrer, J.C., Fernández de Avila, S. *A Low-Cost IEEE 802.15.7. Communication System Based on Organic Photodetection for Device-to-Device Connections*. SENSORS 2020. 20(3), 714.  
ISSN: 1424 – 8220 Ed.: MDPI  
JCR – SCI Impact Factor: 3.031 Quartile (Q1)  
DOI:10.3390/s20030714

- Rodríguez-Mas, F., Ferrer, J.C., Alonso, J.L., Valiente, D., Fernández de Ávila, S. *A Comparative Study of Theoretical Methods to Estimate Semiconductor Nanoparticles' Size*. CRYSTALS 2020. 10(3), 266.

ISSN: 2073-4352

Ed.: MDPI

JCR – SCI Impact Factor: 2.061

Quartile (Q2)

DOI.: 10.3390/cryst10030226



**UNIVERSITAS**  
*Miguel Hernández*

## **AUTORIZACIÓN DE PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL POR UN CONJUNTO DE PUBLICACIONES**

Dra. Dña. Susana Fernández de Ávila López, catedrática de la Universidad Miguel Hernández y Dr. D. Juan Carlos Ferrer Millán, titular de la Universidad Miguel Hernández,

### **CERTIFICAN**

Que la presente tesis titulada "*Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS y PbS con recubrimiento mixto y su influencia en dispositivos optoelectrónicos*" ha sido realizada bajo su dirección, en el departamento de Ingeniería de Comunicaciones de la Universidad Miguel Hernández por D. **Fernando Rodríguez Mas** y autorizan su presentación por la modalidad de conjunto de publicaciones ante la Comisión de Doctorado de la Universidad Miguel Hernández.

Y que para que así conste y a los efectos oportunos, firmamos el presente certificado, en Elche a \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2020.

Dra. Dña. Susana Fernández de Ávila López  
Directora

Dr. D. Juan Carlos Ferrer Millán  
Codirector





**UNIVERSITAS**  
*Miguel Hernández*

## **PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

Dr. D. Óscar Reinoso García, Coordinador del Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales y de Telecomunicación de la Universidad Miguel Hernández,

### **CERTIFICA**

Que el trabajo realizado por D. **Fernando Rodríguez Mas** titulado "*Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS y PbS con recubrimiento mixto y su influencia en dispositivos optoelectrónicos*" ha sido dirigido por la Dra. Dña. **Susana Fernández de Ávila López** y por el Dr. D. **Juan Carlos Ferrer Millán** y se encuentra en condiciones de ser leído y defendido como Tesis Doctoral ante el correspondiente tribunal en la Universidad Miguel Hernández.

Y que para que así conste y a los efectos oportunos, firmo el presente certificado, en Elche a \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2020.

Dr. D. Óscar Reinoso García  
Coordinador del Programa de Doctorado  
en Tecnologías Industriales y de Telecomunicación



# ÍNDICE

Índice	1
Listado de abreviaturas	5
Listado de figuras	9
Listado de tablas	17
Resumen	21
Abstract	25

## PARTE I. INTRODUCCIÓN GENERAL

<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b>	31
1.1. Electrónica basada en silicio	33
1.1.1. Inconvenientes de la electrónica basada en el silicio	35
1.2. Polímeros conductores	36
1.2.1. Clasificación de polímeros conductores	37
1.2.1.1. Polímeros hidrocarburos	37
1.2.1.2. Polímeros heterocíclicos	39
1.2.1.3. Oligómeros	41
1.2.2. Grafeno	41
1.3. Nanopartículas	43
1.3.1. Métodos de síntesis de las nanopartículas	46
1.3.1.1. Métodos coloidales químicos	46
1.3.1.2. Método de las micelas inversas	46
1.3.1.3. Método de deposición electroquímica	47
1.4. Dispositivos optoelectrónicos	48
1.4.1. Técnicas de fabricación	49
1.4.1.1. Deposición en fase vapor (CVD)	49
1.4.1.2. Spin-coating	50
1.4.1.3. Printing	51
<b>Capítulo 2. OBJETIVOS</b>	53

## PARTE II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

<b>Capítulo 3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	57
3.1. Polímeros empleados en el desarrollo de esta tesis	57
3.1.1. Poli(3,4-Etilendioxiotiofeno)-poli(estireno sulfonato), PEDOT:PSS	57
3.1.2. Poli(n-vinylcarbazol), PVK	57
3.1.3. Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil), P3HT	58
3.1.4. [6,6]fenil-C60-ácido butírico metil ester, PCBM	58
3.2. Métodos de síntesis de las nanopartículas en el desarrollo de esta tesis	59
3.2.1. Método de Herron	59
3.2.2. Método de descomposición de tiolatos	60
3.3. Nanopartículas más empleadas en el desarrollo de esta tesis	62
3.3.1. Sulfuro de cadmio, CdS	62
3.3.2. Sulfuro de plomo, PbS	63
3.4. Métodos de caracterización de nanopartículas en el desarrollo de esta tesis	65
3.4.1. Caracterización óptica	65

3.4.1.1.	Absorción óptica	65
3.4.1.2.	Emisión óptica	67
3.4.2.	Caracterización estructural	68
3.4.2.1.	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TG-DTA)	68
3.4.2.2.	Microscopio de transmisión de electrones (TEM)	68
3.5.	Técnicas de fabricación de los dispositivos en el desarrollo de esta tesis	70
3.5.1.	Spin-coating	70
3.6.	Técnicas de caracterización de los dispositivos en el desarrollo de esta tesis	71
3.6.1.	Caracterización topográfica	71
3.6.2.	Caracterización eléctrica	72
<b>Capítulo 4. APROXIMACIÓN A LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS CON DOBLE RECUBRIMIENTO POR LA RUTA DE HERRON</b>		77
4.1.	Nanopartículas de PbS con doble recubrimiento por el método de Herron	78
4.1.1.	Fabricación de células solares de P3HT:PCBM dopado con nanopartículas de PbS con dos recubrimientos. Influencia de la cantidad de nanopartículas	80
4.2.	Nanopartículas de CdS con doble recubrimiento por la ruta de Herron	83
4.2.1.	Estudio del aporte de azufre mediante Na <sub>2</sub> S en nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de Herron	86
4.2.2.	Estudio del aporte directo de azufre en nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de Herron	88
	Conclusiones	88
<b>Capítulo 5. APORTACIONES A LA ESTIMACIÓN DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS</b>		91
5.1.	Estudio de la influencia del azufre en la síntesis de CdS por la descomposición de tiolatos	93
5.2.	Métodos analizados para estimar el tamaño de las nanopartículas	96
5.2.1.	Estudio de la relación de Tauc	96
5.2.2.	Estimación del tamaño de las nanopartículas según la ecuación de Brus	97
5.2.3.	Estimación del tamaño de las nanopartículas según HBM	100
5.2.4.	Estimación del tamaño de las nanopartículas según el modelo de Henglein	103
5.2.5.	Estimación del tamaño de las nanopartículas según la ecuación de Yu	103
5.2.6.	Correlación entre las estimaciones y el análisis TEM	103
	Conclusiones	105
<b>Capítulo 6. APORTACIONES AL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN DE TIOLATOS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CdS</b>		107
6.1.	Síntesis de nanopartículas de CdS con un solo recubrimiento	108
6.1.1.	Síntesis de nanopartículas de CdS en disolución (coloidales)	108
6.1.2.	Síntesis de nanopartículas de CdS en polvo (evaporadas)	109
6.1.3.	Comparativa entre nanopartículas de CdS sintetizadas en disolución y nanopartículas evaporadas	110
6.2.	Síntesis de nanopartículas de CdS con doble recubrimiento por mezcla directa de ligandos	114
	Conclusiones	117

<b>Capítulo 7. DISPOSITIVOS DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS DE CdS RECUBIERTAS DE TIOFENOL</b>	119
7.1. Estudio de las condiciones de fabricación de los dispositivos basados en PVK	120
7.2. Fabricación de los dispositivos basados en PVK con nanopartículas de CdS coloidales	124
7.2.1. Caracterización óptica de la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS coloidales disueltas en DMSO	124
7.2.2. Fabricación de LED basados en PVK dopado con nanopartículas de CdS coloidales disueltas en DMSO	125
7.3. Fabricación de los dispositivos dopados con nanopartículas de CdS evaporadas	128
7.3.1. Caracterización óptica de la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS evaporadas	128
7.3.2. Fabricación de LED basados en PVK dopado con nanopartículas de CdS evaporadas	130
7.3.3. Caracterización óptica de la disolución de P3HT:PCBM dopada con nanopartículas de CdS evaporadas	136
7.3.4. Fabricación de células solares basados en P3HT:PCBM dopado con nanopartículas de CdS evaporadas	137
Conclusiones	142
<b>Capítulo 8. NANOPARTÍCULAS CON DISOLVENTE EVAPORADO Y RECUBRIMIENTO MIXTO</b>	145
8.1. Estudios previos	146
8.1.1. Selección de recubrimiento inicial	146
8.1.2. Influencia de la inmersión de las nanopartículas de CdS evaporado en metanol	148
8.2. Síntesis de nanopartículas de CdS con dos recubrimientos	150
8.2.1. Estudio de la concentración del baño químico	152
8.2.2. Estudio temporal del baño químico	153
8.2.3. Síntesis de nanopartículas recubiertas con tiofenol y 1-decanotiol	155
8.3. Fabricación de dispositivos con nanopartículas de CdS con dos ligandos	157
8.3.1. Caracterización óptica de la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS con dos ligandos	157
8.3.2. Fabricación de LEDs basados en PVK dopados con nanopartículas de CdS con dos ligandos	159
8.3.3. Caracterización óptica de la disolución de P3HT:PCBM dopada con nanopartículas de CdS con dos ligandos	163
8.3.4. Fabricación de células solares basados en P3HT:PCBM dopados con nanopartículas de CdS con dos ligandos	164
8.4. Síntesis de nanopartículas de PbS con dos recubrimientos	167
8.4.1. Síntesis de nanopartículas de PbS con un único recubrimiento	167
8.4.2. Síntesis de nanopartículas de PbS con dos recubrimientos	168
8.5. Fabricación de células solares basadas en P3HT:PCBM dopado con nanopartículas de PbS	170
8.5.1. Fabricación de células solares basadas en P3HT:PCBM dopado con nanopartículas de PbS con un único recubrimiento y con dos recubrimientos	170
8.6. Comparación entre arquitecturas de las células solares orgánicas	173
Conclusiones	

<b>Capítulo 9. INFLUENCIA DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN LEDs ORGÁNICOS</b>	177
9.1. Síntesis y caracterización de disoluciones dopadas con CdS y rGO	178
9.1.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS evaporadas	178
9.1.2. Caracterización de disoluciones dopadas con nanopartículas de CdS evaporadas y óxido de grafeno reducido	180
9.2. Fabricación y caracterización de LEDs de PVK con la inclusión de CdS y rGO	183
9.2.1. Influencia del óxido de grafeno reducido en dispositivos LEDs con capa activa de PVK sin nanopartículas	183
9.2.2. Influencia del óxido de grafeno reducido en dispositivos LEDs con capa activa de PVK con nanopartículas de CdS evaporadas	185
Conclusiones	188

### **PARTE III. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS**

Conclusiones	193
Trabajos futuros	197

### **PARTE IV. PUBLICACIONES**

Publicaciones	201
Agradecimientos	265
Referencias	267

## LISTADO DE ABREVIATURAS

<b>AFM</b>	Microscopio atómico de fuerza
<b>Ag</b>	Plata
<b>Al</b>	Aluminio
<b>AM</b>	Masa de aire
<b>AP-CVD</b>	Deposición en fase vapor a presión atmosférica
<b>Au</b>	Oro
<b>BHJ</b>	Bulk heterojunction
<b>CdS</b>	Sulfuro de cadmio
<b>CdS(col)</b>	Nanopartículas coloidales de sulfuro de cadmio sintetizadas en DMSO
<b>CdS(C6)</b>	Nanopartículas de sulfuro de cadmio recubiertas por el ligando tiofenol
<b>CdS(C6+C10)</b>	Nanopartículas de sulfuro de cadmio recubiertas por los ligandos tiofenol y 1-decanotiol
<b>CdS(eva)</b>	Nanopartículas de sulfuro de cadmio en polvo sintetizadas en DMSO y posteriormente evaporado el disolvente
<b>Cd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub></b>	Tiofenolato de cadmio
<b>Cd(C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>S)<sub>2</sub></b>	Decanotiofenolato de cadmio
<b>Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	Nitrato de cadmio tetrahidratado
<b>CVD</b>	Deposición en fase vapor
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-SH</b>	Tiofenol
<b>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-SH</b>	1-decanotiol
<b>D</b>	Diámetro
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DTA</b>	Análisis térmico diferencial
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>e</b>	Carga del electrón
<b>E<sub>b</sub></b>	Energía del gap del material masivo
<b>E<sub>c</sub></b>	Energía mínima de la banda de conducción
<b>EL</b>	Electroluminiscencia
<b>E<sub>n</sub></b>	Energía del gap de la nanopartícula
<b>E<sub>v</sub></b>	Energía mínima de la banda de valencia
<b>ε</b>	Constante dieléctrica del material
<b>ε<sub>0</sub></b>	Constante dieléctrica en el vacío
<b>FF</b>	Factor de llenado
<b>FTIR - ATR</b>	Espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada
<b>G</b>	Irradiancia
<b>GO</b>	Óxido de grafeno

<b>h</b>	constante de Planck
<b>ħ</b>	constante de Planck reducida
<b>HBM</b>	Hyperbolic band model
<b>HOMO</b>	Highest occupied molecular orbital
<b>HP-CVD</b>	Deposición en fase vapor a alta presión
<b>HT-CVD</b>	Deposición en fase vapor a alta temperatura
<b>I<sub>MPP</sub></b>	Intensidad del punto de máxima potencia
<b>ITO</b>	Óxido de estaño e indio
<b>I<sub>sc</sub></b>	Intensidad de cortocircuito
<b>I-V</b>	Intensidad frente tensión
<b>J<sub>sc</sub></b>	Densidad de corriente de cortocircuito
<b>J-V</b>	Densidad de corriente frente tensión
<b>LED</b>	Diodo emisor de luz
<b>LCVD</b>	Deposición en fase vapor asistido por láser
<b>LP-CVD</b>	Deposición en fase vapor a baja presión
<b>LT-CVD</b>	Deposición en fase vapor a baja temperatura
<b>LUMO</b>	Lowest unoccupied molecular orbital
<b>MEH-PPV</b>	Poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-p-fenilen-vinileno)
<b>m<sub>e</sub><sup>*</sup></b>	Masa efectiva del electrón
<b>m<sub>h</sub><sup>*</sup></b>	Masa efectiva del hueco
<b>m<sub>0</sub></b>	Masa en reposo
<b>m<sup>*</sup></b>	Masa efectiva
<b>m[Cd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>]</b>	Masa de tiofenolato de cadmio
<b>Na<sub>2</sub>S</b>	Sulfuro de sodio
<b>- OH</b>	Grupo hidróxido
<b>PbS</b>	Sulfuro de plomo
<b>PbS(col)</b>	Nanopartículas de sulfuro de plomo sintetizadas en DMSO
<b>PbS(C6)</b>	Nanopartículas de sulfuro de plomo recubiertas por el ligando tiofenol
<b>PbS(C6+C10)</b>	Nanopartículas de sulfuro de plomo recubiertas por los ligandos tiofenol y 1-decanotiol
<b>PbS(eva)</b>	Nanopartículas de sulfuro de plomo sintetizadas en DMSO y posteriormente evaporado el disolvente
<b>Pb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub></b>	Tiofenolato de plomo
<b>Pb(C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>S)<sub>2</sub></b>	Decanotiofenolato de plomo
<b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Nitrato de plomo
<b>PCBM</b>	[6,6]fenil-C <sub>60</sub> -ácido butírico metil ester
<b>PCVD</b>	Deposición en fase vapor fotoinducida

<b>PECVD</b>	Deposición en fase vapor mediante activación por plasma
<b>PEDOT</b>	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
<b>P<sub>IN</sub></b>	Potencia incidente
<b>PL</b>	Fotoluminiscencia
<b>PLE</b>	Fotoluminiscencia de excitación
<b>P<sub>MPP</sub></b>	Potencia en el punto de máxima potencia
<b>PSS</b>	Poli(estireno sulfonato)
<b>PVK</b>	Poli(vinil carbazol)
<b>P3HT</b>	Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil
<b>R</b>	Radio
<b>rGO</b>	Óxido de grafeno reducido
<b>R<sub>P</sub></b>	Resistencia en paralelo
<b>R<sub>S</sub></b>	Resistencia en serie
<b>S</b>	Superficie
<b>- SH</b>	Grupo tiol
<b>TEM</b>	Microscopia electrónica de transmisión
<b>TG</b>	Análisis termogravimétrico
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>V<sub>oc</sub></b>	Tensión en circuito abierto
<b>V[S(1%)]</b>	Volumen de disolución de azufre al 1% en tolueno
<b>UV/Vis</b>	Ultravioleta / visible
<b>ZnO</b>	Óxido de zinc
<b>ZnS</b>	Sulfuro de zinc
<b>η</b>	Eficiencia
<b>λ<sub>a</sub></b>	Longitud de onda del borde de absorción de la nanopartícula
<b>λ<sub>DET</sub></b>	Longitud de onda de emisión
<b>λ<sub>EXC</sub></b>	Longitud de onda de excitación



## LISTADO DE FIGURAS

- Figura 1.1.** (a) Diodo o válvula termoiónica presentado por Fleming en su patente [1]. (b) Triodo presentado por Forest en su patente [2].
- Figura 1.2.** Niveles energéticos de los materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes.
- Figura 1.3.** Diagrama del enlace orbital molecular  $\pi$  y del enlace orbital molecular  $\sigma$ .
- Figura 1.4.** Estructura química del polidiacetileno (a), del polidiacetileno (b), del polifenil (c), del poli(fenileno vinileno) (d) y estructuras bidimensional (e).
- Figura 1.5.** Estructura química del politiofenol (a), del polipirrol (b), del polianilina (c), y diferentes estructuras químicas de varios colpolímeros (d).
- Figura 1.6.** Estructura química del grafeno
- Figura 1.7.** Clasificación de las nanoestructuras según el número de dimensiones nanométricas.
- Figura 1.8.** Estructura química del tiofenol (a) y del 1-decanotiol (b).
- Figura 1.9.** Estructura esquemática de un dispositivo LED (a) y de una célula solar (b).
- Figura 1.10.** Diferentes esquemas de deposición química para láminas delgadas. Esquema general (a), mediante activación térmica (b), mediante activación por plasma (c) y mediante activación por fotones (d).
- Figura 1.11.** Diferentes etapas de los procesos de fabricación del spin-coating. Spin-coating estático (a) y spin-coating dinámico (b).
- Figura 3.1.** Estructura química del PEDOT: PSS, donde son visibles ambos ionómeros, el PEDOT y el PSS.
- Figura 3.2.** Estructura química del PVK (a), del P3HT (b) y del PCBM (c).
- Figura 3.3.** Equipo T92+ UV/VIS espectrofotómetro de PG instruments Ltd. utilizado para las mediciones de la absorción óptica. Datos consultados el día 2 de abril de 2019 en la web de la casa PG instruments Ltd.  
<http://www.pginstruments.com/product/t92/>
- Figura 3.4.** Esquema de la fotoluminiscencia.
- Figura 3.5.** Microscopio de transmisión electrónica. Imagen obtenida de la web, <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html> consultada el 13 de mayo de 2019.
- Figura 3.6.** Microscopio de fuerza atómica. Imagen obtenida de la página web <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopio-de-fuerza-atmica-y-efecto-tunel-afm-stm.html> consultada el día 18 de junio de 2019
- Figura 3.7.** Modelo equivalente (a) y curva I-V característica (b) de una célula solar.
- Figura 3.8.** Curva I-V característica de un diodo LED.
- Figura 3.9.** Descomposición gaussiana de una curva de electroluminiscencia.
- Figura 4.1.** Estructura química de los recubrimientos utilizados. Tiofenol y 1-decanotiol.

- Figura 4.2.** Absorción óptica de los nanocristales de sulfuro de plomo sintetizadas.
- Figura 4.3.** Imagen TEM donde se observa las nanopartículas de PbS sintetizado en el experimento.
- Figura 4.4.** Curvas I-V de las distintas celdas solares con su capa activa conformada por P3HT:PCBM y nanopartículas de PbS.
- Figura 4.5.** Caracterización eléctrica de las células solares (a) y la potencia de las mismas (b). En negro se dibuja la célula de referencia y en rojo la célula dopada con nanopartículas de PbS al 25% en peso.
- Figura 4.6.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas del día de síntesis.
- Figura 4.7.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas el día 1 después de la síntesis.
- Figura 4.8.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas el día 2 después de la síntesis.
- Figura 4.9.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas el día 3 después de la síntesis.
- Figura 4.10.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas el día 4 después de la síntesis.
- Figura 4.11.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron más a la adicción de 60  $\mu$ l de azufre en tolueno al 0.1% en peso.
- Figura 4.12.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron con la cantidad de Na<sub>2</sub>S estequiométricamente correcta.
- Figura 4.13.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron con exceso de Na<sub>2</sub>S.
- Figura 4.14.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron donde el aporte de azufre se realizó mediante azufre disuelto en tolueno al 1% en peso.
- Figura 5.1.** Fotoluminiscencia normalizada (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS con recubrimientos de tiofenol sintetizadas por el método de descomposición de tiolatos con diferentes volúmenes de azufre en tolueno, 2,5, 5,0 y 7,5 mililitro por gramo de tiolato de cadmio utilizado para la síntesis de cada nanopartícula.

- Figura 5.2.** Imágenes TEM de las nanopartículas de CdS sintetizadas. En (a) se detallan las nanopartículas sintetizadas con 2,5 mililitros por gramo de tiolato de cadmio, en (b) y (c) las nanopartículas sintetizadas con 5,0 y 7,5 mililitros por gramo de tiolato de cadmio, respectivamente. Histogramas de las nanopartículas sintetizadas con 2,5 (d), 5,0 (e) y 7,5 (f) mililitros por gramo de tiolato de cadmio.
- Figura 5.3.** Simulaciones distintas (a) de los modelos teóricos con distintos valores de energía de gap para las nanopartículas de CdS. Distintas representaciones de la relación Tauc con los distintos valores posibles de la variable  $n$  que depende de la naturaleza electrónica de la transición de inter-banda de las nanopartículas (b).
- Figura 5.4.** Simulación de  $m_{h^*}$  (a) de la ecuación de Brus para nanopartículas de CdS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_{h^*}$  oscila entre  $m_{h^*} = 0,70 \cdot m_0$  y  $m_{h^*} = 0,90 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 2,42$  eV,  $\epsilon = 5,7$  y  $m_{e^*} = 0,19 \cdot m_0$ . Simulación de  $m_{e^*}$  (b) de la ecuación de Brus para nanopartículas de CdS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_{e^*}$  oscila entre  $m_{e^*} = 0,10 \cdot m_0$  y  $m_{e^*} = 0,30 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 2,42$  eV,  $\epsilon = 5,7$  y  $m_{h^*} = 0,80 \cdot m_0$ .
- Figura 5.5.** Simulación de  $m_{h^*}$  (a) de la ecuación de Brus para nanopartículas de PbS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de PbS masivos.  $m_{h^*}$  oscila entre  $m_{h^*} = 0,01 \cdot m_0$  y  $m_{h^*} = 0,10 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 0,41$  eV,  $\epsilon = 17,2$  y  $m_{e^*} = 0,085 \cdot m_0$ . Simulación de  $m_{e^*}$  (b) de la ecuación de Brus para nanopartículas de PbS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de PbS masivo.  $m_{e^*}$  oscila entre  $m_{e^*} = 0,01 \cdot m_0$  y  $m_{e^*} = 0,10 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 0,41$  eV,  $\epsilon = 17,2$  y  $m_{h^*} = 0,085 \cdot m_0$ .
- Figura 5.6.** Simulación de  $m_{h^*}$  (a) de la ecuación de Brus para nanopartículas de ZnS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de ZnS masivo.  $m_{h^*}$  oscila entre  $m_{h^*} = 0,50 \cdot m_0$  y  $m_{h^*} = 0,70 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 3,70$  eV,  $\epsilon = 8,76$  y  $m_{e^*} = 0,42 \cdot m_0$ . Simulación de  $m_{e^*}$  (b) de la ecuación de Brus para nanopartículas de ZnS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de ZnS masivo.  $m_{e^*}$  oscila entre  $m_{e^*} = 0,30 \cdot m_0$  y  $m_{e^*} = 0,50 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 3,70$  eV,  $\epsilon = 8,76$  y  $m_{h^*} = 0,61 \cdot m_0$ .
- Figura 5.7.** Simulación de  $m_{h^*}$  (a) y  $m_{e^*}$  (b) para la ecuación de HBM de nanopartículas de CdS para diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_{h^*}$  oscila entre  $m_{h^*} = 0,70 \cdot m_0$  y  $m_{h^*} = 0,90 \cdot m_0$  y  $m_{e^*}$  oscila entre  $m_{e^*} = 0,10 \cdot m_0$  y  $m_{e^*} = 0,30 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.
- Figura 5.8.** Simulación de  $m_{h^*}$  (a) y  $m_{e^*}$  (b) para la ecuación de HBM de nanopartículas de CdS para diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_{h^*}$  oscila entre  $m_{h^*} = 0,01 \cdot m_0$  y  $m_{h^*} = 0,20 \cdot m_0$  y  $m_{e^*}$  oscila entre  $m_{e^*} = 0,01 \cdot m_0$  y  $m_{e^*} = 0,20 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.
- Figura 5.9.** Simulación de  $m_{h^*}$  (a) y  $m_{e^*}$  (b) para la ecuación de HBM de nanopartículas de CdS para diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_{h^*}$  oscila entre  $m_{h^*} = 0,50 \cdot m_0$  y  $m_{h^*} = 0,70 \cdot m_0$  y  $m_{e^*}$  oscila entre  $m_{e^*} = 0,30 \cdot m_0$  y  $m_{e^*} = 0,50 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.

- Figura 5.10.** Comparación entre los resultados calculados entre los diferentes métodos teóricos estudiados, Brus, HBM, Henglein y la fórmula sugerida por Yu y el tamaño calculado usando el análisis TEM (Definidas mediante las líneas sólidas).
- Figura 6.1.** Absorción óptica y fotoluminiscencia de nanopartículas coloidales de CdS en disolución de DMSO.
- Figura 6.2.** Análisis termo gravimétrico (TGA) (a) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) (b) del tiolato de cadmio  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ .
- Figura 6.3.** Absorción óptica y fotoluminiscencia de nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos y posterior evaporación del DMSO.
- Figura 6.4.** Comparación entre la fotoluminiscencia (a) y la absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos CdS(col) y nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos y posterior evaporación del DMSO (CdS(eva)).
- Figura 6.5.** Comparación entre la fotoluminiscencia (a) y la absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos CdS(col) y nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos y posterior evaporación del DMSO (CdS(eva)).
- Figura 6.6.** Espectro ATR de las nanopartículas de CdS coloidales (CdS(col)) y del tiolato de cadmio disuelto en DMSO (a) y espectro ATR de las nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos y posterior evaporación del DMSO (CdS(eva)) (b).
- Figura 6.7.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día de la síntesis.
- Figura 6.8.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 1 después de la síntesis.
- Figura 6.9.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 2 después de la síntesis.
- Figura 6.10.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 3 después de la síntesis.
- Figura 6.11.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 6 después de la síntesis.
- Figura 6.12.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 7 después de la síntesis.
- Figura 6.13.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 8 después de la síntesis.

- Figura 6.14.** Fotoluminiscencia **(a)** y absorción óptica **(b)** de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 13 después de la síntesis.
- Figura 6.15.** Evolución temporal durante 13 días de la longitud de onda del pico de emisión máxima de las nanopartículas de CdS con dos recubrimientos **(a)**, bajo la longitud de onda de excitación de  $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$  y el borde de absorción en valores energéticos **(b)** de las nanopartículas de CdS.
- Figura 7.1.** Curvas J-V de LEDs basados en el polímero PVK con distintas concentraciones de la disolución precursora de la capa activa, con las siguientes velocidades, 2000 rpm **(a)**, 4000 rpm **(b)** y 6000 rpm **(c)**. Electroluminiscencia y fotoluminiscencia normalizada del PVK fabricado a 4000 rpm al 3% **(d)**.
- Figura 7.2** Curvas EL de LEDs basados en el polímero PVK con diferentes tensiones realizando tres mediciones de las EL, partiendo de 0 V hasta el valor de tensión indicado. En **(a)** 15 V, en **(b)** 16 V y en **(c)** 17 V.
- Figura 7.3** Barrido de tensiones de un LED basado en el polímero PVK donde se contempla diferentes espectros de electroluminiscencia variando la tensión a la que se expone el dispositivo.
- Figura 7.4.** Espectro normalizado de fotoluminiscencia **(a)** y espectros de absorción **(b)** de las disoluciones de las capas activas. PVK negro y PVK:CdS(col) (1:1) en rojo.
- Figura 7.5.** Curvas J-V de los LEDs fabricados **(a)** e imagen AFM **(b)** correspondiente a los LEDs con capa activa compuesta por PVK:CdS(col).
- Figura 7.6.** Espectros de absorción **(a)**, fotoluminiscencia **(b)** y fotoluminiscencia normalizada **(c)** de las disoluciones de PVK mezclado con diferentes cantidades de nanopartículas de CdS evaporado.
- Figura 7.7.** Fotoluminiscencia y fotoluminiscencia de excitación de la disolución de PVK dopado con nanopartículas de CdS evaporado [1:2].
- Figura 7.8.** Tensión umbral (V) y densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) medida a la tensión umbral de los LEDs fabricados, tanto el de referencia como los de PVK dopados con diferentes proporciones de nanopartículas de CdS evaporadas.
- Figura 7.9.** Curvas J-V de los LEDs fabricados **(a)** y **(b)** imagen AFM correspondiente al LED con PVK dopado con nanopartículas de CdS evaporado con la relación [1:2].
- Figura 7.10.** Diagrama energético de los LEDs fabricados. Cuya estructura es ITO/PEDOT:PSS/PVK:CdS/Al.
- Figura 7.11.** Electroluminiscencia normalizada de los LEDs con PVK dopados con CdS evaporado.
- Figura 7.12.** Descomposición gaussiana de los espectros de electroluminiscencia de los LEDs de PVK y de los dopados con nanopartículas evaporadas. **(a)** Referencia, **(b)** PVK:CdS [1:0.5], **(c)** PVK:CdS [1:1] y **(d)** PVK:CdS [1:2].
- Figura 7.13.** Fotoluminiscencia **(a)** y absorción óptica **(b)** de nanopartículas de CdS redispersadas en clorobenceno.

- Figura 7.14.** Espectros de absorción de las disoluciones de las capas activas. En negro la absorción de la mezcla P3HT:PCBM y en azul, la absorción de la capa activa dopada con nanopartículas de CdS evaporadas.
- Figura 7.15.** Caracterización eléctrica de las células solares fabricadas (**a**) y la potencia de las mismas (**b**).
- Figura 7.16.** Diagrama energético de las celdas solares fabricadas. Cuya estructura es ITO / ZnO / P3HT:PCBM:CdS / Au.
- Figura 7.17.** Caracterización eléctrica de las células solares fabricadas (**a**) y la potencia de las mismas (**b**) de la figura 7.15. una semana después de su fabricación.
- Figura 7.18.** Comparación entre la caracterización eléctrica y la potencia de las células solares con capa activa conformada por P3HT:PCBM (**a**) y con capa activa conformada por P3HT:PCBM:CdS(eva) (**b**), el día de su fabricación y una semana después de su fabricación.
- Figura 8.1.** Análisis termogravimétrico de los tiolatos de plomo (**a, b**) y las muestras sintetizadas de PbS con dos recubrimientos (**c-g**).
- Figura 8.2.** Fotoluminiscencia (**a**) y absorción óptica (**b**) de nanopartículas de CdS evaporado y de las mismas nanopartículas después del baño químico de metanol.
- Figura 8.3.** Esbozo del experimento realizado para corroborar que los cambios ocasionados son debidos al doble recubrimiento y no a los efectos del baño químico.
- Figura 8.4.** Fotoluminiscencia y fotoluminiscencia normalizada (**a**) y absorción óptica (**b**) de nanopartículas de CdS evaporado con el tiofenol como único recubrimiento (CdS(C6)) y con el tiofenol y el 1-decanotiol como recubrimiento (CdS(C6+C10)).
- Figura 8.5.** Fotoluminiscencia y fotoluminiscencia normalizada (**a**) y absorción óptica (**b**) de nanopartículas de CdS evaporado con ambos recubrimientos, el tiofenol y el 1-decanotiol. Las muestras han sufrido distintos baños químicos con diferentes concentraciones (0,05 M, 0,10 M, 0,15 M y 0,20 M) de 1-decanotiol en metanol.
- Figura 8.6.** Estudio temporal de la fotoluminiscencia y fotoluminiscencia normalizada (**a**) y absorción óptica (**b**) de nanopartículas de CdS evaporado con ambos recubrimientos, el tiofenol y el 1-decanotiol.
- Figura 8.7.** Estudio de la fotoluminiscencia (**a**) y absorción óptica (**b**) de nanopartículas de CdS evaporado recubierto por tiofenol (negro) y nanopartículas de CdS recubierto de tiofenol y 1-decanotiol (azul).
- Figura 8.8.** Absorción óptica (**a**), fotoluminiscencia (**b**) y fotoluminiscencia normalizada a la emisión del PVK (**c**) de las disoluciones compuestas por PVK y las nanopartículas de CdS. En negro la disolución de PVK sin nanopartículas, en rojo, la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS con tiofenol como único recubrimiento y en azul, la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS con tiofenol y 1-decanotiol como recubrimientos.
- Figura 8.9.** Curvas J-V de los LEDs fabricados. En negro, LEDs basados en PVK, en rojo, LEDs dopados con nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol con la relación [1:2] y en azul, LEDs dopados con nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol con la relación [1:2].

- Figura 8.10.** Tensión umbral (V) y densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>) medida a la tensión umbral de los LEDs fabricados, tanto el de referencia como los de PVK dopados con nanopartículas recubiertas de tiofenol y dopados con nanopartículas envueltas de tiofenol y 1-decanotiol.
- Figura 8.11.** Electroluminiscencia normalizada de los LEDs con PVK dopados con nanopartículas recubiertas de tiofenol y dopados con nanopartículas envueltas de tiofenol y 1-decanotiol. con CdS evaporado.
- Figura 8.12.** Descomposición gaussiana de los espectros de electroluminiscencia de los LEDs de PVK y de los dopados con nanopartículas. (a) Referencia, (b) PVK:CdS(C6) y (c) PVK:CdS(C6+C10).
- Figura 8.13.** Espectros de absorción de las disoluciones de las capas activas. En rojo, la absorción de la mezcla P3HT:PCBM, en negro, la absorción de la capa activa dopada con nanopartículas de CdS(C6) y en azul la absorción de la capa activa dopada con nanopartículas de CdS(C6+C10).
- Figura 8.14.** Caracterización eléctrica de las células solares fabricadas (a) y la potencia de las mismas (b). En rojo, las células con capa activa compuesta por la mezcla P3HT:PCBM, en azul los dispositivos con nanopartículas de CdS(C6) y en negro, las células con la misma capa activa pero dopada por nanopartículas de CdS(C6+C10).
- Figura 8.15.** Caracterización eléctrica de las células solares fabricadas (a) y la potencia de las mismas (b) después de una semana del día de fabricación. En rojo, las células con capa activa compuesta por la mezcla P3HT:PCBM y en azul, las celdas con la misma capa activa pero dopada por nanopartículas de CdS(C6+C10).
- Figura 8.16.** Estudio de la absorción óptica de las nanopartículas de PbS sintetizadas en DMSO con el recubrimiento de tiofenol, PbS(col) (a) y de las nanopartículas de PbS con el disolvente evaporado, PbS (eva) (b) redispersas en clorobenceno.
- Figura 8.17.** Estudio de la absorción óptica de las nanopartículas de PbS sintetizadas con un único recubrimiento (tiofenol) en polvo, PbS(C6) (a) y de las nanopartículas de PbS con dos recubrimientos (tiofenol y 1-decanotiol), PbS (C6+C10) (b).
- Figura 8.18.** Curva J-V (a) y potencia (b) de la célula solar de referencia, curva roja, de la célula solar dopada con nanopartículas de PbS sintetizadas con un único recubrimiento (tiofenol) en polvo, curva negra y de la célula solar dopada con nanopartículas de PbS sintetizadas con dos recubrimientos (tiofenol y 1-decanotiol) en polvo, curva azul.
- Figura 8.19.** Curva I-V de la célula solar de referencia (a), de la célula solar dopada con nanopartículas de PbS sintetizadas con un único recubrimiento (tiofenol) en polvo (b) y de la célula solar dopada con nanopartículas de PbS sintetizadas con dos recubrimientos (tiofenol y 1-decanotiol) en polvo (c). Siendo la curva negra, las células solares en oscuridad y en rojo en condiciones de luz. Comparación de las células en condiciones de luz (d).
- Figura 8.20.** Diagrama energético de una célula solar con estructura no invertida (a) y con estructura invertida (b).

- Figura 9.1.** Absorción óptica **(a)** y fotoluminiscencia **(b)** de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol sintetizadas por descomposición de tiolatos, evaporadas y redispersadas en tolueno.
- Figura 9.2.** Imagen TEM y el histograma de la distribución de tamaños correspondiente a las nanopartículas de CdS evaporadas.
- Figura 9.3.** Fotoluminiscencia **(a)** y absorción óptica **(b)** de las disoluciones de referencia PVK y la de PVK dopada con nanopartículas y la fotoluminiscencia **(c)** y absorción óptica **(d)** de las disoluciones de PEDOT:PSS con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido.
- Figura 9.4.** Curvas densidad de corriente vs tensión **(a)** y tensión umbral y densidad de corriente a la tensión umbral **(b)** de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido.
- Figura 9.5.** Electroluminiscencia de los dispositivos con la capa de PEDOT:PSS dopada con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido.
- Figura 9.6.** Curvas densidad de corriente vs tensión **(a)** y tensión umbral y densidad de corriente a la tensión umbral **(b)** de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de CdS evaporado.
- Figura 9.7.** Electroluminiscencia de los dispositivos con la capa de PEDOT:PSS dopada con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido y la capa activa dopada por nanopartículas de CdS evaporada.

## LISTADO DE TABLAS

- Tabla 1.1.** Propiedades del tiofenol. Datos consultados el 6 de mayo de 2019, en la web del Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, del Ministerio de Trabajo, Migraciones y Seguridad Social.  
[http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=0463&p\\_edit=&p\\_version=2&p\\_lang=es](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0463&p_edit=&p_version=2&p_lang=es)
- Tabla 1.2.** Propiedades del 1-decanotiol. Datos consultados el 6 de mayo de 2019, en la web del Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, del Ministerio de Trabajo, Migraciones y Seguridad Social.  
[http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=0035&p\\_version=2&p\\_lang=es](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0035&p_version=2&p_lang=es)
- Tabla 3.1.** Propiedades del sulfuro de cadmio [102].
- Tabla 3.2.** Propiedades del sulfuro de plomo.
- Tabla 3.3.** Características del equipo T92+ UV/VIS espectrofotómetro de PG instruments Ltd. Utilizado para las mediciones de la absorción óptica. Datos consultados el día 2 de abril de 2019 en la web de la casa PG instruments Ltd.  
<http://www.pginstruments.com/product/t92/>
- Tabla 3.4.** Características del microscopio de fuerza atómica, marca NT-MDT, modelo NTEGRA PRIMA. Datos consultados el día 18 de junio 2019 en la web de la casa NT-MDT Spectrum Instruments. <https://www.ntmdt-si.com/products/modular-afm/ntegra-ii>
- Tabla 4.1.** Relación de las proporciones de las capas activas de las células solares fabricadas durante el experimento.
- Tabla 4.2.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de PbS al 25% en peso.
- Tabla 4.3.** Relación de las proporciones utilizadas y volúmenes de recubrimiento para la síntesis de nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol mediante el método de Herron.
- Tabla 5.1.** Relación de cantidades usadas en la síntesis de las nanopartículas de CdS.
- Tabla 5.2.** Energía del gap y fotoluminiscencia de los picos de las nanopartículas de CdS sintetizadas de 2,5, 5,0 y 7,5 mililitros de azufre en tolueno por cada gramo de tiolato de cadmio.
- Tabla 5.3.** Energía del gap y fotoluminiscencia de los picos de las nanopartículas de CdS sintetizadas de 2,5, 5,0 y 7,5 mililitros de azufre en tolueno por cada gramo de tiolato de cadmio.
- Tabla 5.4.** Comparación entre los resultados calculados entre los diferentes métodos teóricos estudiados, Brus, HBM, Henglein y la fórmula sugerida por Yu y el tamaño calculado usando el análisis TEM.
- Tabla 6.1.** Comparación entre las nanopartículas coloidales de CdS disueltas en DMSO y las nanopartículas de CdS que han sufrido el proceso de evaporación de los valores del borde de absorción, la longitud de onda del máximo pico de

emisión y el diámetro calculado por la ecuación de Brus y el medido por imágenes TEM.

- Tabla 6.2.** Relación las proporciones utilizadas y volúmenes de recubrimiento para la síntesis de nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol mediante la descomposición de tiolatos.
- Tabla 7.1.** Relación estequiométrica de las disoluciones formadas por el polímero PVK y las nanopartículas de CdS evaporadas.
- Tabla 7.2.** Relación de los valores de tensión umbral (V) y densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>) medida a la tensión umbral de los LEDs fabricados, tanto el de referencia como los de PVK dopados con diferentes proporciones de nanopartículas de CdS evaporadas.
- Tabla 7.3.** Posición de la emisión máxima de cada pico de los dispositivos, desde el LED de PVK de referencia a los dopados con nanopartículas. Las longitudes de onda fueron calculadas mediante la descomposición gaussiana de los espectros. También se muestra el incremento o decaimiento en la intensidad de emisión de los picos respecto al pico normalizado en la figura 7.12.
- Tabla 7.4.** Caracterización de nanopartículas de CdS redispersas en clorobenceno tras el proceso de evaporación para eliminar el DMSO. Valores del borde de absorción, la longitud de onda del máximo pico de emisión y el diámetro calculado por la ecuación de Brus.
- Tabla 7.5.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de CdS evaporadas.
- Tabla 7.6.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de CdS evaporadas de la figura 7.15. una semana después de su fabricación.
- Tabla 7.7.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de CdS evaporadas de la figura 7.15. una semana después de su fabricación.
- Tabla 8.1.** Resumen de las cantidades que se emplean en la ruta de síntesis para la fabricación de las nanopartículas de PbS.
- Tabla 8.2.** Resumen de la caracterización de las nanopartículas de CdS, tanto de las nanopartículas que han sufrido el baño de metanol como las que no lo han recibido. Borde de absorción, pico máximo de emisión y dimensiones calculadas.
- Tabla 8.3.** Resumen de la caracterización de las nanopartículas de CdS, tanto de las nanopartículas que han sufrido el baño de metanol como las que no lo han recibido. Borde de absorción, pico máximo de emisión y dimensiones calculadas.
- Tabla 8.4.** Resumen de la caracterización de las nanopartículas sumergidas en las disoluciones con diferentes concentraciones de 1-decanotiol en metanol.
- Tabla 8.5.** Resumen de la caracterización de la evolución temporal de las nanopartículas sumergidas en una disolución de 1-decanotiol en metanol al 0,2 M.
- Tabla 8.6.** Caracterización de las nanopartículas sintetizadas con un único estabilizador y nanopartículas con dos estabilizadores.

- Tabla 8.7.** Caracterización de las disoluciones compuestas por PVK dopado por nanopartículas sintetizadas con un único estabilizador y nanopartículas con dos estabilizadores.
- Tabla 8.8.** Relación de los valores de tensión umbral (V) y densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>) medida a la tensión umbral de los LEDs fabricados, tanto el de referencia como los de PVK dopados con nanopartículas recubiertas de tiofenol y dopados con nanopartículas envueltas de tiofenol y 1-decanotiol.
- Tabla 8.9.** Posición de la emisión máxima de cada pico de los dispositivos, desde el LED de PVK de referencia a los dopados con nanopartículas. Las longitudes de onda fueron calculadas mediante la descomposición gaussiana de los espectros.
- Tabla 8.10.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de las células dopadas con nanopartículas de CdS con un único recubrimiento, tiofenol y con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol.
- Tabla 8.11.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol después de una semana del día de fabricación de los dispositivos.
- Tabla 8.12.** Resumen de las cantidades empleadas para la síntesis del precursor de las nanopartículas de PbS, Pb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>.
- Tabla 8.13.** Borde de absorción y tamaño de las nanopartículas PbS sintetizadas en DMSO con el recubrimiento de tiofenol, PbS(col) y de las nanopartículas de PbS con el disolvente evaporado, PbS (eva).
- Tabla 8.14.** Borde de absorción y tamaño de las nanopartículas PbS sintetizadas en DMSO con el recubrimiento de tiofenol, PbS(col) y de las nanopartículas de PbS con el disolvente evaporado, PbS (eva).
- Tabla 8.15.** Parámetros eléctricos de la célula conformada por P3HT:PCBM y de la célula dopada con nanopartículas de PbS con recubrimiento de tiofenol, P3HT:PCBM:PbS(C6) con estructura invertida.
- Tabla 8.16.** Parámetros eléctricos de la célula conformada por P3HT:PCBM y de la célula dopada con nanopartículas de PbS con recubrimiento de tiofenol, P3HT:PCBM:PbS(C6) con estructura no invertida.
- Tabla 9.1.** Resumen de la caracterización de las nanopartículas de CdS. Borde de absorción, pico máximo de emisión y dimensiones calculadas.
- Tabla 9.2.** Resumen de los volúmenes empleados para dopar las disoluciones de PEDOT:PSS con óxido de grafeno reducido que posteriormente se utilizaran como capa generadora de huecos.
- Tabla 9.3.** Resumen de la tensión umbral y la densidad de corriente a esa tensión umbral de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido sin nanopartículas de CdS.
- Tabla 9.4.** Intensidad máxima de los picos de emisión de la electroluminiscencia medida de los dispositivos de PVk dopados con óxido de grafeno reducido. Estos datos son el resultado de la descomposición gaussiana de las curvas EL. Estos datos son el resultado de la descomposición gaussiana de las curvas EL. También se muestra el incremento o decaimiento en la intensidad de emisión de los picos respecto al pico normalizado en la figura 9.5.

- Tabla 9.5.** Resumen de la tensión umbral y la densidad de corriente a esa tensión umbral de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido con nanopartículas de CdS.
- Tabla 9.6.** Intensidad máxima de los picos de emisión de la electroluminiscencia medida de los dispositivos de PVK dopados con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de CdS evaporado. Estos datos son el resultado de la descomposición gaussiana de las curvas EL. También se muestra el incremento o decaimiento en la intensidad de emisión de los picos respecto al pico normalizado en la figura 9.7.

## RESUMEN

En esta tesis doctoral se ha analizado la síntesis y caracterización de nanopartículas semiconductoras en suspensión coloidal y en polvo y su influencia en dispositivos optoelectrónicos basados en polímeros orgánicos, tales como las células solares o LEDs orgánicos.

Durante las últimas décadas, la comunidad científica ha estudiado la influencia de las nanopartículas en los dispositivos, pues los nanocristales pueden conferir sus propiedades a las células solares o a los LEDs, modificando sus características eléctricas y ópticas. El principal inconveniente de las nanopartículas es la dificultad del control y repetitividad durante su síntesis. Su elevada relación superficie-volumen deriva en una tendencia al crecimiento para alcanzar configuraciones de mínima energía. A su vez, el aumento de tamaño por encima del rango nanométrico conlleva la modificación de sus características y la pérdida de las propiedades cuánticas. Para evitar este problema, la superficie de los nanocristales se recubre de moléculas orgánicas que, además, determinan su solubilidad. Sin embargo, estos recubrimientos o ligandos poseen sus propias características eléctricas y modifican las propiedades de las nanopartículas, y, por tanto, las de los dispositivos que las integran. La investigación que se ha llevado a cabo para elaborar esta tesis fue motivada por la posibilidad de realizar la síntesis de nanopartículas con más de un recubrimiento con la finalidad de combinar las propiedades que influyen en el comportamiento de los nanocristales.

Para alcanzar este objetivo, se emplearon dos métodos de síntesis modificados, con el fin de poder sintetizar nanopartículas con dos recubrimientos. Los ligandos seleccionados como recubrimiento de las nanopartículas fueron el tiofenol y el 1-decanotiol, debido a que el tiofenol mejora el transporte de portadores de carga entre los nanocristales y el polímero donde están embebidos y el 1-decanotiol favorece la solubilidad de las nanopartículas en disolventes propios de los polímeros orgánicos.

La primera ruta sintética que se estudió fue el método de Herron. Se sintetizaron nanopartículas de sulfuro de plomo recubiertas de tiofenol y 1-decanotiol con la relación molar [Tiofenol]:[1-Decanotiol] = [1:4]. Además, se fabricaron células solares basadas en la mezcla de polímeros P3HT:PCBM con diferentes cantidades de estas nanopartículas. Como resultado, las células dopadas con nanocristales al 25% en peso, mejoraron la eficiencia de las células hasta un 140% respecto a la célula sin nanopartículas de PbS.

Teniendo en cuenta estos resultados, se intentó sintetizar nanopartículas de sulfuro de cadmio con doble recubrimiento por este método. Pero los resultados no fueron satisfactorios, porque no se consiguió activar su fotoluminiscencia. Este hecho, hace que no se pueda asegurar la síntesis correcta de las nanopartículas por esta ruta. Asimismo, la afinidad hacia la humedad del ambiente del sulfuro de sodio, condiciona la ruta de Herron. Esta característica ocasiona que no se controle de manera fehaciente la cantidad de azufre que se aporta en la ruta de síntesis. Se examinaron diferentes maneras de aportarlo, pero, finalmente, se concluyó que este método no era el adecuado

para definir una ruta de síntesis de nanopartículas semiconductoras con doble recubrimiento porque la cantidad de azufre se debe controlar de manera exhaustiva, ya que el tamaño de las nanopartículas depende de él.

Durante el anterior estudio, se observaron imprecisiones a la hora de calcular el diámetro de las nanopartículas mediante métodos indirectos. Estos problemas fueron consecuencia de que los métodos teóricos para el cálculo de los diámetros de los nanocristales dependen de la obtención del borde de absorción de las nanopartículas. Igualmente, muchos de estos modelos teóricos dependen de las masas efectivas del electrón y hueco. La obtención del valor de las masas efectivas no es sencilla, como se desprende de los diferentes valores que se pueden obtener en la literatura. Con la finalidad de utilizar el método más fiable de estimación del tamaño de las nanopartículas se analizaron cuatro diferentes modelos teóricos y se compararon con imágenes TEM. También se evaluó los posibles problemas que se derivan de un mal conocimiento de la naturaleza de las nanopartículas. El método teórico para el cálculo del diámetro de las nanopartículas, sintetizadas durante el desarrollo de esta tesis, que más se ajusta a las imágenes TEM es el modelo descrito por Brus. Estos métodos teóricos son menos precisos en energías de gap próximas a la energía de bulk del material a estudiar.

La segunda ruta que se examinó fue la descomposición de tiolatos. Pero antes de sintetizar nanopartículas con dos recubrimientos, se profundizó en la síntesis con un único recubrimiento. Por este método, los nanocristales terminan en disolución, lo que es un inconveniente para controlar la cantidad de nanopartículas que se incluyen en los dispositivos dado que no se conoce con precisión su concentración al quedar mezcladas con posibles restos de los compuestos precursores. Para eliminar el disolvente donde terminan las nanopartículas disueltas, se decidió exponerlas a un proceso de evaporación. La evaporación del disolvente origina un crecimiento de las nanopartículas porque se rompen los enlaces de algunas cadenas de recubrimiento adheridas a la superficie durante el proceso, favoreciendo la maduración de Ostwald. Se observó que el aporte energético que sufren las nanopartículas en la evaporación, es suficiente para que algunas de ellas experimenten una transición de fase de su estructura cristalina de cúbica a hexagonal en el caso del CdS.

Estos nanocristales de CdS en polvo, libres de disolvente DMSO, se incluyeron tanto en LEDs basados en PVK como en células solares de P3HT:PCBM. En los LEDs, estas nanopartículas evaporadas modificaron las propiedades electrónicas y ópticas de los dispositivos. Se identificaron por primera vez, dos fuentes diferentes de emisión de luz que están relacionadas con los nanocristales de CdS. El análisis de descomposición gaussiana del espectro de electroluminiscencia junto con las imágenes TEM y la caracterización óptica nos permitieron atribuir cada contribución a uno de los dos tipos de nanocristales de CdS: estructura zinc-cúbica y estructura de wurzita hexagonal, respectivamente. Se observó la electroluminiscencia simultánea proveniente de nanocristales cúbicos y hexagonales embebidos en una única capa activa de un dispositivo LED. La inclusión de nanopartículas de CdS con disolvente evaporado en células solares produjo un incremento en todos los parámetros característicos de las

células solares, mejorando la eficiencia en más de un 300 %. Las células experimentan también una evolución temporal.

Se consiguió sintetizar de manera satisfactoria nanopartículas de CdS en polvo por el método de descomposición de tiolatos, pero con un único recubrimiento. Para añadir el segundo recubrimiento, se pensó como posible solución, la inmersión de estas nanopartículas en un baño químico donde estuviera disuelto el segundo recubrimiento.

Tras los baños se obtuvo CdS recubierto con tiofenol y 1-decanotiol. Estas nanopartículas se añadieron a LEDs con comportamientos eléctricos similares a los LEDs con nanocristales recubiertos con tiofenol únicamente. En la electroluminiscencia de los LEDs con CdS con dos recubrimientos, las nanopartículas influyen más en la emisión del LED, ya que presentan una intensidad relativa respecto a los picos de PVK mayor que los dispositivos dopados con nanocristales con un único recubrimiento. La inclusión de dopantes con ambos recubrimientos no mostró mejoras en células solares.

Empleando el mismo método de síntesis. descomposición de tiolatos, evaporación y baños químicos, se sintetizaron también nanopartículas de PbS recubiertas con tiofenol y 1-decanotiol. Además, se añadieron satisfactoriamente a células solares. Igualmente, se doparon las células con nanopartículas envueltas en tiofenol exclusivamente. El PbS, con tiofenol como único ligando, mejoró los parámetros de los dispositivos, salvo el factor de llenado que sufrió un pequeño descenso. Las células con PbS con recubrimiento mixto no presentaron mejoras respecto a las células de referencia.

Para terminar, se doparon LEDs basados en PVK con óxido de grafeno reducido. Se incluyó en la capa de PEDOT:PSS, rGO en diferentes proporciones para comprobar su influencia en la fotoluminiscencia y electroluminiscencia de los dispositivos. Se constató que el rGO no afecta a las propiedades fotoluminiscentes ni a la absorción óptica del PEDOT:PSS. Los dispositivos de PVK dopados con rGO mostraron diferencias en su comportamiento eléctrico respecto a LEDs sin rGO, observándose una disminución en la tensión de umbral y un aumento en la densidad de corriente de la tensión de umbral.

También se fabricaron LEDs dopados con rGO y CdS recubierto de tiofenol. Estos LEDs también presentaron modificaciones en su comportamiento eléctrico, pero no se pudo aseverar si por influencia del rGO o del CdS. Respecto a la electroluminiscencia, la inclusión de rGO modificó la electroluminiscencia.

En resumen, en esta investigación se elaboró una ruta de síntesis de nanopartículas recubiertas con más de un ligando. Esta ruta consiste en la aplicación del método de descomposición de tiolatos que, mediante un proceso de evaporación, eliminó el DMSO donde terminan disueltos los nanocristales. Finalmente, por baños químicos se añadió el segundo ligando. También se estudió la inclusión de estas nanopartículas en dispositivos optoelectrónicos y su influencia.



## ABSTRACT

In this doctoral thesis, the synthesis and characterization of semiconductor nanoparticles in colloidal suspension and powder and its influence on optoelectronic devices has been studied. These devices, such as solar cells or organic LEDs organic, have been based on organic polymers.

During the last decades, the scientific community has studied the influence of nanoparticles on devices, because they can confer their properties to solar cells or LEDs, modifying their electrical and optical characteristics. In this thesis, the nanocrystals have modified the emission of LEDs or have increased the efficiency of organic solar cells. The main issue of the nanoparticles is their instability. The high surface-volume ratio results in the nanocrystals growth, where they seek to achieve its minimum energy configuration. Furthermore, the increase in size above the nanometric scale causes the modification of their characteristics and the loss of quantum properties. To avoid this point, organic molecules, which determine the solubility, are used to cover the nanocrystals surface. However, these coatings or ligands have their own electrical characteristics and modify the nanoparticles properties, and therefore, the device attributes where they are embedded. The possibility of performing nanoparticles with more than one ligand to combine the qualities that modify the nanocrystals behaviour motivated the research that has been carried out along this thesis.

In order to synthesize nanoparticles with two coatings, two modified synthesis methods were used. The ligands selected were thiophenol and 1-decanethiol, because thiophenol improves the charges transport between nanocrystals and the organic polymer and the 1-decanethiol favours its solubility in common solvents of polymers.

The method defined by Herron was the first synthetic route that was studied. Lead sulphide nanoparticles coated with thiophenol and 1-decanethiol were synthesized with a molar ratio [thiophenol]:[1-decanethiol] = [1:4]. In addition, solar cells were manufactured with a P3HT:PCBM polymers blend doped with different quantity of these nanoparticles. As a result, in cells doped with PbS at 25% by weight compared with cells without nanocrystals, the efficiency improves up to 140%.

In view of these positive results, we tried to synthesize cadmium sulphide nanoparticles with double ligand by this route. But the results were not satisfactory, because their photoluminescence was not activated. Thence, the correct nanoparticles synthesis cannot be ensured by this method. Furthermore, the sodium sulphide affinity towards humidity environment negatively influences the route of Herron. This fact makes very difficult to control the amount of sulphur necessary for the nanoparticles synthesis. Different procedures for providing sulphur were examined. But the Herron method was not adequate to define a synthesis route of semiconductor nanoparticles with double coatings because the sulphur stoichiometry must be carefully controlled because the nanoparticles size depends on it.

During the previous study, imprecisions when calculating the nanoparticles diameter by indirect methods were observed. These issues could be caused by the dependence of the theoretical models to calculate the nanocrystal diameters on the absorption edge of nanoparticles. Similarly, many of these theoretical methods depend on material parameters such as the effective masses of electron and hole. In the literature, different effective mass values can be found for the same material. In order to inquire which is the most reliable method to estimate the nanoparticles size, four different theoretical models were analysed and compared with TEM images. We also assessed the possible problems derived from a poor knowledge of the nanocrystals nature. The theoretical method that best fits the TEM images is the model described by Brus. We find also that all these methods were less precise in energies close to the bulk energy of the material studied.

The second route examined to synthesize nanoparticles was one using the thiolates decomposition. Before using two ligands, nanocrystals with only one coating were synthesized. By this method, nanoparticles end up in solution, which is an inconvenience to control the quantum dots that are included in devices, because its concentration is not known with precision. To remove the solvent, nanocrystals were exposed to an evaporation process. This evaporation causes a growth of nanoparticles probably due to broken bonds of some ligands during the process, favouring Ostwald ripening. The heating energy that nanoparticles receive during the evaporation process is enough to bring about a phase transition from cubic to hexagonal crystalline structure for some quantum dots.

Subsequently, these evaporated DMSO-free CdS nanocrystals were embedded in PVK-based LEDs and P3HT:PCBM solar cells. In LEDs, the nanoparticles modified the electrical behaviour of devices. They have two different sources of light emission that are related to the CdS nanoparticles. The Gaussian deconvolution of electroluminescence spectrum, the TEM images and the optical characterization allowed to attribute each to one of two types of CdS nanocrystals; zinc-cubic and hexagonal wurzite structure, respectively. Simultaneous electroluminescence from cubic and hexagonal nanocrystals inserted in a LED device was observed. Solar cells doped with CdS powder increased in all the electrical parameters of devices, improving efficiency more than 300%. In addition, the cells experienced a temporary evolution which was also studied.

CdS nanoparticles in powder were successfully synthesized by the thiolates decomposition method, but with a single ligand. To add the second coating, as a possible procedure, the nanocrystals were submerged in a chemical bath where the second ligand was dissolved.

After these baths, CdS NPs coated with thiophenol and 1-decanethiol ligands were obtained. PVK LEDs with these nanoparticles were manufactured. Their electrical behaviour was similar to LEDs with CdS with thiophenol only ligand. Regarding the electroluminescence of LEDs with CdS NPs, those with two coatings, have a higher

relative intensity emission with respect to PVK peak than nanoparticles coated with thiophenol exclusively.

Regarding solar cells, the inclusion of quantum dots with both coatings showed no improvements.

Using the synthesis method: thiolate decomposition, evaporation process and chemical bath for the second ligand, PbS nanoparticles with thiophenol and 1-decanethiol were also synthesized. Besides, they were successfully added to solar cells. Moreover, solar cells doped with nanoparticles with thiophenol were manufactured. The PbS, with an only ligand, improved the parameters of devices, except for the fill factor that suffered a small decrease. Instead, solar cells embedding PbS NPs with mixed ligands did not show improvements compared to the reference.

Finally, PVK-based LEDs were doped with reduced graphene oxide (rGO). rGO was included in the PEDOT:PSS layer. rGO doping was added, in different proportions, to check its influence on the photoluminescence and electroluminescence of the devices. rGO did not affect the photoluminescent properties or optical absorption of PEDOT:PSS. PVK devices doped with rGO showed differences in its electrical behaviour with respect to LEDs without rGO, where threshold voltage decreased and the current density was generally increased.

LEDs doped with rGO and CdS NPs coated with thiophenol were also manufactured. These LEDs presented modifications in its electrical parameters. However, these modifications could not be attributed to the influence of the rGO or the nanoparticles. Electroluminescence was also affected by the inclusion of rGO.

In summary, a synthesis route for nanoparticles coated with two different ligands was developed. This route consists in the application of decomposition thiolate method followed by an evaporation process, so that the DMSO solvent where the nanocrystals end up was eliminated. Finally, the second ligand was added to the surface of the quantum dots by chemical baths. Optoelectronic devices doped with these nanoparticles were also studied.



# **INTRODUCCIÓN GENERAL**

---

## **PARTE I**

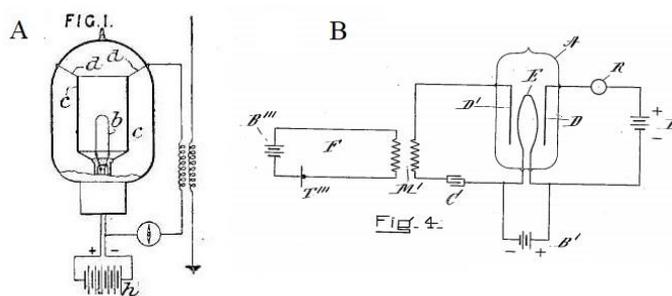


## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La electrónica ha estado presente en nuestra vida desde el siglo XIX. A principios de 1880, Thomas Alva Edison redescubrió lo que durante algún tiempo se denominó el efecto Edison, conocido actualmente como emisión termoiónica. En 1873, el físico y químico británico Frederick Guthrie, cofundador de la Sociedad Física de Londres, centraba su investigación en la electricidad y el magnetismo. En el curso de su trabajo, observó que una esfera de hierro con carga negativa, al calentarla al rojo, perdía paulatinamente su carga. En cambio, este fenómeno no ocurría si la esfera estaba cargada positivamente; Este proceso fue denominado emisión termoiónica.

Edison llegó a la misma conclusión unos años después. Para evitar el ennegrecimiento que se producía en las bombillas, introdujo una lámina metálica dentro de la misma. Observó que se producía una pequeña corriente entre la lámina y el filamento de carbón de la bombilla cuando la lámina se polarizaba positivamente respecto al filamento.

En 1904, Sir John Ambrose Fleming, aplicando los conocimientos de Edison y Guthrie sobre la emisión termoiónica, patentó el primer diodo o válvula termoiónica [1].



**Figura 1.1.** (a) Diodo o válvula termoiónica presentado por Fleming en su patente [1]. (b) Triodo presentado por Forest en su patente [2].

Ya en el siglo XX, Lee de Forest fabricó y patentó el primer triodo [2]. Modificó el diodo termoiónico añadiendo un electrodo próximo al cátodo para conseguir modificar la corriente que llega al ánodo.

Sin embargo, la consolidación de la electrónica llegó con la aparición del transistor. Dentro de los laboratorios Bell Telephone, Bardeen, Brattain y Shockley idearon el primer transistor. Este consistía en una varilla de germanio con contactos de oro espaciados entre sí y sosteniendo el conjunto, un soporte de plástico.

Observaron que, cuando por un contacto se inducía una corriente eléctrica, se producía un descenso de electrones en la superficie del germanio, modificando la capacidad de dejar fluir la corriente eléctrica por el germanio [3]. A partir de la fabricación del primer transistor, la industria electrónica despegó. En 1958 se ideó el primer circuito integrado y en 1970, Intel fabricó el primer microprocesador.

La electrónica es una tecnología en constante evolución. En la actualidad, se está investigando en dispositivos cada vez más pequeños con velocidades de conmutación más alta y en nuevos materiales donde se reduzcan costes de fabricación y que confieran nuevas propiedades a los dispositivos, como la flexibilidad mecánica. La electrónica está presente en todos los momentos cotidianos de nuestra sociedad. Sin su influencia, nos resultaría inimaginable la vida como la conocemos.

## 1.1. ELECTRÓNICA BASADA EN SILICIO

El silicio es un semiconductor, pero, ¿qué es un semiconductor? Los elementos se clasifican según su conductividad en tres grupos diferenciados; aislantes, semiconductores y conductores.

De acuerdo con la teoría atómica, los electrones de un átomo, se posicionan alrededor de sus protones y neutrones. Estos electrones se encuentran distribuidos en forma de orbitales atómicos alrededor del núcleo, se ubican en distintos niveles energéticos. Los niveles están cuantizados y los electrones no pueden ocupar niveles fuera de estos. Cada electrón está caracterizado por su número cuántico, que son consecuencia de la solución de la ecuación de Schrödinger, a saber;

- Número cuántico principal,  $n$ . El cual, especifica la relación existente entre la distancia media entre el núcleo y el electrón en un orbital determinado. Tomando valores naturales:  $n = \{1, 2, 3, 4, \dots\}$ .
- Número cuántico secundario,  $l$ . Este número, detalla geoméricamente la forma del orbital. Es conocido también como el número cuántico del momento orbital. Los valores de este número cuántico dependen del valor del número cuántico principal. Tomando los valores siguientes:  $l = \{0, n-1\}$ . Además, los subniveles se pueden denominar de la siguiente manera.

$l = 0$ ; subnivel s

$l = 1$ ; subnivel p

$l = 2$ ; subnivel d

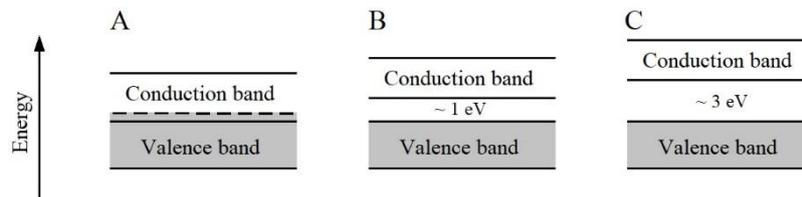
$l = 3$ ; subnivel f

- Número cuántico magnético,  $m$ . El número magnético describe la orientación del orbital. Tomando los valores siguientes:  $m = \{-1, 0, +1\}$ .
- Número cuántico espín,  $s$ . Por último, este número cuántico describe el sentido del giro del electrón.

En resumen, se podría indicar que, el número cuántico principal detalla el nivel energético el electrón. El segundo número cuántico describe la forma geométrica del orbital. El número magnético indica la orientación del orbital y el espín el sentido del giro del electrón. Los electrones siempre ocuparan los estados energéticos más bajos, pero siguiendo el principio de exclusión de Pauli, el cual nos indica que, en un mismo átomo, dos electrones no pueden ocupar los mismos números cuánticos.

Cuando un átomo está aislado, los electrones pueden cambiar de estado energético por medio de un aporte energético generado por diversas causas. Cuando están agregados formando sólidos, los electrones se ordenan en niveles energéticos iguales, originando bandas de energía. Se definen varias bandas de energía, la banda que ocupan los electrones de la última capa de los átomos, se denomina banda de valencia. Los niveles energéticos superiores corresponden a estados excitados y son ocupados por los electrones libres de los átomos y se pueden mover libremente debido a la presencia de un campo eléctrico externo, definiendo la banda de conducción. Ambas

bandas están separadas por niveles energéticos que no corresponden a ningún conjunto de números cuánticos, la designada banda prohibida o gap. En la figura 1.2, presentan las distintas bandas comentadas.



**Figura 1.2.** Niveles energéticos de los materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes.

La siguiente estructura que sigue en tamaño a los átomos son las moléculas. En esta disposición de átomos, los electrones se encargan de unir los distintos átomos mediante enlaces. Por tanto, ya no se puede hablar de electrones asociados a un único átomo, pues estos, orbitan alrededor de más de un núcleo. En estas situaciones los orbitales se denominan orbitales moleculares. Se origina este tipo de enlace cuando se produce la unión de dos orbitales de dos átomos distintos. Pero hay que tener en consideración que no todos los orbitales moleculares están ocupados por electrones, pues cuando se genera un orbital molecular, puede ocurrir dos casos diferentes. Que los espines de los electrones sean paralelos, originando un enlace orbital molecular, o que los espines sean antiparalelos, generando un antienlace orbital molecular. Solo estarán ocupados los que tengan un menor nivel energético, es decir, los enlaces orbitales moleculares.

Para cristales, no es posible elaborar su estructura energética empleando orbitales moleculares, pero se puede proyectar la estructura como una combinación periódica de orbitales atómicos y, asumiendo que es un sólido infinito, se puede considerar despreciables las contribuciones energéticas originadas por la superficie del cristal. Al realizar esta proyección los niveles energéticos ya no son discretos como ocurría en los átomos y en las moléculas, sino que esos valores discretos energéticos se transforman en anchas bandas energéticas.

Para concretar la teoría de electrones libres y que se explique de manera clara la evolución eléctrica en semiconductores se debe introducir el concepto de hueco [4]. La teoría de electrones libres sólo se puede explicar si existen portadores de carga positiva. Cuando un electrón es excitado y cambia de la banda de valencia a la banda de conducción, en la primera queda una vacante, un hueco dejado por el electrón excitado. De manera teórica a ese hueco se le puede considerar como un portador de carga positiva. En semiconductores masivos, los electrones se ubican en los niveles energéticos más bajos de la banda de conducción. Cuando un electrón es excitado por algún aporte energético concreto y suficiente para superar la energía entre bandas se genera un hueco. Y los huecos se ubican, en los niveles más altos de la banda de valencia. Como ya se ha comentado, en cristales masivos, la distribución de los niveles energético no es discreta

sino continua luego la diferencia energética entre los niveles de los electrón-hueco será un valor contante, definiendo la banda prohibida o gap.

### 1.1.1. Inconvenientes de la electrónica basada en el silicio

Aunque con la electrónica tradicional se obtienen muy buenos resultados, en tiempos de conmutación cortos y un gran tiempo de vida, también presenta una serie de inconvenientes.

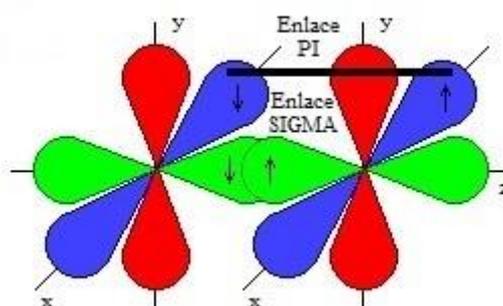
La electrónica basada en el silicio, presenta un coste de fabricación elevado, basado sobre todo en la complejidad de fabricación y en la purificación del silicio. Además, los dispositivos fabricados deben estar en sustratos rígidos. Esta restricción implica que una gran parte del abanico de aplicaciones quedan fuera de su marco de uso, existiendo medios donde su aplicación se hace más complicado.

Para solventar estos problemas, se está investigando en nuevos materiales. En esta investigación tiene gran relevancia la sustitución del silicio por polímeros orgánicos conductores, entendiendo por polímeros orgánicos los compuestos que basan su estructura en el átomo de carbono.

## 1.2. POLÍMEROS CONDUCTORES

Se conoce como polímero a la estructura molecular donde se repite de manera periódica un grupo molecular. Si el número de repeticiones es menor de diez grupos moleculares, se conocen como oligómeros. La gran mayoría de polímeros sintetizados son aislantes eléctricamente hablando.

¿Pero que hace que un polímero pueda conducir la electricidad? Se habla de polímeros conductores a aquellos polímeros que presentan enlaces deslocalizados. Cuando existe una unión entre dos átomos, como se ha comentado en el apartado anterior, se generan los enlaces orbitales moleculares. Pero no todos los enlaces tienen la misma fuerza.



**Figura 1.3.** Diagrama del enlace orbital molecular  $\pi$  y del enlace orbital molecular  $\sigma$ .

En una unión entre dos átomos se produce un encuentro entre orbitales de cada elemento. Los enlaces sigma son los enlaces que se originan cuando se solapan dos orbitales de átomos distintos figura 1.3. Son el enlace covalente más fuerte que se puede dar y se producen generalmente en el eje de unión entre los átomos. Se conocen como sigma pues su formación, se origina principalmente del solapamiento de los orbitales s. En los enlaces de átomos de carbono, los enlaces sigma se traduce como enlaces simples.

Una vez formado el enlace sigma, se forman los enlaces pi. En los enlaces pi no se establecen en el eje de unión de los átomos, sino arriba y abajo del eje figura 1.3. Son enlaces mucho más débiles que los sigma y deben su nombre a que se originan debido a los electrones presentes en los orbitales p o una combinación de orbitales s y p. En los enlaces de átomos de carbono, los enlaces pi son los denominados enlaces dobles o triples que se pueden originar.

Los polímeros que se emplean en la electrónica orgánica presentan una alternancia de enlaces pi y enlaces sigma. Es decir, enlaces dobles y enlaces simples en su columna vertebral, los llamados polímeros conjugados. Esta alternancia de enlaces ocasiona que cuando un polímero de estas características se presenta frente a una corriente, los enlaces más débiles, los enlaces pi, se pueden romper, formando a su vez en el átomo de carbono adyacente, otro enlace pi, conduciendo la corriente.

La primera constancia que se tiene de polímeros conductores fue en 1978. En 1975, Heeger y MacDiarmid eran profesores de la universidad de Pennsylvania y decidieron investigar en un compuesto nuevo basado en el azufre y el nitrógeno, que

tenía mucho potencial en el campo electrónico [5]. Durante una visita al Instituto de Tecnología de Tokio, MacDiarmid expuso sus avances al profesor Shirakawa, y este le comentó sus avances con los acetilenos [6-7]. Enseguida, MacDiarmid invitó a Shirakawa para que fuera a estudiar los polímeros conductores junto con ellos. Y en 1978, reportaron la síntesis de polímeros orgánicos conductores, basándose en un poliacetileno dopado con derivados de halógenos [8]. Por esta investigación, recibieron el premio Nobel de Química en 2000, por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros orgánicos conductores.

El primer transistor de efecto de campo basado en polímeros orgánicos fue sintetizado en 1986 [9] y el primer LED orgánico fue reportado en 1987 [10]. En la actualidad existen numerosas aplicaciones comerciales basadas en la electrónica orgánica, pero el primer dispositivo comercial fue un display de una radio con LEDs de color verde de la casa Pioneer.

En polímeros semiconductores, se introducen los conceptos de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). En los polímeros, los orbitales enlazantes, de menor energía, forman el HOMO, lo que en la teoría de semiconductores presenta su equivalencia con la banda de valencia y los orbitales antienlazantes, de mayor energía, forman el LUMO, que su equivalencia en teoría de semiconductores es la banda de conducción. También se define la energía prohibida del gap como la diferencia entre el HOMO y LUMO.

### 1.2.1. CLASIFICACIÓN DE POLÍMEROS CONDUCTORES

Los polímeros semiconductores se pueden clasificar, según su complejidad y la cantidad de grupos sustitutivos presentes en el polímero. Según Feast *et al.* [11], los polímeros se clasificarían en los siguientes grupos.

#### 1.2.1.1. Polímeros hidrocarburos

Los hidrocarburos son los polímeros compuestos por hidrógeno y carbono. Una manera de clasificarlos es diferenciarlos en dos grupos. El primer grupo, llamado alifático, está compuesto por una cadena de carbono que vertebró el polímero y con algunas ramificaciones. El segundo grupo es el de los aromáticos. Este se caracteriza por tener en el monómero el grupo fenilo. Un fenilo es un ciclo de seis carbonos donde se alternan enlaces simples con dobles.

Entre los hidrocarburos destacan los siguientes compuestos; poliacetilenos, polidiacetilenos, polifenilos, poli(fenileno vinileno)s y estructuras bidimensionales.

#### **Poliacetilenos**

Los poliacetilenos (figura 1.4.a) son los polímeros más sencillos que existen con la capacidad de conducir la corriente. Estos polímeros están compuestos por una cadena de carbonos conjugada con alternancia de enlaces simples y dobles sin ramificaciones.

La conductividad eléctrica del poliacetileno varía ostensiblemente. Esta variación está en función de la concentración de los dopantes presentes [12]. Llegando hasta valores comparables con el cobre,  $S = 1.5 \cdot 10^5$  S/cm. [13].

La primera ruta de síntesis de los poliacetilenos fue descrita en 1958 por Natta *et al.* [14] Pero fue descartada porque como resultado se obtenía un polvo negro insoluble e infusible. Debido a las malas propiedades del poliacetileno como resultado de la ruta especificada por Natta, el poliacetileno perdió interés en la comunidad científica. No fue hasta la década de los setenta que gracias a Shirakawa *et al.* [8] volvió a estar presente. Se desarrolló y amplió la ruta descrita por Natta *et al.* [14] y mediante el uso de dopantes halogenados se mejoró considerablemente la conductividad [15].

El principal inconveniente de los poliacetilenos es su insolubilidad y su capacidad para interactuar con otros materiales. El problema ha sido ampliamente estudiado y mediante la inclusión de diferentes grupos a la cadena principal de carbono se consiguió mejorar [16].

### **Polidiacetilenos**

Los polidiacetilenos (figura 1.4.b.) son los polímeros que siguen en complejidad a los poliacetilenos. Son compuestos conjugados con enlaces dobles y triples alternando con enlaces simples. Además de que presentan también radicales sencillos orgánicos. Los polidiacetilenos son sintetizados a partir de la polimerización de los diacetilenos [17]. Normalmente la síntesis de los diacetilenos, se realiza por la ruta diseñada por Glaiser [18]. Sintetizado el monómero, se realiza la polimerización.

Debido a la estructura, los polidiacetilenos no ofrecen homogeneidad en sus propiedades mecánicas y ópticas a lo largo de la columna vertebral del polímero [11]. El primer reporte de las propiedades de este tipo de polímeros se realizó en el siglo XIX [17], pero hasta los estudios realizados por Wegner [19] no tuvieron interés para la comunidad científica.

### **Polifenoles**

Los polifenoles, figura 1.4.c, son polímeros en los que su monómero es un grupo aromático. El benceno presenta una propiedad muy interesante, pues la resonancia de su anillo facilita la conducción eléctrica.

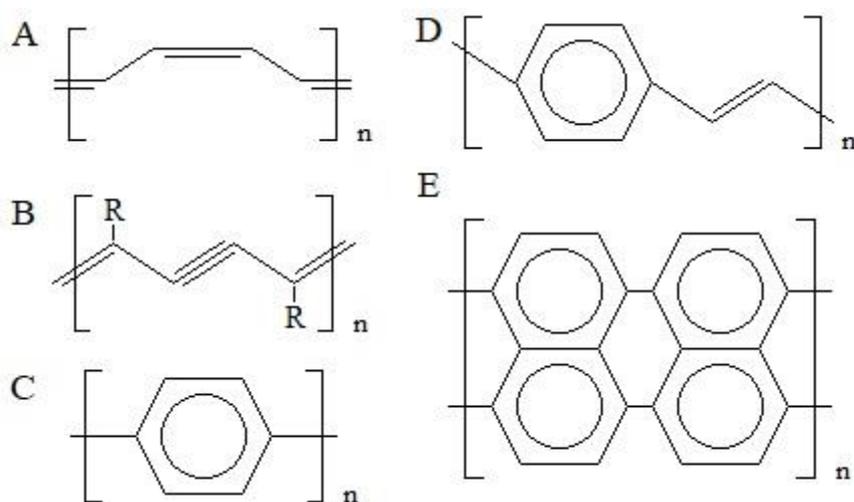
Existen diferentes rutas de síntesis de estos polímeros [20-22] pero la más empleada es la polimeración mediante procesos de oxidación [22]. El método es sencillo, pues consiste en la presentación de grupos aromáticos a halogenuros metálicos, por ejemplo,  $\text{CuCl}_2$  o  $\text{AlCl}_3$  [22], a temperatura ambiente. En general las sustituciones en el polímero, se producen en la posición para. Siendo muy complejas las sustituciones en las posiciones orto y meta [11].

## Poli(fenileno vinileno)s

Los poli(fenileno vinileno)s (PPV) son un paso de unión entre los polifenoles y los poliacetilenos, figura 1.4.d. Están compuestos por un grupo fenilo con un radical conformado por una cadena de carbonos con enlaces dobles. Normalmente se sintetizan películas de PPVs dopadas con diferentes moléculas que modifican sus propiedades eléctricas [11, 23].

## Estructuras bidimensionales

Las estructuras poliméricas de dos dimensiones, figura 1.14.e, son estructuras poliméricas donde sus monómeros pueden interconectarse entre ellos en dos direcciones. Este tipo de estructuras confiere a los polímeros una mayor rigidez y una mayor estabilidad térmica que a sus polímeros análogos de una única dirección [24-25].



**Figura 1.4.** Estructura química del polidiacetileno (a), del polidiacetileno (b), del polifenil (c), del poli(fenileno vinileno) (d) y estructuras bidimensional (e).

### 1.2.1.2. Polímeros heterocíclicos

Los polímeros heterocíclicos son polímeros donde los átomos de sus monómeros forman un ciclo con al menos dos elementos distintos entre ellos.

## Politiofenos

Estos polímeros están conformados por la sucesión de monómeros compuestos por un ciclo de cinco carbonos donde uno ha sido sustituido por un átomo de azufre, figura 1.5.a. Además, en las posiciones 2 y 5 los carbonos se enlazan mediante un doble enlace. Estos polímeros son insolubles en disolventes orgánicos como la mayoría de los polímeros aromáticos [11, 26]. En este grupo, existe una relación entre la temperatura y su capacidad de absorción fotónica [27-28], se produce un desplazamiento hacia longitudes de onda más bajas con el aumento de la temperatura.

## Polipirroles

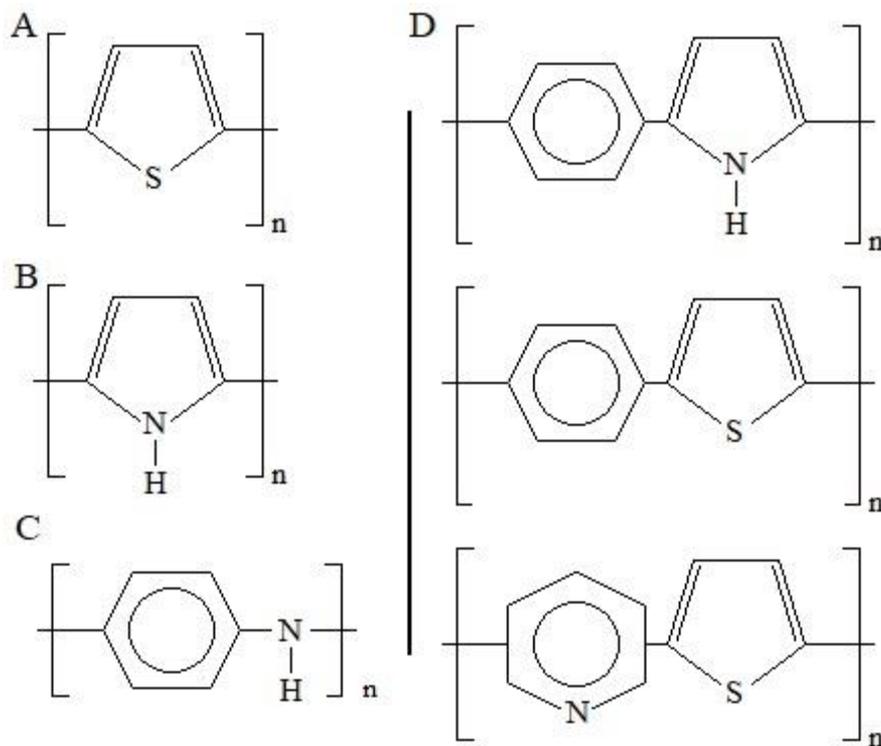
El polipirrol presenta la misma estructura polimérica que el politiofenol, pero en vez de azufre, en este caso, el átomo sustituyente es el nitrógeno, figura 1.5.b. Son polímeros susceptibles por el oxígeno presente en el aire y son de un color verde amarillento [12].

## Polianilinas

Los polímeros basados en anilinas, están compuestos por un anillo de benceno, donde en un vértice se produce una sustitución de un átomo de hidrógeno por un átomo de nitrógeno, figura 1.5.c. Son polímeros de muy poco coste de fabricación [11] y su conductividad depende del contenido de agua en la capa de polímero, siendo los polímeros secos menos conductores que los que contienen cierta cantidad de agua [29].

## Copolímeros

En el grupo de copolímeros se entremezclan el resto de polímeros que sus monómeros son la unión de algunos monómeros de los grupos anteriormente comentados. En la figura 1.5.d, se observan distintas posibilidades de polímeros pertenecientes al grupo de copolímeros, como los conformados por un monómero formado por la unión de un benceno con un pirrol y un tiofeno. Existe una gran amplitud de métodos de síntesis de estos polímeros y sus propiedades dependen de los monómeros que se empleen en cada caso.



**Figura 1.5.** Estructura química del politiofenol (a), del polipirrol (b), del polianilina (c), y diferentes estructuras químicas de varios copolímeros (d).

### 1.2.1.3. Oligómeros

Los oligómeros son polímeros que las cadenas de monómeros no son excesivamente grandes. Se considera un máximo de diez monómeros para referirse a un oligómero. Reducir el número de monómeros puede tener ciertas ventajas para determinadas aplicaciones [11, 30-31].

### 1.2.2. GRAFENO

Aunque el grafeno no es un polímero semiconductor, es un material de gran interés para la comunidad científica [32] por su aplicación en la mejora de los dispositivos optoelectrónicos de la electrónica orgánica, tales como las células solares [33], transistores [34] o electrodos transparentes [35]. El grafeno está formado por átomos de carbono. Los átomos de carbono forman dos tipos de sólidos estables con propiedades físicas muy diferentes; el diamante y el grafito. La diferencia entre los sólidos es causada por la forma en que los átomos se ordenan a nivel microscópico. El grafeno es una alotropía del carbono; la cual consiste en un teselado hexagonal plano (como un panel de abeja) formado por enlaces covalentes de átomos de carbono. Es una lámina bidimensional, aunque puede adoptar diversas formas tridimensionales, figura 1.6.

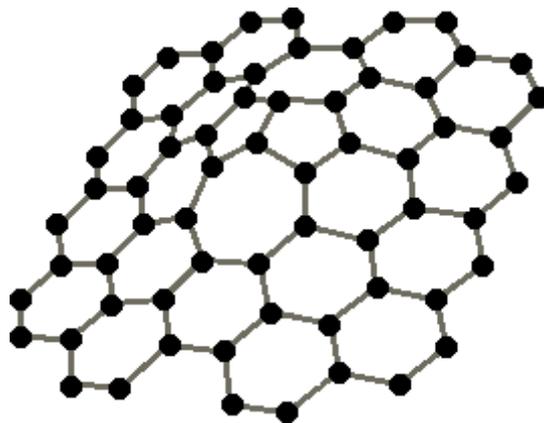


Figura 1.6. Estructura química del grafeno.

El grafeno presenta propiedades muy atractivas como una gran conductividad térmica [36], una excelente movilidad de electrones [37] o su flexibilidad y transparencia [38].

Para sintetizar el grafeno se suele oxidar y reducir el grafito. El proceso de oxidación origina óxido de grafeno (GO) a partir de grafito. Mediante el proceso de reducción, el óxido de grafeno se transforma en óxido de grafeno reducido (rGO) o grafeno, según el grado de reducción.

No todas las propiedades del grafeno son extensibles a los derivados del grafeno (GO o rGO). En el caso de óxido de grafeno reducido, se mantienen ciertas propiedades, pero en menor medida, como una conductividad de 200 S/m<sup>1</sup>. En los dispositivos conformados por polímeros, normalmente, la capa de transporte de huecos está formada por PEDOT:PSS, pero se puede sustituir o dopar con diferentes proporciones de rGO. El óxido de grafeno reducido es seleccionado debido a que sus bandas de energía (-5.2 ~ -

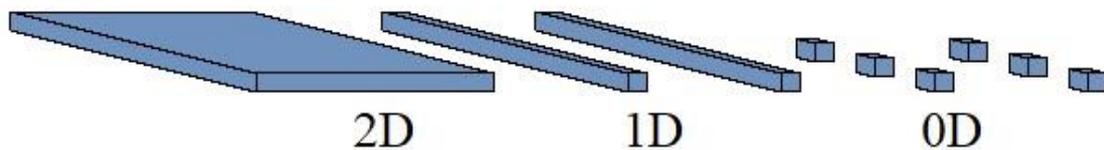
4.9 eV) [39] son de un valor muy cercano al PEDOT:PSS, (-5.1 ~ -5 eV) [39]. Asimismo, el rGO se redispersa con cierta facilidad en agua, como el PEDOT:PSS.

### 1.3. NANOPARTÍCULAS

Aunque durante las últimas décadas, la comunidad científica ha desarrollado un amplio estudio sobre las nanopartículas y sus posibles aplicaciones [40-44], lo cierto es que el uso de los nanocristales ha estado presente en la historia de la humanidad desde la antigüedad.

Durante toda la historia de la humanidad, alfareros y vidrieros han empleado las nanopartículas para la realización de utensilios cerámicos [45-46] pero no tenían conciencia de estar haciendo uso de nanocristales. En Túnez, de la antigua civilización de Cartago (I a. C. – I d. C.), se han encontrado distintos cristales en cuentas, teselas de mosaicos o anillos [47] con nanopigmentos para su coloración. Una de las apariciones más relevantes del uso de nanopartículas en la historia, es la copa de Licurgo. La copa está fabricada con vidrio romano y data del siglo IV d. C. En la actualidad, se encuentra expuesta en el Museo Británico [48]. La peculiaridad de este objeto es que presenta distintos colores dependiendo de la iluminación. A este efecto se le conoce como efecto dicróico. La diferencia de colores se produce porque se ha incorporado al vidrio pequeñas cantidades de oro y plata en forma de nanopartículas. Aunque se desconoce el método empleado por los artesanos romanos y es de prever que no supiesen la influencia de los nanocristales y se supone que conocieron el efecto dicróico por el uso de vidrio contaminado [49].

¿Pero que es una nanopartícula? Se consideran nanoestructuras, a las estructuras que tengan al menos alguna de sus dimensiones en magnitudes nanométricas. Se pueden clasificar según el número de dimensiones que presentan esta característica. Se habla de pozos cuánticos, cuando únicamente presenta una de las tres dimensiones en tamaño reducido. También es conocida como estructura 2D (dos dimensiones macroscópicas). Los hilos cuánticos se presentan cuando la estructura tiene dos dimensiones nanométricas. Se les nombra también, como estructura 1D. Ya que poseen una única dimensión macroscópica. Por último, cuando la estructura tiene sus tres dimensiones nanoscópicas, se les denomina como estructura 0D o puntos cuánticos figura 1.7.



**Figura 1.7.** Clasificación de las nanoestructuras según el número de dimensiones nanométricas.

Puesto que al menos una de sus dimensiones es inferior a 100 nm, se debe recurrir a la mecánica cuántica para comprender y evaluar las propiedades de estas estructuras, pues la física tradicional no es capaz de explicarlas. Debido a esta característica, se debe introducir el concepto de confinamiento cuántico de los electrones de las nanopartículas. Se dice que los electrones están confinados cuando su movilidad está muy restringida a una región pequeña. Fenómeno que se origina en las nanopartículas debido a su escala.

En los nanocristales, esta región restringida es tan pequeña que es del mismo orden que la propia longitud de onda del electrón. A este fenómeno se le conoce como confinamiento cuántico.

Para conocer los niveles energéticos en las nanopartículas no se puede realizar la misma asunción que se realiza para cristales, pues la relación entre los átomos que están ubicados en la superficie y el resto de átomos del nanocrystal no puede despreciarse. Por tanto, se debe considerar, un camino intermedio entre los niveles energéticos discretos y la estructura de bandas energéticas. En las nanopartículas, los niveles energéticos son discretos, pero se sigue empleando la idea de las bandas energéticas y las bandas prohibidas. Los niveles energéticos más altos ocupados se interrelacionan entre sí para conformar la banda de valencia y los niveles de menor energía que no están ocupados se configuran como la banda de conducción. Entre las dos bandas comentadas se genera la conocida banda prohibida. Los electrones excitados en las nanopartículas semiconductoras, deben superar la energía prohibida entre las bandas de valencia y conducción. Brus [50] estudió este fenómeno y resolvió el problema observando la dependencia del tamaño del nanocrystal semiconductor con la energía necesaria para generar un par electrón-hueco.

$$E_n = E_b + (\hbar^2 \pi^2 / 2R^2) * (1/m_e^* + 1/m_h^*) - 1.8e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon R) \quad (1.1)$$

donde,  $E_n$  es la energía del gap de la nanopartículas en cuestión y  $E_b$  es la energía del gap del material masivo,  $e$  la carga del electrón,  $h$  la constante de Planck, y  $\epsilon$  y  $\epsilon_0$  son la constante dieléctrica del material y en el vacío.  $R$  el radio de la nanopartícula en cuestión y  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son la masa efectiva del electrón y el hueco.

Una de las principales características de los nanocristales es que nanopartículas de diferente tamaño, presentan propiedades eléctricas y ópticas diferentes.

Otra característica principal de las nanopartículas semiconductoras es la influencia de la superficie en las propiedades eléctricas y ópticas [51]. Si se sintetizase un nanocrystal con una superficie pura, se producirían recombinaciones en las posiciones atómicas de la misma superficie, generando estados trampa con niveles energéticos prohibidos dentro de la energía de gap del semiconductor masivo [51]. Estos estados superficiales trampa producen un deterioro en las propiedades ópticas y electricas de las nanopartículas.

Una posible solución para solventar los inconvenientes que pueden generarse debido a las características comentadas y para asegurar que los nanocristales mantienen el diámetro deseado es recubrir los nanocristales por moléculas orgánicas, a los que se suele referir como ligando o recubrimiento [52]. Los ligandos tienen un papel fundamental en el comportamiento de las nanopartículas no sólo porque ayudan a estabilizar la superficie del nanocrystal y controlar su tamaño, sino porque también pueden conferir sus propiedades a las nanopartículas, modificando las de estas [53]. Los recubrimientos conductores facilitan el transporte de portadores y promueven su inclusión en materiales electrónicos [54]. Se debe tener extremado cuidado a la hora de

seleccionar los ligandos, pues si no se conoce con exactitud sus propiedades pueden sintetizarse nanopartículas con características diferentes de las previstas.

En el transcurso de esta tesis se han empleado dos recubrimientos diferentes, el tiofenol y el 1-decanotiol. El tiofenol es un ligando interesante porque en su estructura química está presente un anillo aromático. La resonancia del anillo permite la transferencia energética entre la nanopartícula a la cual envuelve y el polímero donde está embebida [55]. En cambio, las nanopartículas recubiertas con tiofenol no son solubles en clorobenceno o tolueno, disolventes adecuados a los polímeros que se emplean habitualmente en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [41]. Al contrario que ocurría con tiofenol, el 1-decanotiol es soluble en los mismos disolventes donde se pueden disolver los polímeros orgánicos que durante el desarrollo de esta investigación se han empleado para conformar las capas activas de los dispositivos optoelectrónicos. Pero su estructura, compuesta por una larga cadena de carbonos, al no ser una cadena conjugada, no favorece la transferencia energética entre los polímeros conductores y el nanocrystal envuelto por este ligando.

### Tiofenol

El tiofenol, figura 1.8.a., es un compuesto orgánico cuya fórmula química es  $C_6H_5-SH$ , tabla 1.1, también puede ser nombrado como PhSH. A temperatura y presión ambiental, es un líquido incoloro que desprende un olor fuerte característico debido al grupo sulfhídrico. Su estructura química es parecida a los fenoles, pero sustituyendo el grupo hidróxido (-OH) por un grupo tiol (-SH).

<b>CAS</b>	108-98-5
<b>Fórmula</b>	$C_6H_5-SH$
<b>Masa molecular</b>	110.2 g/mol
<b>Punto de ebullición</b>	168 °C
<b>Punto de fusión</b>	-15 °C
<b>Densidad relativa (agua = 1)</b>	1.07
<b>Solubilidad en agua</b>	Ninguna
<b>Presión de vapor a 18 °C</b>	0.13 kPa

**Tabla 1.1.** Propiedades del tiofenol. Datos consultados el 6 de mayo de 2019, en la web del Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, del Ministerio de Trabajo, Migraciones y Seguridad Social. [http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=0463&p\\_edit=&p\\_version=2&p\\_lang=es](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0463&p_edit=&p_version=2&p_lang=es)

### 1-decanotiol

El 1-decanotiol, figura 1.8.b., es un compuesto formado por una cadena de diez carbonos con enlaces simples. En el primer carbono se produce una sustitución de un hidrógeno por el grupo tiol. Debido a este grupo sulfhídrico, presenta un olor característico, no tan fuerte como el tiofenol, pero llegando a ser molesto. A temperatura y presión ambiente se presenta como un líquido incoloro tabla 1.2.

<b>CAS</b>	143-10-2
<b>Fórmula</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -SH
<b>Masa molecular</b>	174.3 g/mol
<b>Punto de ebullición</b>	241 °C
<b>Punto de fusión</b>	-26 °C
<b>Densidad relativa (agua = 1)</b>	0.84
<b>Solubilidad en agua</b>	Ninguna
<b>Presión de vapor a 18 °C</b>	6.0 kPa

**Tabla 1.2.** Propiedades del 1-decanotiol. Datos consultados el 6 de mayo de 2019, en la web del Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, del Ministerio de Trabajo, Migraciones y Seguridad Social. [http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_card\\_id=0035&p\\_version=2&p\\_lang=es](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0035&p_version=2&p_lang=es)



**Figura 1.8.** Estructura química del tiofenol (a) y del 1-decanotiol (b).

### 1.3.1. Métodos de síntesis de las nanopartículas

Existen muchos métodos o rutas para realizar la síntesis de nanopartículas. Entre todos los métodos, los más empleados son, métodos coloidales químicos, las micelas inversas y deposiciones electroquímicas.

#### 1.3.1.1. Métodos coloidales químicos

A las nanopartículas redispersadas en una disolución se les conoce como coloidales. Estos métodos se basan en el uso de los precursores de los nanocristales disueltos, que mediante reacciones químicas permiten sintetizados [56-57].

Estos métodos se fundamentan en la mezcla de distintas disoluciones donde se agregan una sal metálica y un aporte de azufre además de una tercera disolución necesaria donde se aporta el recubrimiento o ligando. Se emplean ligandos o recubrimientos debido al inconveniente principal de estas rutas. Esta desventaja consiste en que las nanopartículas coloidales, cuando están dispersas en una disolución tienden a aglomerarse. Al aglomerarse estas pierden su condición nanométrica, modificando sus propiedades ópticas y eléctricas. Para evitar esta situación, los nanocristales se recubren con los ligandos como por ejemplo el tiofenol o el 1-decanotiol. Igualmente, las nanopartículas sufren el fenómeno de maduración de Ostwald [58]. Los átomos de la superficie de los nanocristales son menos estables, energéticamente hablando, que los átomos del interior. Este hecho hace que las nanopartículas de mayor tamaño sean energéticamente más estables y atraigan a las de menor tamaño. Por tanto, en estos métodos se emplean estabilizadores para solventar estos inconvenientes.

#### 1.3.1.2. Método de las micelas inversas

El método de las micelas inversas consiste en dos líquidos no miscibles en una única disolución, normalmente agua y un surfactante [59-60]. En la disolución se producen microemulsiones debido a la no miscibilidad de los elementos.

Al introducir el precursor de las nanopartículas, los nanocristales se sintetizan en las microemulsiones debido a su afinidad con los solventes presentes. Este método permite un control exhaustivo del tamaño de las nanopartículas, ya que éstas crecen hasta ocupar las microemulsiones completamente.

#### 1.3.1.3. Método de deposición electroquímica

La deposición electroquímica se emplea sobre todo cuando se quiere sintetizar nanopartículas en capas uniformes [61-62]. Este método consiste en la deposición de una capa de un ion metálico sobre una capa metálica que gracias a la diferencia de potencial entre el ion y la capa se produce la deposición.

## 1.4. DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS

La fabricación de los dispositivos basados en la electrónica orgánica, consiste básicamente en la deposición de capas delgadas de polímeros conductores. Las capas tienen un espesor muy pequeño y no suele ser mayor de 200 nm. La configuración de las capas debe tener un orden predeterminado. El tipo de polímero empleado en las capas delgadas depende del dispositivo que se quiere fabricar. Pero independientemente del número de capas depositadas y el tipo de dispositivo que se quiere fabricar, la configuración de los dispositivos suele consistir en un par de electrodos, uno para la generación de huecos y el otro para los electrones. En la investigación de esta tesis se han fabricados dispositivos LEDs y células solares. La configuración de los dispositivos es parecida, pero dependiendo de las propiedades de los polímeros el dispositivo será una célula solar o un diodo emisor de luz.

### Configuración de un dispositivo LED orgánico

Como cualquier LED, un LED orgánico consiste en un diodo que cuando es atravesado por una corriente eléctrica emite luz. Un LED tiene una estructura genérica consistente en la siguiente secuencia de capas [63]. Sobre el cátodo se deposita una capa de inyección de electrones, después una capa de transporte de electrones y una capa de emisión. A continuación, una capa de transporte de huecos y luego una capa de inyección de huecos. Se cierra la estructura con un ánodo, figura 1.9.a. Esta es una estructura genérica y no es necesario la presencia de todas las capas en la configuración para fabricar un LED satisfactoriamente, pues existen materiales que pueden realizar diferentes funciones.

Bajo una tensión positiva, el cátodo inyecta los electrones y el ánodo, los huecos. Estos electrones y huecos son transportados por las capas transportadoras y convergen en la capa de emisión, donde se forman los fotones, produciendo la emisión luminiscente [63].

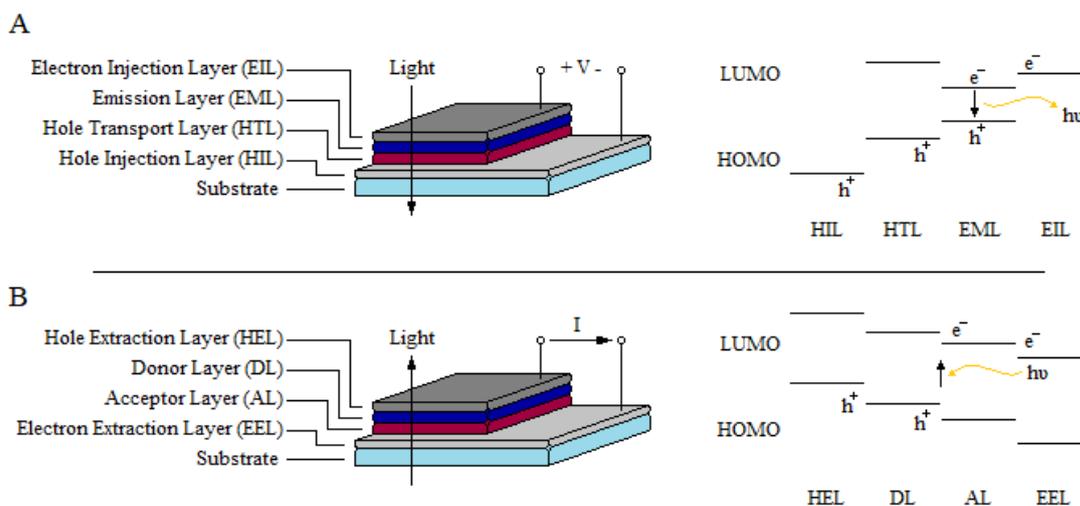


Figura 1.9. Estructura esquemática de un dispositivo LED (a) y de una célula solar (b).

### Configuración de una célula solar orgánica

Como en el caso de LEDs orgánicos, la configuración de una célula solar orgánica se basa en la deposición superpuesta de láminas delgadas de polímeros. Como se observa en la figura 1.9.b. Una de las primeras configuraciones de las celdas solares orgánicas fue explicada por Tang en 1986 [64]. Esta se basa en una estructura bicapa donde una capa actúa como aceptor y otra como donador. El fotón es capturado por el dispositivo y desplaza los electrones hacia la capa aceptadora y los huecos hacia la capa donadora. Este hecho produce una corriente continua utilizable.

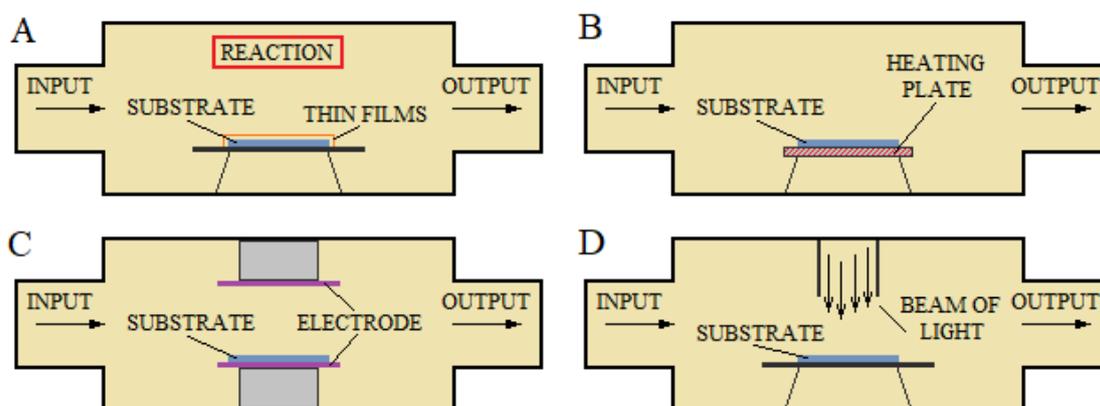
Otra estructura muy empleada en las células solares es la configuración bulk-heterojunction (BHJ, heterounión masiva). Reportada en 1995 por Yu *et al.* [65]. A diferencia de la estructura anterior, es esta configuración, la capa aceptor y donante no son capas diferenciadas superpuestas por deposición. En este caso, es una única película delgada donde se entremezclan las capas aceptor y donante. El material más común empleado para la fabricación de celdas BHJ, es una mezcla de P3HT:PCBM en diferentes proporciones en peso, [1:1] [66] o [1:0,8] [67], por norma general.

#### 1.4.1. Técnicas de fabricación

Existe un gran abanico de posibilidades para la fabricación de dispositivos formados por películas delgadas. Entre las posibilidades existen la deposición en fase vapor, Spin-coating y printing.

##### 1.4.1.1. Deposición en fase vapor (CVD)

La gran ventaja de la deposición de las láminas delgadas en fase vapor es el control absoluto del espesor de las mismas. Además, también se producen capas de gran calidad [68]. La deposición química consiste en la introducción de un precursor de la capa delgada en fase vapor en una cámara de vacío, figura 1.10.a. La deposición de la película se produce mediante una reacción química. Un aporte energético externo, origina un desequilibrio químico que deposita la lámina delgada en el sustrato que está dentro de la cámara del vacío. Una vez obtenido el espesor deseado, se cierra el aporte energético y vuelve el equilibrio en la reacción.



**Figura 1.10.** Diferentes esquemas de deposición química para láminas delgadas. Esquema general (a), mediante activación térmica (b), mediante activación por plasma (c) y mediante activación por fotones (d).

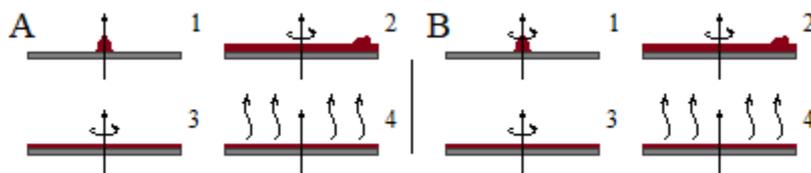
Esta técnica se puede clasificar dependiendo de la presión o de la temperatura del proceso. Según la presión del proceso se conoce a los procesos de baja presión, como LP-CVD, a los de alta presión, como HP-CVD y a los de presión atmosférica como AP-CVD. Y según la temperatura del proceso se conocen como LT-CVD a los de baja temperatura y HT-CVD a los de alta temperatura.

Pero es más interesante la clasificación según el aporte energético para realizar el desequilibrio de la reacción. En la figura 1.10.b se observa la deposición en fase vapor mediante temperatura o activación térmica (CVD) es la más común de las técnicas dentro de las posibilidades existentes. Consiste en una placa calefactora donde se ubica el sustrato. Cuando el ambiente de la cámara de vacío está lleno de los gases precursores de la película delgada, se activa la placa calefactora y se produce la reacción química que origina la deposición. Otra manera de activar la reacción química es mediante activación por plasma (PECVD). El sustrato se coloca entre dos electrodos que producen un plasma que activa la reacción química, figura 1.10.c. Una última forma de producir la reacción química es mediante un haz de luz. Ya sea fotoinducido (PCVD) o asistido por láser (LCVD), figura 1.10.d.

El material empleado para la deposición de las capas debe poder evaporarse sin producir su descomposición. Además, debe ser capaz de formar capas libres de defectos y espesor controlado y las películas depositadas deben ser estables durante largos periodos de tiempo.

#### 1.4.1.2. Spin-coating

El spin-coating o técnica de rotación, es una técnica muy común en la fabricación de dispositivos orgánicos. Este procedimiento presenta como ventaja la disminución en el coste de fabricación, pues no es necesaria atmósfera controlada o la realización de altos vacíos. También origina películas con una alta uniformidad. Básicamente, el spin-coating consiste en hacer gotear la solución que va a conformar la capa delgada, sobre el sustrato y someter a una rotación controlada para conseguir un revestimiento fino y homogéneo de la disolución sobre el sustrato. Se produce la eliminación del disolvente mediante la rotación del sustrato y teniendo en cuenta la densidad y viscosidad de la disolución y tiempo de rotación. Se termina este método, eliminando los posibles restos del solvente mediante el calor. Los factores que se debe considerar para llevar a cabo este método de fabricación son la velocidad de rotación, el tiempo de duración de la rotación, la densidad y viscosidad del fluido y la temperatura del proceso de secado de la lámina delgada.



**Figura 1.11.** Diferentes etapas de los procesos de fabricación del spin-coating. Spin-coating estático (a) y spin-coating dinámico (b).

Se suele diferenciar dos técnicas dentro del proceso del spin-coating. El spin-coating estático, figura 1.11.a y el spin-coating dinámico, figura 1.11.b. La diferencia entre estos sistemas está en la deposición de la disolución que conforman las capas delgadas. En el estático, el sustrato no está en rotación y una vez depositada la solución, comienza la misma. En cambio, la técnica dinámica, el sustrato si está rotando durante la deposición de la disolución de las capas.

#### 1.4.1.3. Printing

Como su nombre señala, la técnica de printing consiste básicamente en la impresión de dispositivos optoelectrónicos. Un factor muy importante a tener en consideración a la hora de la aplicación de este método de fabricación es la tinta empleada para la deposición de las capas. Se puede indicar que las tintas deben ser disoluciones líquidas, compuestas por espesantes, conservantes y el material eléctricamente activo necesario para la formación de la capa [69]. Según sean las propiedades eléctricas de este material, las tintas se pueden clasificar por conductoras, aislantes o semiconductoras [69]. Se debe conocer las propiedades reológicas de las tintas empleadas pues la formación y eyección de las gotas es un fenómeno bastante complejo, con una gran cantidad de bibliografía detrás de él [70-72]. Entre las propiedades de la tinta cabe destacar su tensión superficial, donde un valor alto dificulta la expulsión de la tinta o un valor bajo puede producir un goteo espontáneo o la viscosidad dinámica, pues esta propiedad afecta al tamaño, forma y velocidad de las gotas expulsadas. Tampoco se deben olvidar propiedades como la velocidad de deposición, la densidad de la tinta o el radio de la boquilla de deposición.

#### **Inkjet printing**

La impresión por tinta significa la transferencia de un patrón sobre una superficie determinada mediante el uso de la tinta [69]. Este proceso de impresión puede ser por contacto o sin contacto [73]. Para la impresión sin contactos se emplea un cabezal que se encarga de depositar la tinta por goteo. Existen diferentes técnicas para que el cabezal expulse la tinta, desde un simple actuador que empuja la tinta para expulsarla, hasta cabezales formados por materiales piezoeléctricos que, mediante una diferencia de potencial, las paredes impulsan la tinta [69].

#### **Screen printing**

La técnica de impresión de screen printing, también conocida como serigrafía, es un proceso versátil, rápido y sencillo. Mediante esta técnica se fabrican dispositivos optoelectrónicos por medio del uso de un patrón y una hoja metálica. La hoja metálica origina que la tinta depositada encima del troquel quede adherida al sustrato del dispositivo [74].

La versatilidad de esta técnica permite realizar dispositivos de cualquier forma y tamaño. Además, es un proceso fácilmente escalable a nivel industrial, reduciendo los costes de fabricación de los instrumentos [74].

### **Slot-die printing**

Esta técnica se basa en un cabezal de características parecidas a los empleados en los procesos de inkjet printing y ayudado de un rodillo deposita la tinta sobre el sustrato [75].

El slot-die printing es conocido también como roll to roll. La presencia del rodillo ayuda a aumentar las superficies fabricadas de los dispositivos pues ya no se tiene la dependencia del patrón como en el screen printing y amplía las posibilidades de industrializar el proceso en una línea de fabricación. Por tanto, este proceso es óptimo para recubrir grandes áreas. El espesor de la capa depositada se controla mediante la cantidad de tinta y la velocidad del rodillo sobre el que está depositado el sustrato.

### **Rotograbado**

El rotograbado se fundamenta en el uso de un cilindro de impresión para transferir la imagen grabada en él sobre un sustrato. En el rodillo está el negativo de la imagen que se quiere imprimir. La tinta semiconductor se deposita sobre el cilindro, impregnando el negativo de la imagen. Este gira y deposita la tinta en el sustrato que se ubica en su parte inferior que poco a poco se va desplazando [76]. El espesor de las capas depositadas se controla mediante la velocidad del sustrato y el rotor del cilindro de impresión.

## CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

Como hemos visto en la introducción de esta tesis doctoral, la electrónica orgánica es una tecnología que actualmente configura un papel importante dentro de la investigación científica para evaluar y elaborar nuevos materiales en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Pues, esta nueva técnica, tiene la capacidad de reducir los costes de fabricación de los dispositivos de manera significativa. Además, como se ha comentado, la flexibilidad de los instrumentos basados en la electrónica orgánica, atraen un abanico de aplicaciones antes no contemplado.

Para una correcta implantación de esta ciencia, es necesario continuar con la investigación, tarea a la que la comunidad científica está perseverando durante los últimos años. Uno de los procedimientos que se está estudiando para aumentar las aplicaciones y mejorar las propiedades eléctricas y ópticas de las herramientas basadas en la electrónica orgánica, es el dopaje de los dispositivos con nanopartículas. Por tanto, es crucial analizarlas para conocer sus propiedades y posibilidades que pueden aportar.

Sin embargo, las nanopartículas sufren el fenómeno de maduración de Ostwald, debido a las condiciones de los nanocristales, como su relación superficie – volumen y su escala nanométrica. Estas circunstancias, originan que las nanopartículas, energéticamente hablando, sean más estables cuanto mayor tamaño presentan. Por consiguiente, tienden a aglomerarse y a crecer hasta que, si el fenómeno no se controla, pueden aumentar su tamaño de tal manera que pierden su condición nanométrica.

Para solventar este problema, las nanopartículas pueden recubrirse por moléculas orgánicas que las confinan, manteniendo el tamaño y conservando sus propiedades eléctricas y ópticas. Pero, estas moléculas, los llamados recubrimientos o ligandos, confieren a las nanopartículas sus propiedades, tanto las óptimas como las desfavorables. Luego es necesario conocer las características de los recubrimientos que se emplean. Igualmente, el procedimiento tradicional es que únicamente un ligando recubra al nanocristal.

El objetivo principal de esta tesis se sitúa en la posibilidad de **sintetizar nanopartículas con más de un ligando, donde cada recubrimiento aporte al nanocristal las propiedades óptimas para mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de los dispositivos donde están embebidas en las diferentes matrices poliméricas y caracterizar su efecto en el funcionamiento de los dispositivos optoelectrónicos como LEDs o células solares**. Para ello, el primer objetivo de esta investigación es del de estudiar diferentes métodos de síntesis de nanopartículas, como son la ruta definida por Herron y la descomposición de tiolatos. Se escogieron estas rutas por ser mecanismos de síntesis sencillos y de bajo coste, que no necesitan de maquinaria compleja para la elaboración de los nanocristales. La gran diferencia entre ambos métodos es que en la ruta de Herron, las nanopartículas terminan en polvo y en la descomposición de tiolatos terminan en disolución. También, se estudió los diferentes problemas que suscitan estas rutas y las posibles soluciones.

Evaluadas las rutas de síntesis comentadas, se fija el objetivo de la adaptación de dichas rutas a la síntesis de nanocristales semiconductores sin disolvente para una correcta implantación en los dispositivos y comparar las nanopartículas sintetizadas libres de solvente con las coloidales. El último objetivo es diseñar una ruta de síntesis de nanopartículas semiconductoras con más de un ligando e implantarlas en los dispositivos, fabricando y examinando las características de LEDs orgánicos y células solares dopadas con los nanocristales comentados.

Dada la importancia del tamaño de las nanopartículas es necesario conocer de manera fehaciente el diámetro de las mismas. El método correcto para su cálculo es el uso de imágenes TEM de los nanocristales. Pero esta técnica es complicada y costosa. Como objetivo adicional, se establece la búsqueda de alternativas. Se estudian modelos teóricos para el cálculo del tamaño de las nanopartículas y se analiza las condiciones óptimas para su implantación. Asimismo, se comparan los modelos teóricos estudiados para seleccionar el que mejor se ajusta con las imágenes TEM.

Con objeto de evaluar otros dopantes para la mejora de las propiedades ópticas y eléctricas de los dispositivos, se implanta el último objetivo complementario. Fabricar y examinar las características de dispositivos optoelectrónicos, concretamente LEDs, dopados con óxido de grafeno reducido y su correcta adecuación en dispositivos con nanopartículas semiconductoras.

**RESULTADOS Y  
DISCUSIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

---

**PARTE II**



## CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

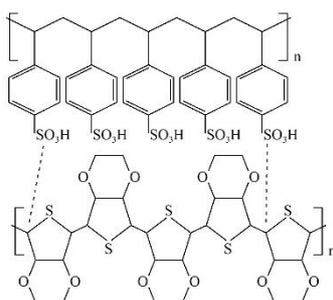
El silicio es un semiconductor, pero, ¿qué es un semiconductor? Los elementos se clasifican según su conductividad en tres grupos diferenciados; aislantes, semiconductores y conductores.

### 3.1. POLÍMEROS EMPLEADOS EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS

En este apartado se especifica los polímeros más empleados en el transcurso de la investigación de esta tesis.

#### 3.1.1. POLI (3,4-ETILENDIOXIOTIOFENO)-POLI(ESTIRENO SULFONATO), PEDOT:PSS

El polímero poli (3,4-etilendioxiotiofeno)-poli (estireno sulfonato), PEDOT: PSS, es una mezcla de dos ionómeros. Un ionómero es un polímero que se caracteriza por tener unidades repetitivas que no están balanceadas eléctricamente y no tienen carga neta. Los dos ionómeros que lo componen son el PEDOT con carga positiva y el PSS con carga negativa, como indica la figura 3.1.



**Figura 3.1.** Estructura química del PEDOT: PSS, donde son visibles ambos ionómeros, el PEDOT y el PSS.

El ionómero de PSS recoge electrones del PEDOT y aumenta la densidad de portadores de carga del polímero [77]. Además de aumentar la densidad de portadores, el polímero PSS estabiliza el PEDOT y consigue que los polímeros se redispersen en agua [78].

El PEDOT:PSS se suele emplear en los dispositivos optoelectrónicos como capa para transportar o inyectar los huecos en los dispositivos [79]. Es un polímero muy común dentro de la electrónica orgánica, y muy presente en gran variedad de dispositivos optoelectrónicos, tales como memorias [80], en células solares [81], Fotodetectores [82] o LEDs orgánicos [83].

#### 3.1.2. POLI(N-VINYLCARBAZOL), PVK

El PVK es un polímero cuyo monómero está conformado por dos anillos de benceno unidos entre sí por medio de un grupo pirrol. El átomo de hidrógeno enlazado con el nitrógeno del grupo pirrol, está sustituido por una cadena de carbonos, figura 3.2.a.

El PVK es un polímero conjugado fotoconductor y con un alto índice de refracción [84]. Se emplea normalmente como capa de transporte en dispositivos optoelectrónicos [85-86], pero su característica más llamativa es que se puede dopar con otros materiales, originando una transferencia de carga entre el polímero y el dopante muy atractiva [87-88]. Es un polímero interesante pues además de su capacidad para transportar huecos [89] es un polímero con capacidad de producción lumínica [90].

La fotoluminiscencia del PVK presenta un pico dominante alrededor de 400 nm con un hombro visible alrededor de 380 nm [91]. En cambio, la electroluminiscencia del polímero no presenta únicamente los picos comentados. Esta proviene de sus emisiones fluorescentes y fosforescentes y también es posible observar las contribuciones del electrómetro del polímero [92].

### 3.1.3. POLI(3-HEXILTIOFENO-2,5-DIIL), P3HT

El P3HT es el polímero compuesto por el monómero conformado por un tiofeno con el hidrógeno de la tercera posición sustituido por una cadena de seis carbonos no conjugados de enlaces simples, figura 3.2.b.

Es un polímero con una capacidad de solubilidad muy alta en diferentes disolventes orgánicos, sobretodo en solventes clorados. Debido a su capacidad de transporte de huecos se emplea en la fabricación de células solares [93], además es un material donante, tipo P, muy útil en las células solares de bulk heterojuntion (BHT) [94].

### 3.1.4. [6,6]FENIL-C60-ÁCIDO BUTÍRICO METIL ESTER, PCBM

El PCBM es un derivado de los fulerenos, figura 3.2.c, y se le conoce como el tipo de semiconductor orgánico tipo N. Por esta propiedad, está presente en amplitud de aplicaciones dentro de la electrónica orgánica, tales como en células solares [95], LEDs orgánicos [96] o transistores [97]. Se suele emplear junto con el P3HT porque con su unión, uno actúa como material donante y otro como material aceptador [98].

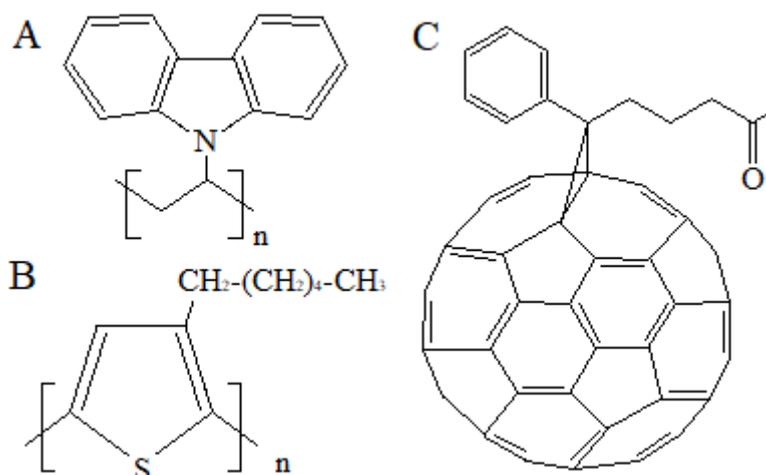


Figura 3.2. Estructura química del PVK (a), del P3HT (b) y del PCBM (c).

## 3.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS

Entre los métodos de síntesis coloidales destacan el método de Herron [99] y el método de descomposición de tiolatos [56] que durante esta tesis se han desarrollado ampliamente.

### 3.2.1. MÉTODO DE HERRON

En 1990, Norman Herron en su laboratorio en el departamento de química de la universidad de California en Santa Bárbara, describió una nueva ruta de síntesis de nanopartículas [99]. La principal característica de este método, aparte de su sencillez en la fabricación, es que los nanocristales terminan sintetizados en polvo. Este hecho, facilita el control de la cantidad de nanopartículas a la hora de incluirlas en dispositivos electrónicos orgánicos.

Herron basó su ruta de síntesis, en la relación existente entre el azufre aportado para sintetizar las nanopartículas y el azufre que conforma el recubrimiento que se debe emplear para envolver los nanocristales. La concentración de estos iones de azufre debe ser la misma que la concentración del catión metálico que será el precursor de los nanocristales. Además, Herron advirtió que se debería fijar una relación entre el azufre aportado en la ruta de síntesis y el propio de los recubrimientos.

$$Y \cdot [X^{Y+}] = 2 \cdot [S^{2-}] + 1 \cdot [R - S^-] \quad (3.1)$$

donde X representa el metal empleado e Y indica la valencia que está empleando el metal.

El método de síntesis consiste en la preparación de tres matraces donde se desarrollarán tres disoluciones independientes.

En la primera se disuelve el precursor metálico en una mezcla de metanol y agua destilada, bajo una concentración de 0,1 M. En la segunda disolución, se diluye la fuente de azufre usada para la generación de las nanopartículas. La sal que indica Herron es el sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) y es la más empleada en este método. En esta disolución también se guarda la concentración de 0,1 M, empleando agua destilada y metanol. Por último, en el tercer matraz se disuelve en metanol, el recubrimiento que se utiliza para recubrir la nanopartícula. En este caso, la concentración de la disolución es de 0,2 M.

En las dos primeras disoluciones preparadas, se utiliza como disolventes una mezcla de agua destilada y metanol. La proporción entre ambos solventes no es estática, pues el interés de la presencia de dos disolventes es una correcta disolución de los solutos y suavizar el choque del agua destilada con el metanol presente en la disolución del recubrimiento. Por tanto, en estas disoluciones se suele añadir agua destilada hasta que el soluto (metal precursor o sulfuro de sodio) queda totalmente disuelto. Posteriormente se vierte metanol hasta lograr la concentración deseada.

Preparadas las tres disoluciones se deben agitar hasta que los solutos estén perfectamente disueltos. Homogenizadas las soluciones, se vierte el contenido del matraz que contiene el recubrimiento disuelto sobre la disolución del sulfuro de sodio. Agitando la mezcla hasta conseguir una disolución homogénea. Terminado este último paso, la nueva mezcla generada se vierte sobre el precursor disuelto.

La síntesis de nanopartículas es inmediata, formándose un precipitado que son las nanopartículas. Se limpian los nanocristales con metanol y se decantan los disolventes mediante una centrifugadora para después filtrar y secar las nanopartículas. Este proceso separa los subproductos posibles de los nanocristales. Terminando las nanopartículas en polvo.

### 3.2.2. MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN DE TIOLATOS

La ruta de síntesis de descomposición de tiolatos se basa en la preparación de dos disoluciones diferenciadas [56-57]. Por un lado, se sintetiza un compuesto basado en el metal como precursor de la nanopartículas envuelto en el radical orgánico que actuará como recubrimiento del nanocristal. La estequiometría que domina esta disolución depende del recubrimiento utilizado. En esta investigación, se han utilizado como ligandos el tiofenol y el 1-decanotiol, por tanto, las ecuaciones presentes son:



Por otro lado, la otra disolución está compuesta por azufre en polvo disuelto en tolueno con una concentración en peso de 1%. Gracias a esta disolución se aporta el azufre necesario para el crecimiento de la nanopartícula.

El método de síntesis consiste en primer lugar en preparar ambas disoluciones por separado. Para preparar la primera disolución, se debe disolver en dos matraces distintos el precursor metálico y el recubrimiento deseado. El precursor metálico se disuelve en agua destilada, añadiendo metanol hasta conseguir la concentración molar de 0,1 M. En el segundo matraz se disuelve el recubrimiento en metanol al 0,2 M. Realizadas ambas mezclas, se agitan hasta conseguir que ambas estén bien homogenizadas. Conseguido este último paso, se vierte el recubrimiento disuelto en el metal. La síntesis del complejo es inmediata, el complejo está formado por el radical orgánico y el metal elegido, produciéndose un precipitado, que con metanol y una centrifugadora se limpia de posibles subproductos de la reacción.

Filtrado y secado el complejo, se disuelve en el disolvente seleccionado. El disolvente depende del recubrimiento elegido. Si se ha optado por el tiofenol, el complejo se disuelve en dimetilsulfóxido y si se ha optado por el 1-decanotiol se emplea el clorobenceno o el tolueno. Se deja la disolución agitar hasta que el complejo esté perfectamente disuelto. A continuación, se añade el azufre. Según el tamaño deseado de las nanopartículas se verterá más o menos azufre al 1%.

Al contrario que ocurre en el método anteriormente explicado, en este proceso las nanopartículas se sintetizan en disolución. El inconveniente de esta ruta es que dependiendo del recubrimiento utilizado se emplea un disolvente diferente. Situación que puede generar diferentes problemas que se estudian más adelante en esta tesis doctoral.

### 3.3. NANOPARTÍCULAS MÁS EMPLEADAS EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS

Durante la investigación para realizar esta tesis se han empleado las nanopartículas de sulfuro de cadmio, CdS y de sulfuro de plomo, PbS.

#### 3.3.1. SULFURO DE CADMIO, CdS

El sulfuro de cadmio, CdS, es un material semiconductor inorgánico perteneciente al grupo II-IV. Las propiedades del CdS están expuestas en la tabla 3.1. El sulfuro de cadmio es una de las nanopartículas más empleadas en el desarrollo de esta tesis debido a su energía del gap (2,42 eV) y de que su emisión fotoluminiscente es en el rango visible del espectro. Es un semiconductor muy conocido por la comunidad científica porque sirve de base para introducir un tercer elemento logrando sintetizar los llamados semiconductores inorgánicos terciarios, como, por ejemplo, Cd<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te [100] o CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> [101] y es muy utilizado para testear las innovaciones tecnológicas.

<b>Other names</b>	Greenockite, Cadmium (II) sulphide
<b>Molecular formula</b>	CdS
<b>Colour</b>	Yellow to orange
<b>Appearance</b>	Crystalline solid
<b>Group and type</b>	n-type semiconductor belonging to II-IV group
<b>Density and phase</b>	4,82 g/cm <sup>3</sup> , solid
<b>Solubility in water</b>	Insoluble
<b>Melting point</b>	1750 °C at 100 bar
<b>Boiling point</b>	980 °C sublimation
<b>Crystal structure</b>	Hexagonal and cubic structure with a large contribution from the hexagonal phase
<b>Band gap</b>	2,42 eV
<b>Mass of electron, m<sub>e</sub></b>	0,19
<b>Mass of hole, m<sub>h</sub></b>	0,8
<b>Bohr radius, a<sub>b</sub></b>	2,06 nm

**Tabla 3.1.** Propiedades del sulfuro de cadmio [102].

La primera referencia del CdS en la investigación, data de 1925. Huggins [103] realizó un estudio del sulfuro de cadmio, comparándolo mediante la teoría de Lewis de manera teórica, con el diamante. Hay que esperar hasta 1947, cuando Frerichs [104] sintetiza las primeras nanopartículas de CdS haciendo reaccionar ácido sulfhídrico con cadmio evaporado.

Las nanopartículas de CdS están presentes en la electrónica orgánica en multitud de aplicaciones tales como diodos emisores de luz y dispositivos fotovoltaicos, principalmente.

#### Nanopartículas de CdS en dispositivos emisores de luz

Existe un gran número de publicaciones del uso de nanopartículas de sulfuro de cadmio en dispositivos emisores de luz (LEDs) [105-106].

Molaei *et al.* [107] fabricaron un LED híbrido basado en el polímero de PVK y nanopartículas de CdS, mediante la deposición de capas delgadas. El dispositivo tenía la siguiente estructura, Al / nanopartículas de CdS / PVK / PEDOT:PSS / ITO / Cristal. En su artículo [107], indican que han conseguido fabricar un LED blanco, donde medida la fotoluminiscencia de las capas de PVK y la de nanopartículas de CdS por separado, y comparándola con la electroluminiscencia de los LEDs fabricados, se modifica el máximo de emisión hacia longitudes de onda mayores. Es decir, la inclusión de una capa de nanocrisales de CdS en el dispositivo LED, modifica el pico de máximo emisión hacia longitudes de onda mayores.

### Nanopartículas de CdS en dispositivos fotovoltaicos

Se ha reportado el uso de nanopartículas de CdS en dispositivos fotogeneradores. Imran *et al.* [108] reportan que la inclusión de CdS en la mezcla P3HT:PCBM en los dispositivos, aumenta la eficiencia de los dispositivos un 50%, de 2.95% en células solares sin la inclusión de nanopartículas a 4.41% de eficiencia con la incorporación de CdS.

### 3.3.2. SULFURO DE PLOMO, PbS

Al igual que el CdS, el sulfuro de plomo es un material semiconductor inorgánico perteneciente al grupo II-IV. El interés del sulfuro de plomo, PbS, se centra en que su energía de gap es de 0,41 eV [109]. El PbS es un semiconductor calcógeno de los más empleados debido a que su rango de longitud de onda de trabajo es muy ancho [110] del infrarrojo al ultravioleta.

Uno de los primeros estudios del PbS fue de Gibson [111] que estimó, a mitad del siglo pasado, su banda prohibida, pero se midió en la década de los sesenta [112].

<b>Other names</b>	Galena, Lead (II) sulphide
<b>Molecular formula</b>	PbS
<b>Colour</b>	Brown to black
<b>Appearance</b>	Crystalline solid
<b>Group and type</b>	n-type semiconductor belonging to II-IV group
<b>Density and phase</b>	7,60 g/cm <sup>3</sup> , solid
<b>Solubility in water</b>	2,6·10 <sup>-11</sup> kg/kg
<b>Melting point</b>	1118 °C
<b>Boiling point</b>	1281 °C
<b>Crystal structure</b>	Cubic structure
<b>Band gap</b>	0,41 eV
<b>Mass of electron, m<sub>e</sub></b>	0,085
<b>Mass of hole, m<sub>h</sub></b>	0,085
<b>Bohr radius, a<sub>b</sub></b>	18 nm

Tabla 3.2. Propiedades del sulfuro de plomo.

### Nanopartículas de PbS en dispositivos fotovoltaicos

Por su gran borde de absorción existen una gran multitud de ejemplos de inclusión de nanopartículas de PbS en células solares [113-115]. Por ejemplo, en 2005, Watt *et al.* [116] fabricaron un dispositivo con estructura ITO / PEDOT / PbS: MEH-PPV

/ Al, donde MEH-PPV es poli (2-metoxi-5- (2'-etil-hexiloxi)-p- fenilen-vinileno), reportando una eficiencia de 1,15%. O Zhao *et al.* [117], consiguen aumentar el factor de llenado con la inclusión de PbS en la estructura ITO / PbS / PCBM / Mg-Al.

Luego, existe un gran interés en la comunidad científica a la implementación de dispositivos orgánicos dopados con nanopartículas. Como se ha comentado en este apartado.

### 3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS

En este apartado se realiza un estudio de los métodos y técnicas que se emplearon a lo largo de esta tesis para la caracterización de las nanopartículas sintetizadas, de las disoluciones que conforman las capas activas y los dispositivos electrónicos.

#### 3.4.1. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

Para caracterizar las propiedades ópticas tanto de las nanopartículas como de las disoluciones que conforman las capas activas de los dispositivos se emplean los métodos de absorción y emisión óptica.

La absorción óptica indica las longitudes de onda o conjunto de longitudes de onda de la luz absorbida en condiciones controladas de las muestras expuestas a la medición. La emisión óptica permite conocer la emisión de luz de las muestras cuando son expuestas a una excitación lumínica de una longitud de onda determinada, conocido como fotoluminiscencia.

##### 3.4.1.1. Absorción óptica

En el transcurso de esta investigación, la absorción óptica se ha realizado con el equipo T92+ UV/VIS espectrofotómetro de la casa PG instruments Ltd. Este dispositivo presenta las siguientes características presentes en la tabla 3.3.

<b>Optical System</b>	Czerny-turner Monochromator with high resolution grating
<b>Spectral Band width</b>	0,1 – 5 nm user definable in steps of 0.1 nm
<b>Working Mode</b>	PC Mode with USB connection
<b>Software Support</b>	UV/Win-Pro Software
<b>Wavelength range</b>	190 – 900 nm
<b>Wavelength Accuracy</b>	± 0,3 nm (Automatic Wavelength Correction)
<b>Wavelength Reproducibility</b>	0,1 nm
<b>Light Source</b>	Automatic interchange (selectable within the working range of light source)
<b>Stray Light</b>	≤ 0,01% T (220 nm)
<b>Photometric mode</b>	Transmission, Absorption, Reflectance, Energy & Concentration
<b>Photometric Range</b>	- 4,0 to 4,0 Abs ± 0,002 Abs (0 – 0,5 A)
<b>Photometric Accuracy</b>	± 0,004 Abs (0,5 – 1,0 A) ± 0,3% T (0 – 100% T)
<b>Photometric reproducibility</b>	0,001 Abs (0 – 0.5 A)
<b>Baseline Flatness</b>	± 0.001 Abs
<b>Baseline Stability</b>	0,0004 Abs/Hr (500 nm, after pre heat)
<b>Photometric Noise</b>	± 0,001 Abs (500 nm, 0 Abs, 2 nm Spectral Bandwidth)

**Tabla 3.3.** Características del equipo T92+ UV/VIS espectrofotómetro de PG instruments Ltd. Utilizado para las mediciones de la absorción óptica. Datos consultados el día 2 de abril de 2019 en la web de la casa PG instruments Ltd. <http://www.pginstruments.com/product/t92/>

La espectrometría de la absorción óptica es un método de análisis que mide la absorbancia de la muestra medida de radiación en el espectro ultravioleta y visible. La

absorción comentada corresponde a la excitación de los electrones de valencia y los electrones en el orbital molecular entre diferentes niveles de energía electrónica. Este método puede usarse para el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El espectrofotómetro utilizado se compone de cinco componentes básicos, que son; fuente de luz, monocromador, soporte de celda, detector y sistema de procesamiento de señal. El método de análisis del espectrofotómetro se basa en la ley de Lambert-Beer, la ley básica de la absorbancia de radiación. La absorbancia de la muestra es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria y la concentración cuando la longitud de onda de la luz de incidencia es fija.

El espectrofotómetro T92+ puede realizar las mediciones empleando la espectroscopia de doble haz. Esta técnica requiere dos haces de luz. Estos haces deben tener las mismas propiedades y condiciones para recoger los datos de absorbancia de la muestra medida y la referencia simultáneamente. Los datos obtenidos por la referencia son utilizados para la corrección de los datos obtenidos por la muestra que se está midiendo. La ventaja de este sistema de doble haz es mejorar la precisión de las mediciones debido a la consecución en tiempo real de ambas absorciones.



**Figura 3.3.** Equipo T92+ UV/VIS espectrofotómetro de PG instruments Ltd. utilizado para las mediciones de la absorción óptica. Datos consultados el día 2 de abril de 2019 en la web de la casa PG instruments Ltd. <http://www.pginstruments.com/product/t92/>

En el tratamiento de datos se debe tener en consideración que la medición no solamente recoge la absorción, sino que recoge también la atenuación. Este fenómeno puede ser debido a la reflexión o dispersión de las muestras, produciendo falsos resultados. Esta situación se puede evitar controlando la concentración de la muestra medida.

La medición de absorción óptica permite conocer el borde de absorción de las muestras empleadas. En el caso de la medición de muestras con presencia de nanopartículas, el borde de absorción nos permite conocer la energía efectiva del gap, necesaria para conocer el tamaño de las nanopartículas, mediante diferentes métodos de cálculo [50]

[118-120]. En determinadas ocasiones, es necesario aplicar un cambio de variable en los datos para observar con mayor clarividencia el borde de absorción. Para ello, se aplica la relación de Tauc que transforma en energía, la longitud de onda [121-122].

### 3.4.1.2. Emisión óptica

La fotoluminiscencia consiste en la emisión energética en forma de luz de la muestra, debido a la energía de excitación que recibe por medio de un haz de luz de una determinada longitud de onda.

Las medidas de fotoluminiscencia se llevaron a cabo con un espectrofluorímetro Fluorolog-3 de Horiba Scientific. El espectrofluorímetro consiste en una lámpara de xenón con una alta intensidad con un amplio espectro de excitación. Mediante un monocromador de excitación se consigue determinar la longitud de onda del haz de luz de la lámpara. De esta manera, se controla la longitud de onda de excitación que se proyecta en la muestra que se quiere observar su fotoluminiscencia. Excitada la muestra, esta presenta emisión lumínica que es detectada por los sensores propios del espectrofluorímetro, en nuestro caso un fotomultiplicador y un detector de InGaAs.

Los fotones incidentes son absorbidos por las muestras expuestas a una longitud de onda determinada. Al ser absorbidos, algunos electrones presentes en las muestras modifican su estado. Estos electrones son excitados, es decir, pasan a un nivel energético superior. Estos electrones vuelven de manera inmediata, tras una pequeña pérdida energética a su estado inicial, el exceso de energía que se desprende por la transición a su estado inicial produce la emisión de luz conocida como fluorescencia. No todos los electrones vuelven a su estado inicial, algunos sufren una transición a otro nivel energético, pasando de un nivel donde están todos los electrones apareados a un nivel con dos electrones con el mismo spin. De nivel singlete a triplete. El regreso de este electrón excitado a su estado inicial energético en teoría está prohibido, pues no pueden existir en el mismo nivel, electrones con el mismo spin, como se ha comentado anteriormente. Pero esta restricción no es totalmente estricta, la transición se realizará de manera muy lenta, pues es muy improbable. Al realizar la transición el electrón, el exceso energético se disipa en emisión lumínica, fosforescencia.

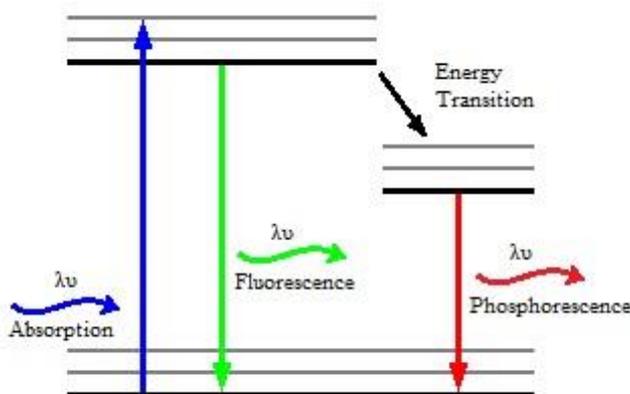


Figura 3.4. Esquema de la fotoluminiscencia.

### 3.4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Se relatan a continuación las técnicas empleadas para conocer las características y propiedades de las nanopartículas sintetizadas en la investigación realizada para elaborar esta tesis.

#### 3.4.2.1. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TG-DTA)

El análisis termogravimétrico (TG) se basa en la variación de la masa de la muestra medida cuando es sometida a un ascenso de temperatura. Este análisis se suele realizar conjuntamente con otra técnica, como, por ejemplo, la espectrometría de masas (EM) o el análisis térmico diferencial (DTA). El DTA se utiliza para observar las transiciones endotérmicas y exotérmicas que sufre la muestra dependiendo de la temperatura a la que está expuesta.

En esta tesis se han empleado el estudio termogravimétrico y el análisis térmico diferencial (TG-DTA) para conocer el comportamiento de las nanopartículas según la temperatura y, por tanto, evaluar su estructura. El equipo utilizado para el análisis TG-DTA es el modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 de la casa METTLER TOLEDO.

#### 3.4.2.2. Microscopio de transmisión de electrones (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) consiste en la adquisición de una imagen producida por la emisión de electrones a una muestra de un material determinado. El haz de electrones empleado para radiar la muestra es de 200 keV. La imagen se forma a que una parte del haz de electrones son transmitidos y otra dispersados. El microscopio utiliza esa transmisión y dispersión para elaborar la imagen.



**Figura 3.5.** Microscopio de transmisión electrónica. Imagen obtenida de la web, <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html> consultada el 13 de mayo de 2019.

Para obtener una imagen TEM las muestras no deben tener un espesor mayor de 100 nm para que sean transparente a los electrones. En caso de estar en disolución, se coloca una gota de la disolución sobre una rejilla metálica con membrana de carbono y

se deja que el disolvente se evapore. Durante la investigación que ha elaborado esta tesis, las medidas TEM se han realizado con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2010. Este microscopio cuenta con un detector de rayos X marca OXFORD modelo INCA Energy TEM 100 para microanálisis (EDS). La cámara de adquisición de imágenes es de la marca GATAN modelo ORIUS SC600. Está montada en eje con el microscopio en la parte inferior y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes GATAN DigitalMicrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0.

### 3.5. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS

Durante el desarrollo de la investigación que ha llevado a esta tesis, los dispositivos fabricados, tanto LEDs como celdas solares, se han manufacturados empleando la técnica de spin-coating, empleando la rotativa o spinner, SMA Spinner 6000 Pro.

#### 3.5.1. Spin-Coating

Aunque durante la exposición de esta tesis se han estudiado diferentes parámetros de la técnica de spin-coating, de manera genérica, la fabricación de dispositivos se realizó siguiendo los siguientes pasos.

Como sustrato se emplean cristales de 2,5 cm x 2,5 cm con una capa de ITO (óxido de estaño e indio) semitransparente de 60 nm de grosor, en una de las caras del cristal. La limpieza de los sustratos se realiza mediante una serie de baños químicos secuenciales en ultrasonidos. Se emplea como solventes en la limpieza manteniendo este orden, el 1,2,4 – triclorobenceno, acetona y el alcohol isopropílico, permaneciendo sumergidos diez minutos en cada baño. Realizada la limpieza, los sustratos se secaron usando N<sub>2</sub>.

Los sustratos se colocan en el spinner dejando la capa de ITO hacia arriba para que se pueda depositar las capas delgadas sobre ella. La primera capa que se deposita, ya sea en la fabricación de un LED o una celda solar, es la película de PEDOT:PSS. Empleando la técnica estática, se deposita el PEDOT:PSS a temperatura ambiente a una velocidad de rotación de 6000 rpm durante medio minuto. Eliminando el resto de agua calentando a 120 °C durante una hora.

Depositada la primera capa, se deposita la capa activa que confiere el carácter propio al dispositivo fabricado. En LEDs, se ha empleado al polímero PVK como base en la capa activa. Por norma general, la velocidad de rotación ha sido de 4000 rpm durante medio minuto y posterior secado a 80 °C durante una hora. En células solares se empleó la unión BHJ de P3HT:PCBM [1:1] y esta capa se deposita a 500 rpm durante tres minutos. Y como en el caso de la capa de PVK, se terminó secándose a 80 °C durante una hora.

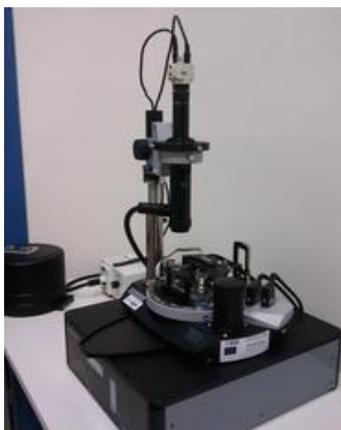
La última capa que es depositada en los dispositivos es la película de aluminio de unos 200 nm. El aluminio no se deposita mediante la técnica del spin-coating, sino por evaporación del metal en una cámara de vacío. Para evaporar el aluminio se empleó un equipo modular confeccionado por CErlikon. El equipo está compuesto por una cámara de alto vacío, dos bombas de vacío, una de ellas de alto vacío y una fuente para suministrar la intensidad necesaria para evaporar el aluminio. Además del sistema de control necesario para llevar a cabo el proceso. Una vez colocadas las muestras dentro de la cámara, se realiza el vacío consiguiendo presiones de 10<sup>-6</sup> mbar. Alcanzados estos valores de presión, se evapora el aluminio que está depositado en unas barquillas de tungsteno por efecto Joule.

## 3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS

En este apartado se realiza un estudio de los métodos y técnicas que se emplearon a lo largo de esta tesis para la caracterización de los dispositivos optoelectrónicos fabricados, tanto células solares como LEDs orgánicos.

### 3.6.1. CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA

Para realizar la caracterización topográfica de la superficie de los dispositivos se realizó la técnica de microscopía atómica de fuerza (AFM). Se empleó el microscopio de fuerza atómica y efecto túnel marca NT-MDT, modelo NTEGRA PRIMA.



**Figura 3.6.** Microscopio de fuerza atómica. Imagen obtenida de la página web <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopio-de-fuerza-atmica-y-efecto-tunel-afm-stm.html> consultada el día 18 de junio de 2019.

Esta técnica consiste en el barrido de una punta (cantiléver) sobre la superficie de la capa que se quiere observar la topografía. Mientras el cantiléver recorre el área seleccionada, se registran las fuerzas de la interacción entre la punta y la superficie. Estas interacciones describen la topografía de la muestra.

<b>Scan type</b>	Scanning by sample	
<b>Sample size</b>	Up to 40 mm in diameter, to 15 mm in height	
<b>Sample weight</b>	Up to 100 g	
<b>XY sample positioning</b>	5 x 5 mm	
<b>Positioning resolution</b>	Readable resolution	5 $\mu\text{m}$
	Sensitivity	2 $\mu\text{m}$
<b>Scan range</b>	100 x 100 x 10 $\mu\text{m}$	
	3 x 3 x 2,6 $\mu\text{m}$	
	Less than 1 x 1 x 1 $\mu\text{m}$	
<b>Non linearity, XY</b>	$\leq 0,1 \%$	
<b>Noise level, Z</b>	With sensors	0,04 nm (typically), $\leq 0,06 \text{ nm}$
	Without sensors	0,03 nm
<b>Noise level, XY</b>	With sensors	0,2 nm (typically), $\leq 0,3 \text{ nm (XY } 100 \mu\text{m)}$
	Without sensors	0,02 nm (XY 100 $\mu\text{m}$ ), 0,001 nm (XY 3 $\mu\text{m}$ )
<b>Linear dimension estimation error</b>	$\pm 0,5 \%$	
<b>Optical viewing system</b>	Optical resolution	1 $\mu\text{m}$ (0,4 $\mu\text{m}$ optional, NA 0.7)
	Field of view	4,5 – 0,4 mm
	Continuous zoom	available
<b>Vibration isolation</b>	Active	0,7 – 1000 Hz
	Passive	Above 4 kHz

**Tabla 3.4.** Características del microscopio de fuerza atómica, marca NT-MDT, modelo NTEGRA PRIMA. Datos consultados el día 18 de junio 2019 en la web de la casa NT-MDT Spectrum Instruments. <https://www.ntmdt-si.com/products/modular-afm/ntegra-ii>

### 3.6.2. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Los dispositivos fabricados se caracterizan eléctricamente conociendo su curva I-V. Para ello se emplea una fuente Keithley 2400.

#### A. Curvas I-V

En las células solares se recogen las curvas I-V y se realizan las mediciones en oscuridad y bajo condiciones de luz. Estas condiciones de luz para las medidas son de un sol (100 mW/cm<sup>2</sup>, AM 1,5G y 25 °C). Para garantizar las condiciones de medidas se emplea un simulador solar compuesto por una lámpara Newport (91150 V) de arco de xenón y un filtro AM 1,5G.

La caracterización eléctrica se termina conociendo los parámetros eléctricos característicos, estos son la corriente de cortocircuito, la tensión de circuito abierto, el punto de máxima potencia, el factor de llenado y la eficiencia del dispositivo.

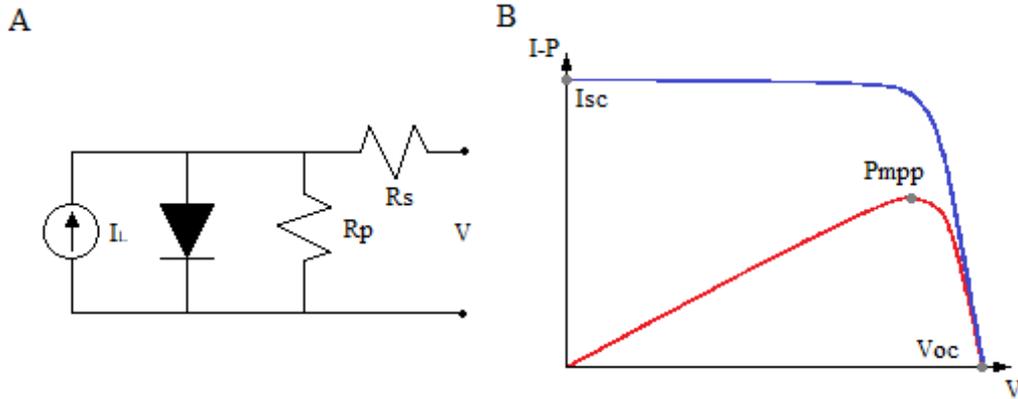


Figura 3.7. Modelo equivalente (a) y curva I-V característica (b) de una célula solar.

En la figura 3.7.a se representa el modelo equivalente de una célula solar y en la figura 3.7.b se muestra la curva I-V de una célula y su potencia, indicando algunos parámetros característicos. Se habla la intensidad de cortocircuito ( $I_{sc}$ ) cuando se realiza la medición de corriente del dispositivo cuando este está en cortocircuito. Se define como el máximo valor de corriente, que circula por una célula. Se da cuando la célula está en cortocircuito, es decir, cuando el voltaje entre los terminales es nulo. Se debe a la generación y recolección de los portadores de carga. En una célula solar ideal, la corriente de cortocircuito y la generada por la luz son idénticas. Luego es la mayor que se puede extraer de la célula.

$$I_{sc} = I(V = 0) = I_L \quad (3.4)$$

Para eliminar la dependencia del área, en una celda solar se define la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$  en mA/cm<sup>2</sup>), en lugar de la corriente de cortocircuito.

La tensión de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), es la máxima tensión que genera una célula. Las siglas provienen de open circuit. Se obtiene cuando se recoge la tensión de salida del dispositivo cuando la celda está en circuito abierto. La  $V_{oc}$  señala la medida de la recombinación del dispositivo.

$$V_{oc} = n \cdot \frac{K \cdot T}{q} \cdot \ln \left( \frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (3.5)$$

Donde  $n$ , es el factor de idealidad del diodo,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $q$  la carga del electrón. La  $I_L$  es la intensidad que se genera y la  $I_0$  es la intensidad de saturación de vacío.

El factor de llenado (FF) es una medida de calidad de las células solares. Es la relación entre la potencia máxima ( $P_{MPP}$ ) o lo que es lo mismo, el producto de la corriente en el punto de máxima potencia ( $I_{MPP}$ ) y la tensión en el punto de máxima potencia ( $V_{MPP}$ ) y el producto entre  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$ .

$$FF = \frac{P_{MPP}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (3.6)$$

Se usa para cuantificar la forma de la curva característica. Puede venir expresado en tanto por ciento o en tanto por 1, siendo el valor 100 % el que correspondería a un hipotético perfil de curva cuadrado. Nos da una idea de la calidad del dispositivo fotovoltaico, siendo mejor cuanto más alto.

El último parámetro a tener en consideración en la eficiencia de los dispositivos. Es el parámetro más utilizado para comparar el rendimiento entre células solares. Eficiencia ( $\eta$ ), se define como el cociente entre la producción de energía en la célula solar y la energía recibida del Sol.

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{S \cdot G} \quad (3.7)$$

Donde  $\eta$  es la eficiencia, S el área de la célula, G la irradiancia incidente y  $P_{in}$  es la potencia que incide sobre la célula. Las condiciones bajo las cuales se mide la eficiencia debe ser cuidadosamente controladas para poder comparar el rendimiento entre dispositivos.

También se puede hablar de eficiencia cuántica, esta variable mide la razón entre el número de portadores extraídos y el número de fotones que inciden sobre la célula con una energía dada.

Otros factores que conviene conocer en los fotogeneradores son la resistencia en serie ( $R_s$ ) y la resistencia en paralelo ( $R_p$ ). la resistencia en serie representa pérdidas de potencia. El propio material semiconductor ofrece una cierta resistencia al paso de la corriente, por tanto, hay que fabricar células suficientemente delgadas, pero que su extremo grosor no suponga reducir la capacidad de absorción. También los contactos entre el metal y semiconductor producen pérdidas asociadas a esta resistencia.

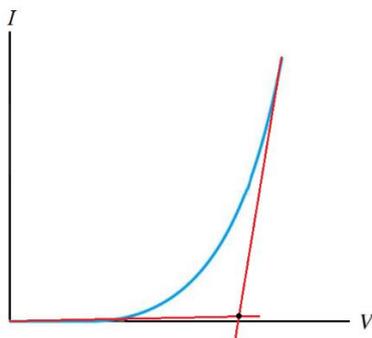
No afecta el voltaje de circuito abierto, pero cerca de  $V_{oc}$  la curva está muy influenciada por la  $R_s$ , luego una estimación de la resistencia en serie es la pendiente de la curva I-V en el punto de tensión de circuito abierto. Una alta  $R_s$  reduce el factor de llenado e incluso, en valores excesivamente altos puede reducir la intensidad de cortocircuito.

La resistencia en paralelo representa también pérdidas. Pero estas están asociadas a fugas de corriente, imperfecciones de la unión P-N o defectos en la estructura cristalina como dislocaciones, fronteras de grano, etc... Es decir, pérdidas por el transporte de las cargas por la superficie de los bordes de la célula.

Suele tener un valor equivalente muy elevado y no tiene apenas importancia en el funcionamiento normal de muchos tipos de células. Su influencia es mayor a niveles bajos de luz ya que habrá menos corriente fotogenerada. Al igual que con la resistencia en serie, se puede realizar una estimación de esta resistencia. Esta sería el valor es la pendiente en torno al punto  $I_{sc}$ .

Para los dispositivos LED también se recoge la curva I-V para identificar la tensión a partir de la cual los diodos empiezan a lucir, es decir, conocer la tensión umbral

de los LEDs. Gracias a las curvas I-V también podemos conocer la corriente necesaria que debe circular por el dispositivo para obtener esa tensión.



**Figura 3.8.** Curva I-V característica de un diodo LED.

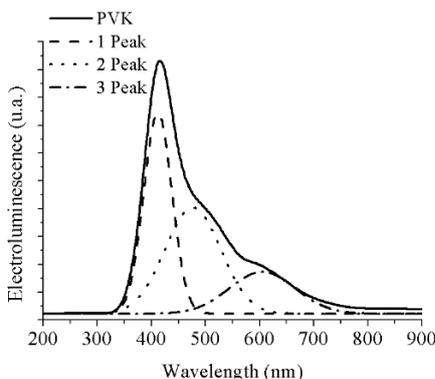
Para conocer la tensión umbral, se realizan las tangentes tanto al principio de la curva como al final. La tensión del punto donde se interseccionan ambas rectas tangentes, es la tensión umbral. Y el punto de trabajo sobre la curva I-V donde se produce esa tensión umbral, es la llamada corriente medida a la tensión umbral. Es el valor de corriente a partir del cual el dispositivo comienza a emitir luz.

En estos dispositivos se suele trabajar en densidad de corriente en vez de corriente, así se puede eliminar de una manera sencilla, la dependencia de los resultados de la superficie del dispositivo.

### B. Electroluminiscencia

Se conoce como electroluminiscencia al fenómeno electro-óptico donde un material emite luz cuando una corriente eléctrica lo atraviesa. Se empleó un monocromador TRIAX 190 y se utiliza para la adquisición de datos un detector CCD Symphony de la casa Horiba Jobin Yvon.

Mediante una fuente Keightley se suministra a los LEDs una tensión constante, superior a la tensión umbral del dispositivo, para que empiece a emitir luz. El dispositivo se expone a la CCD y esta recoge la intensidad lumínica frente a la longitud de onda de los dispositivos. Esta técnica nos permite conocer la longitud de onda donde los LEDs exhiben su máximo de emisión.



**Figura 3.9.** Descomposición gaussiana de una curva de electroluminiscencia.

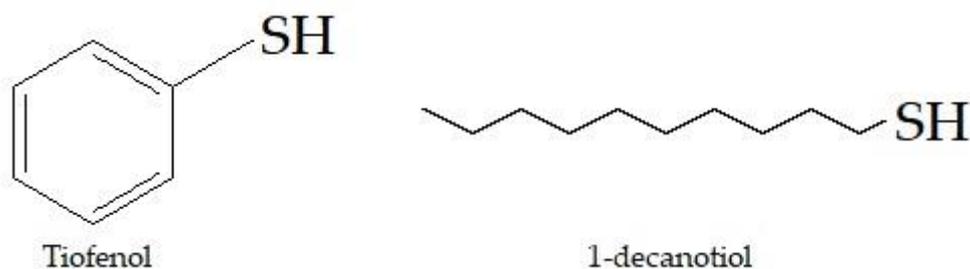
En ocasiones, las curvas de electroluminiscencia deben ser tratadas para poder localizar todos los picos de los máximos de emisión presentes en las medidas. Con la descomposición gaussiana se puede descomponer la curva de electroluminiscencia en las curvas gaussianas necesarias para identificar las diferentes contribuciones de los elementos o materiales que componen el dispositivo.

## CAPÍTULO 4. APROXIMACIÓN A LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS CON DOBLE RECUBIMIENTO POR LA RUTA DE HERRON

Como se ha indicado en la introducción de esta tesis, los recubrimientos de las nanopartículas son una parte esencial de las mismas. Debido a que estos recubrimientos confinan a los nanocristales para evitar su crecimiento [123]. Además, los ligandos modifican las propiedades de las nanopartículas otorgándoles características distintas [124].

En este trabajo, se ha optado por el tiofenol ( $C_6H_5-SH$ ) y el 1-decanotiol ( $C_{10}H_{21}-SH$ ) como recubrimientos. Debido a que el primero está formado por un anillo aromático que ayuda a la movilidad del par electrón-hueco [55], y las nanopartículas recubiertas por 1-decanotiol [41] son solubles en los mismos disolventes que se utilizan para disolver los polímeros orgánicos más comunes que se utilizan en la fabricación de los dispositivos optoelectrónicos [41, 55], tales como el clorobenceno o el tetrahidrofurano (THF).

En cambio, estos recubrimientos también presentan inconvenientes. Las nanopartículas de CdS con recubrimiento de  $C_6H_5-SH$  solo son solubles en DMSO, disolvente incompatible con los polímeros orgánicos, y, por otro lado, debido a la longitud de la cadena de carbonos presente en el 1-decanotiol y que esta cadena no es un polímero conjugado (sucesión de enlaces simples y complejos de carbono) no favorecen la conducción eléctrica.



**Figura 4.1.** Estructura química de los recubrimientos utilizados. Tiofenol y 1-decanotiol.

Se espera que al sintetizar nanopartículas con ambos recubrimientos, éstas obtengan ciertas propiedades de los recubrimientos. Es de desear que las nanopartículas con ambos recubrimientos conduzcan la electricidad con mayor facilidad y que sea posible disolver los nanocristales en los mismos disolventes que son adecuados para los polímeros orgánicos semiconductores.

## 4.1. NANOPARTÍCULAS DE PbS CON DOBLE RECUBRIMIENTO POR EL MÉTODO DE HERRON

La primera aproximación que se realizó para la síntesis de nanopartículas con dos recubrimientos distintos fue adaptar la ruta propuesta por Herron [99]. Como se ha comentado en la introducción, en la ruta de Herron se aporta un único ligando que se espera que recubra la nanopartícula. La adaptación que se investigó fue que en vez del uso de un único recubrimiento se aportaran ambos recubrimientos, tiofenol y 1-decanotiol, para que, en el proceso de síntesis, ambos recubrimientos reaccionasen envolviendo el núcleo de la nanopartícula.

En el método de Herron, se procede a mezclar la disolución del recubrimiento seleccionado con la disolución del sulfuro de sodio. Para después, verterlo sobre la disolución de la sal metálica. En esta nueva ruta de síntesis [125], se añadió un paso previo. Se disolvieron los dos ligandos por separado y cuando las disoluciones fueron homogéneas, fueron añadidas a la disolución del sulfuro de sodio, continuando desde este instante, de igual manera que indica Herron en su ruta de síntesis [99].

Por tanto, se sintetizaron teóricamente nanopartículas de PbS con los dos recubrimientos seleccionados, tiofenol y 1-decanotiol [125]. Se eligió la relación [Tiofenol]:[1-Decanotiol] = [1:4] molar para que la presencia del tiofenol favorezca la conductividad de las nanopartículas y el 1-decanotiol propicie la solubilidad de los nanocristales en clorobenceno, disolvente idóneo de los polímeros semiconductores empleados en la fabricación de dispositivos. Se seleccionó como ratio entre el azufre presente en las moléculas que recubren las nanopartículas y el azufre que se emplea para el crecimiento del núcleo del nanocristal, la relación  $[S^{2-}]:[SH-R] = 1:10$  molar. Se optó por esta relación debido a que, en estudios anteriores del grupo de investigación, dio buen resultado en la síntesis de nanopartículas de PbS con un diámetro de 4,5 nm [126]. Pero, en esta ocasión, la cantidad molar no es de un único recubrimiento sino de ambos ligandos.

Para la síntesis de las nanopartículas, en presión y temperatura ambiente, se preparó una disolución de  $Pb(NO_3)_2$  en una mezcla de agua destilada y metanol. La sal metálica se empleó como precursor de las nanopartículas. 0,331 g de  $Pb(NO_3)_2$  se mezclaron con 5 ml de agua destilada y 5 ml de metanol. Primero debe verterse el agua sobre la sal y agitar la disolución hasta que esté completamente disuelta. Después de que la disolución fuese homogénea, se añadió a la disolución el metanol. En otro matraz se disolvió 0,013 g de  $Na_2S$ , 43  $\mu$ l de tiofenol y 265  $\mu$ l de 1-decanotiol en 10 ml de agua destilada / metanol, en una proporción [1:1]. Se debe considerar el orden en la disolución para una correcta síntesis. Al inicio, se vertió el agua destilada sobre el sulfuro de sodio. Agitado y bien disuelta la mezcla, se añadió los recubrimientos con el metanol, dejando la disolución agitando hasta que se disolvieron completamente los precursores.

Disueltas y homogenizadas ambas mezclas, la disolución metálica se vació de manera pausada, pero sin interrumpir el flujo, sobre la disolución de azufre en agitación. De manera instantánea, un precipitado marrón apareció en la nueva disolución. Este

precipitado fue limpiado con metanol, y secado. Y corresponde con las nanopartículas sintetizadas.

La caracterización de las nanopartículas se llevó a cabo mediante el análisis de absorción óptica y las imágenes TEM.

En la figura 4.2 se observa la absorción óptica de las nanopartículas de PbS. Para realizar las medidas, el PbS se disolvió en clorobenceno. En ella, se puede advertir el borde de absorción de las nanopartículas y como resultado se puede concluir que la energía de gap es de 3,25 eV. Valor muy superior a la energía del gap para el PbS masivo, 0,41 eV [127]. Las imágenes TEM realizadas indican que las nanopartículas de PbS sintetizadas presentan un diámetro medio de 4,5 nm, figura 4.3.

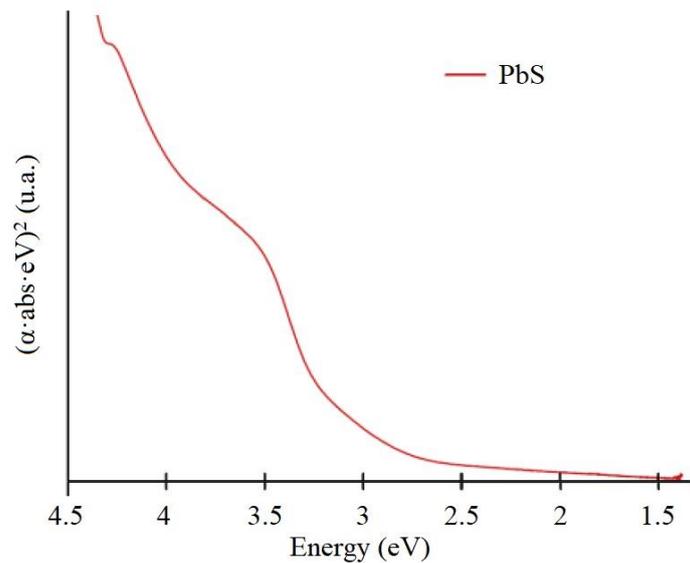


Figura 4.2. Absorción óptica de los nanocristales de sulfuro de plomo sintetizadas.

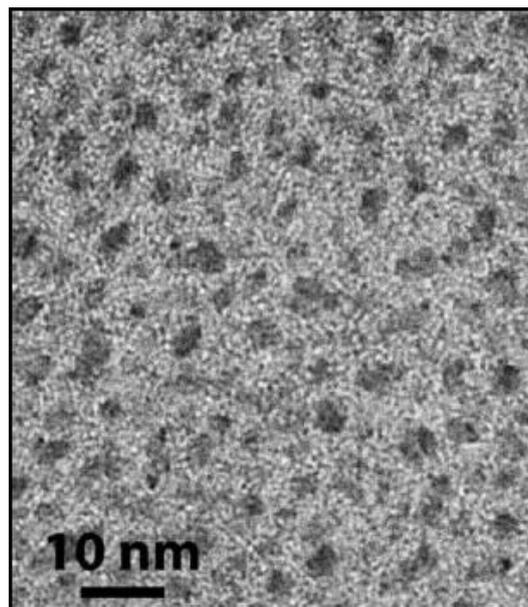


Figura 4.3. Imagen TEM donde se observa las nanopartículas de PbS sintetizado en el experimento.

#### 4.1.1. Fabricación de células solares de P3HT:PCBM dopado con nanopartículas de PbS con dos recubrimientos. Influencia de la cantidad de nanopartículas

Se fabricaron diferentes células solares, con su capa activa compuesta por P3HT:PCBM (relación [1:1] en peso) y dopadas con diferentes cantidades de nanopartículas de PbS, tabla 4.1. en una concentración de 10 mg/ml en clorobenceno, más el porcentaje en peso de las nanopartículas de PbS que le corresponda según se indica en la tabla 4.1. También se fabricó una célula sin nanopartículas para emplearla como referencia.

MUESTRA		PbS %	P3HT:PCBM mg	PbS mg
P3HT:PCBM	CELL_REF	0,00 %	12 mg	----
P3HT:PCBM+PbS(6.25%)	CELL_6.25	6,25 %	12 mg	0,800 mg
P3HT:PCBM+PbS(12.50%)	CELL_12.5	12,50 %	12 mg	1,714 mg
P3HT:PCBM+PbS(18.75%)	CELL_18.75	18,75 %	12 mg	2,769 mg
P3HT:PCBM+PbS(25.00%)	CELL_25	25,00 %	12 mg	4,000 mg
P3HT:PCBM+PbS(31.25%)	CELL_31.25	31,25 %	12 mg	5,455 mg
P3HT:PCBM+PbS(37.50%)	CELL_37.5	37,5 %	12 mg	7,200 mg
P3HT:PCBM+PbS(43.75%)	CELL_43.75	43,75 %	12 mg	9,333 mg
P3HT:PCBM+PbS(50.00%)	CELL_50	50,00 %	12 mg	12,000 mg
P3HT:PCBM+PbS(56.25%)	CELL_56.25	56,25 %	12 mg	15,429 mg
P3HT:PCBM+PbS(62.50%)	CELL_62.5	62,50 %	12 mg	20,000 mg
P3HT:PCBM+PbS(68.75%)	CELL_68.75	68,75 %	12 mg	26,400 mg
P3HT:PCBM+PbS(75.00%)	CELL_75	75,00 %	12 mg	36,000 mg

Tabla 4.1. Relación de las proporciones de las capas activas de las células solares fabricadas durante el experimento.

Los dispositivos fabricados tenían una estructura compuesta por ITO / PEDOT:PSS / Capa activa / Al. Con un área de 4 cm<sup>2</sup>. La capa de PEDOT:PSS se empleó para facilitar el transporte de huecos y se depositó a 6000 rpm sobre la capa de ITO y posterior secado a 100 °C durante una hora. La capa activa se depositó a 500 rpm y se secó durante una hora a 80 °C.

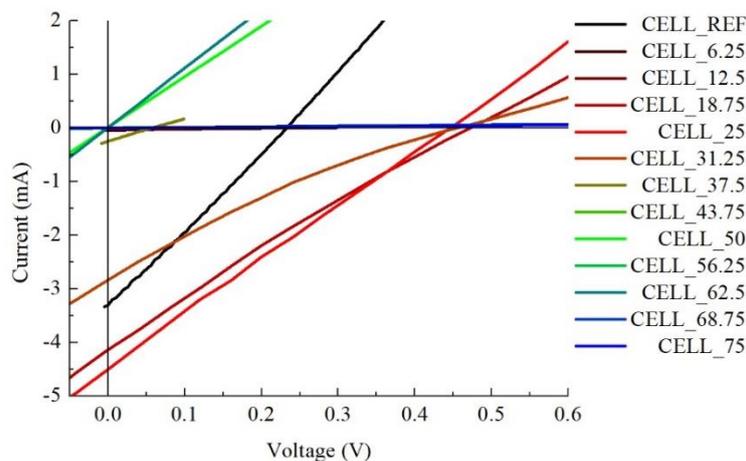
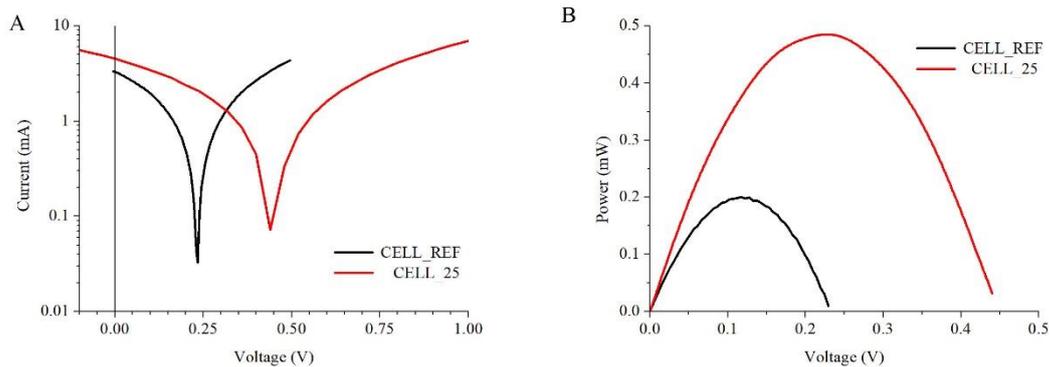


Figura 4.4. Curvas I-V de las distintas celdas solares con su capa activa conformada por P3HT:PCBM y nanopartículas de PbS.

En la figura 4.4., se observa que la inclusión de nanopartículas no favorece siempre la fotogeneración en los dispositivos fabricados. Concretamente, se desprende de la gráfica, que la inclusión no es positiva para cantidades mayores del 25% en peso de nanopartículas respecto a la cantidad de mezcla de P3HT:PCBM. Puede ser debido a que el aumento de nanopartículas de PbS presente en las muestras hace que el grosor de la capa activa se incremente. Este hecho hace que la distancia que deben recorrer los pares electrón-hueco sea mayor, impidiendo la correcta difusión de portadores para la generación eléctrica.



**Figura 4.5.** Caracterización eléctrica de las células solares (a) y la potencia de las mismas (b). En negro se dibuja la célula de referencia y en rojo la célula dopada con nanopartículas de PbS al 25% en peso.

La célula que mejor comportamiento eléctrico presenta por la inclusión de nanopartículas de PbS, fue la célula CELL\_25. Esta célula solar fue fabricada con la capa activa compuesta por P3HT:PCBM al 1:1 en peso y dopada con PbS, 25% en peso. Se calculó de ambas células representadas en la figura 4.5, la intensidad de cortocircuito, la tensión de circuito abierto, el punto de máxima potencia y la eficiencia. Se observa en la tabla 4.2., que todas las variables sufren un incremento debido al PbS, menos el factor de llenado, pues se resiente debido a la inclusión de nanopartículas.

MUESTRA	I <sub>sc</sub> (mA)	V <sub>oc</sub> (V)	P <sub>MPP</sub> (mW)	FF (%)	η (%)
CELL_REF	3,30 mA	0,23 V	0,20 mW	26,32 %	0,05 %
CELL_25	4,50 mA	0,48 V	0,49 mW	22,70 %	0,12 %
MEJORA (%)	36,36 %	108,70 %	145,00 %	-13,75 %	140,00 %

**Tabla 4.2.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de PbS al 25% en peso.

La célula de referencia presenta una intensidad de cortocircuito de 3,30 mA y la tensión de circuito abierto de 0,23 V. La inclusión de nanopartículas de PbS en un 25% en peso, incrementa estos valores un 36,36% en la I<sub>sc</sub> y un 108,70% en la V<sub>oc</sub> [125]. Pero el mayor crecimiento de los parámetros eléctricos son el punto de máxima potencia y en la eficiencia de la célula, tabla 4.2. La inclusión de nanopartículas de PbS produce en las células de capa activa de P3HT:PCBM un crecimiento en la eficiencia de 140%. Además de mejorar considerablemente la potencia generada, tal y como se puede ver en la figura 4.5.b. Como se ha comentado, el factor de llenado disminuye por la inclusión de PbS, pero es cierto que de los parámetros eléctricos que caracterizan las células, el factor de

llenado tiene menos peso, que la intensidad de cortocircuito, la tensión de circuito abierto o de la eficiencia.

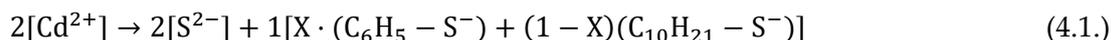
Las características eléctricas de estas células son bajas respecto a reportes de publicaciones de bibliografía. Al-Ibrahim *et al.* indican que sus células con esta estructura tienen una eficiencia de 1,54% [128] pero a diferencia de la fabricadas en esta tesis, estas células tenían un tamaño mucho menor. O eficiencias mayores de 2,5 %, reportadas por Vanlaeke *et al.* (2,7%), con un tratamiento de recocido diferente al empleado en nuestra fabricación [129] y por Padinger *et al.* (2,5%) [130], también con diferente tratamiento térmico. Pero no es obstáculo para indicar que la inclusión de nanopartículas de PbS mejora su comportamiento eléctrico [125]. Donde el recubrimiento de tiofenol ayuda a la difusión de portadores y la presencia de 1-decanotiol asiste a una correcta solubilidad de las nanopartículas.

Los resultados obtenidos en este apartado, fueron publicados el año 2016, en la revista Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid communications, bajo el título, Improved P3HT:PCBM photovoltaic cells with two-fold stabilized PbS nanoparticles [125].

## 4.2. NANOPARTÍCULAS DE CdS CON DOBLE RECUBRIMIENTO POR LA RUTA DE HERRON

Observando los resultados positivos de las nanopartículas de PbS sintetizadas se intentó repetir el resultado con nanopartículas de CdS. Por tanto, se adaptó la ruta de síntesis especificada en el apartado anterior al sulfuro de cadmio. También se optó por modificar el porcentaje de cada recubrimiento que está presente en las nanopartículas, para comprobar su influencia en las propiedades eléctricas y ópticas de los nanocristales.

Siguiendo con el método de Herron, la relación entre el azufre aportado por el sulfuro de sodio y el azufre aportado por los recubrimientos, se seleccionó 1:2, es decir por cada mol de azufre aportado por Na<sub>2</sub>S se añadió 2 moles del total de recubrimientos. Conocida la concentración de recubrimiento para la síntesis de cada nanopartícula, se utiliza una relación porcentual para indicar el volumen de cada recubrimiento presentes en la ruta de síntesis. Gracias a esta relación y por la estequiometría de la reacción, ecuación 4.1., se sintetizaron siete muestras distintas de nanopartículas de CdS con diferentes proporciones de cada recubrimiento, como indica la tabla 4.3.

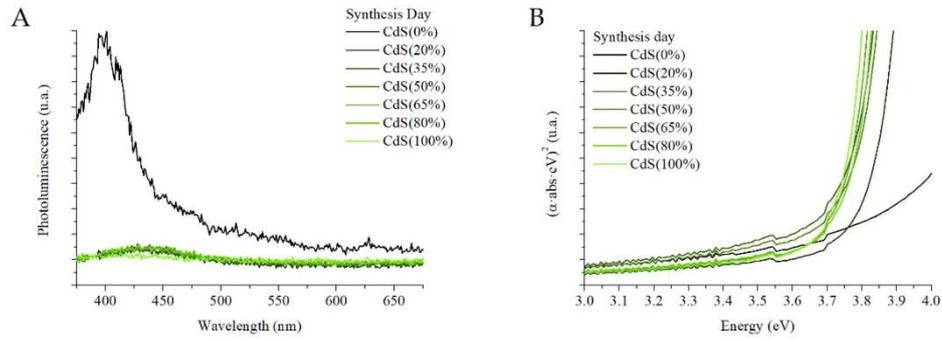


A partir de este momento, para agilizar el texto, las nanopartículas con ambos recubrimientos, se nombrarán sólo por el porcentaje de tiofenol presente en las nanopartículas. Por ejemplo, los nanocristales de CdS con un 20% de tiofenol y un 80% de 1-decanotiol, se nombrarán como CdS(20%).

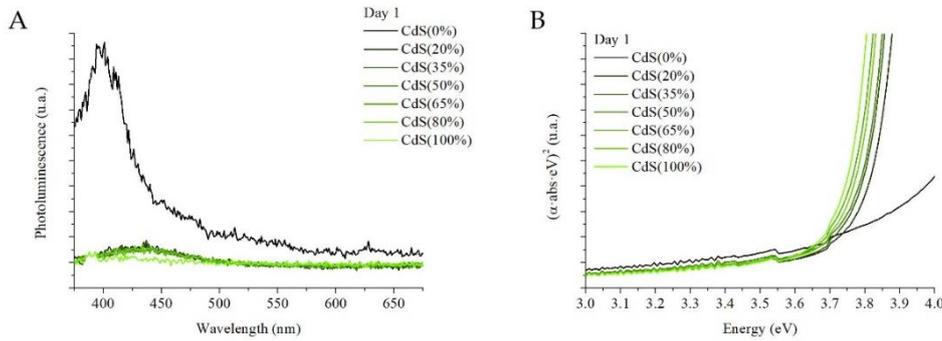
MUESTRA	Cd(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> %	Cd(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> S) <sub>2</sub> %	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -SH ml	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SH ml
CdS (0%)	0 %	100 %	0,2113 ml	-----
CdS (20%)	20 %	80 %	0,1690 ml	0,0200 ml
CdS (35%)	35 %	65 %	0,1374 ml	0,0360 ml
CdS (50%)	50 %	50 %	0,1057 ml	0,0513 ml
CdS (65%)	65 %	35 %	0,0740 ml	0,0667 ml
CdS (80%)	80 %	20 %	0,0423 ml	0,0822 ml
CdS (100%)	100 %	0 %	-----	0,1027 ml

**Tabla 4.3.** Relación de las proporciones utilizadas y volúmenes de recubrimiento para la síntesis de nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol mediante el método de Herron.

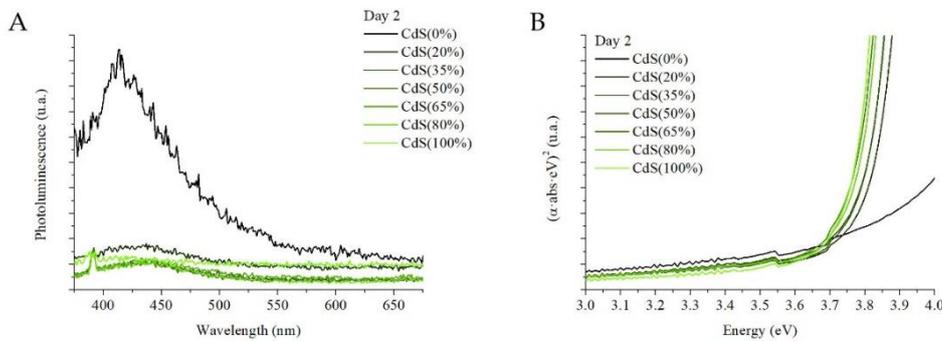
Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas por medio de la absorción óptica y la fotoluminiscencia con una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ . Las mediciones se realizaron el mismo día de síntesis y los posteriores 4 días para observar la evolución temporal de las nanopartículas.



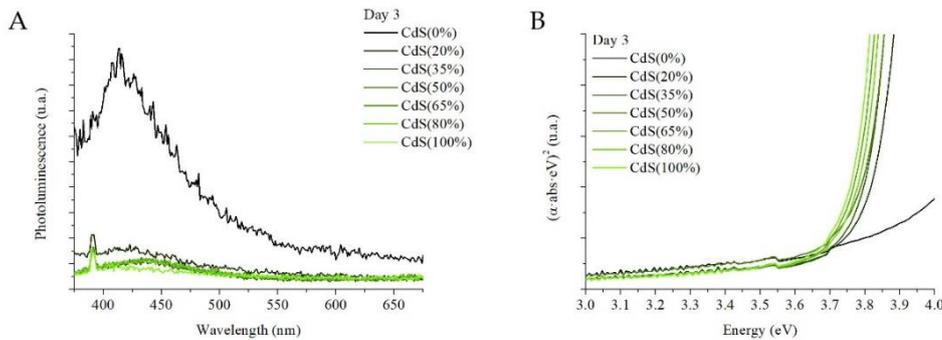
**Figura 4.6.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas del día de síntesis.



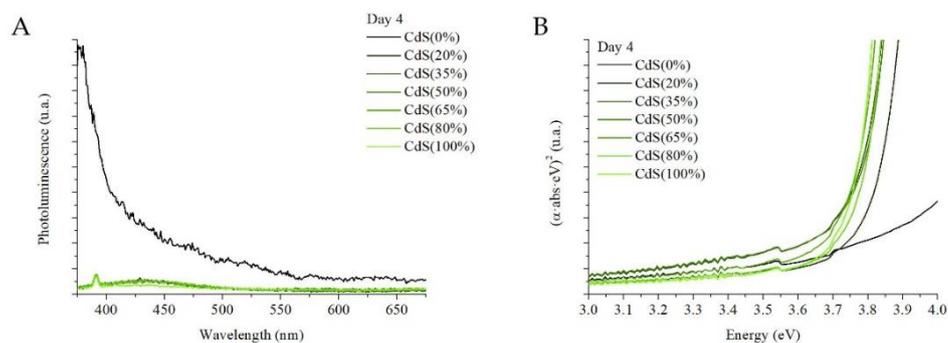
**Figura 4.7.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas el día 1 después de la síntesis.



**Figura 4.8.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas el día 2 después de la síntesis.



**Figura 4.9.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas el día 3 después de la síntesis.



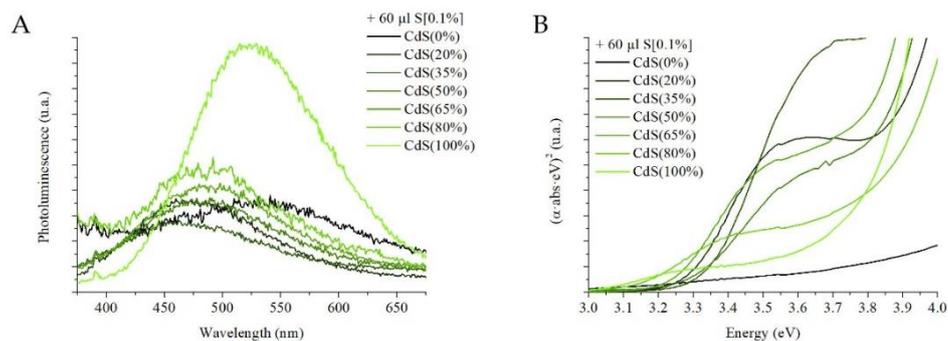
**Figura 4.10.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron realizadas el día 4 después de la síntesis.

Las figuras 4.6 – 4.10, presentan la fotoluminiscencia y la absorción óptica de las nanopartículas en cuestión. En ellas, en la parte indicada con la letra a, se representa la fotoluminiscencia. En ninguna de las imágenes se observa la activación de la fotoluminiscencia, las muestras presentan un pico a longitudes de onda bajas correspondiente al disolvente utilizado para la redispersión de las muestras. Durante todos los días que se realizaron las mediciones, la muestra CdS(0%), presentó una mayor fotoluminiscencia que el resto de muestras, pero no es significativa ya que, se observaron todas las muestras a través de una luz ultravioleta de 365 nm, y ninguna presentó la activación de la fotoluminiscencia. Respecto a la absorción óptica, (figuras 4.6.b – 4.10. b), en ningún momento se observa el pico excitónico que deberían exhibir nanopartículas de CdS.

Examinando los datos obtenidos en las mediciones comentadas, no se puede afirmar que con la ampliación realizada del método de Herron, se hayan sintetizado nanopartículas de CdS con los dos recubrimientos, pues no presentan fotoluminiscencia ni la absorción típica del CdS. De la misma manera, tampoco se puede afirmar que se sintetizaron nanopartículas con un único recubrimiento porque, de haber ocurrido, presentarían activación de fotoluminiscencia y pico excitónico en la absorción óptica.

Debido a esto último, se examinaron las posibles causas para la síntesis defectuosa de las nanopartículas. El primer potencial de ionización (energía mínima necesaria para separar un electrón de un átomo) del átomo de plomo es menor que la del cadmio 7,46 eV frente a 9,03 eV. Al ser menor la del plomo, se requiere menos energía para establecer enlaces, luego su afinidad con el azufre es mayor que la del cadmio. Además, la sal de sulfuro de sodio es hidrófilo, es capaz de absorber la humedad del ambiente con mucha facilidad. Esta característica convierte el control de la cantidad de azufre que se añade en la ruta de síntesis, un problema de difícil solución.

Como solución se plantearon diversas alternativas. La primera fue aumentar el aporte de azufre. Se añadieron a las muestras 60  $\mu$ l de azufre disuelto en tolueno al 0,1% en peso y se volvieron a realizar las mediciones de fotoluminiscencia y absorción óptica.



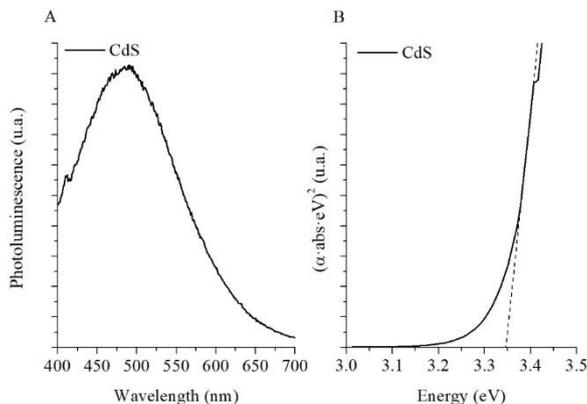
**Figura 4.11.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron más a la adición de 60 µl de azufre en tolueno al 0.1% en peso.

La adición de azufre activa la fotoluminiscencia como se indica en la figura 4.11.a. y en la figura 4.11.b, se observa también que el frente de absorción está presente en valores adecuados para nanopartículas de CdS. El aporte de azufre en tolueno confirma la suposición de falta de azufre en la ruta de síntesis.

#### 4.2.1. Estudio del aporte de azufre mediante Na<sub>2</sub>S en nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de Herron

Debido al problema con la aportación de azufre, se decidió dar un paso atrás en la síntesis de nanopartículas con doble recubrimiento. El primer intento fue evaporar el exceso de agua que recoge la sal. El inconveniente es que el sulfuro de sodio noahidratado, presenta un punto de fusión muy bajo, a 50 °C, haciendo muy difícil la evaporación del exceso de agua de la sal. Como segunda idea, se realizó el siguiente experimento. Su objetivo fue comprobar si un exceso de Na<sub>2</sub>S durante la síntesis favorece la síntesis de nanopartículas. Para ello, se sintetizaron nanopartículas de CdS recubiertas de tiofenol con la cantidad de Na<sub>2</sub>S estequiométricamente correcta y en exceso.

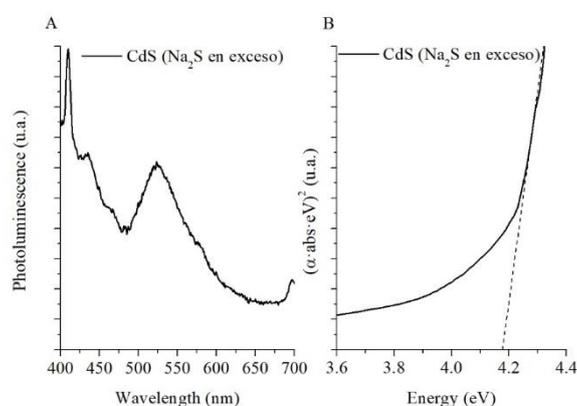
Sintetizadas las nanopartículas, se realizaron las medidas de absorción y fotoluminiscencia para comprobar las propiedades de las mismas. En la figura 4.12. se presentan las nanopartículas con la cantidad estequiométricamente correcta de Na<sub>2</sub>S y en la figura 4.13. se muestran las nanopartículas con Na<sub>2</sub>S en exceso.



**Figura 4.12.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron con la cantidad de Na<sub>2</sub>S estequiométricamente correcta.

En la figura 4.12.a, las nanopartículas presentan un pico ancho de fotoluminiscencia alrededor de 500 nm. También presentan las nanopartículas un borde de absorción de 3,35 eV (figura 4.12.b). Ambos datos justifican la correcta síntesis de las nanopartículas. Pero contrastan con los datos obtenidos en el experimento anterior, concretamente con las nanopartículas llamadas CdS(100%). Las condiciones de síntesis de estas nanopartículas son las mismas que las efectuadas en el experimento anterior para las nanopartículas de CdS(100%).

En el experimento anterior, bajo estas condiciones las nanopartículas no muestran actividad lumínica ni borde de absorción. En cambio, en el actual estudio, si muestran las características propias del CdS, demostrando que, debido a la afinidad por el agua de la sal, no se puede controlar la cantidad de azufre que se está incluyendo en la síntesis, dando diversos resultados.



**Figura 4.13.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron con exceso de Na<sub>2</sub>S.

El exceso de Na<sub>2</sub>S, no soluciona el problema con el azufre. En la fotoluminiscencia de la figura 4.13.a, las nanopartículas exhiben un pico alrededor de 525 nm, pero también presenta un pico a longitudes de onda bajas, que es debido al disolvente utilizado. Por tanto, la intensidad lumínica de la nanopartícula es de menor intensidad que el disolvente.

Se aplicó tres veces la ruta de Herron para intentar sintetizar nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol. Solo en un caso, se pudo afirmar que se sintetizaron correctamente. En dos ocasiones se siguieron los mismos criterios para sintetizarlas, dando resultados distintos. Y, por último, aplicando el método de Herron con exceso de azufre, se sintetizaron las nanopartículas. Como resultado, en esta ocasión tampoco se activa la fotoluminiscencia, no pudiendo asegurar la correcta síntesis de las nanopartículas.

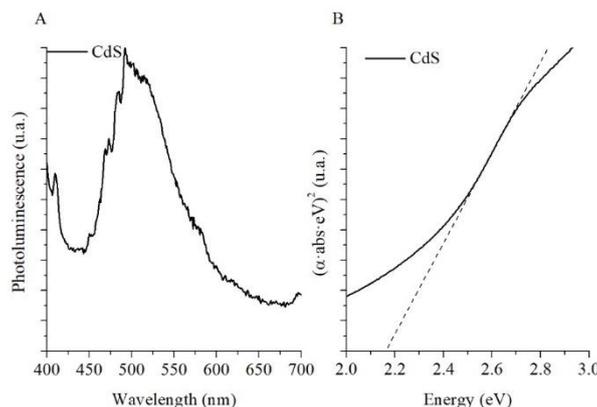
Como conclusión, la sal de sulfuro de sodio no es un material adecuado para la síntesis de nanopartículas de CdS en un ambiente no controlado de humedad y temperatura, debido a que la sal absorbe la humedad del ambiente. Cuando se pesa el sulfuro de sodio, no solo está presente la sal sino la humedad absorbida por ella,

haciendo imposible controlar de manera fehaciente la cantidad de azufre presente en la ruta de síntesis.

#### 4.2.2. Estudio del aporte directo de azufre en nanopartículas de CdS sintetizadas por el método de Herron

Para solucionar el problema del control de azufre en el método de Herron, se modificó el aporte del mismo. En esta ocasión, el aporte de azufre se efectuó mediante azufre en polvo disuelto en tolueno, en vez de la sal  $\text{Na}_2\text{S}$ . Se seleccionó este modo debido a que el azufre en polvo no tiene la tendencia de absorber agua como el sulfuro de sodio y debido a su alta pureza. Para ello, se preparó una disolución al 1% en peso de azufre en tolueno. Una vez sintetizadas las nanopartículas, como en los casos anteriores, se realizaron las mediciones de fotoluminiscencia y absorción óptica. Como longitud de onda de excitación se seleccionó  $\lambda_{\text{EXC}} = 365 \text{ nm}$ .

La figura 4.14 presenta fotoluminiscencia alrededor de 525 nm, valor posible del CdS, pero el borde de absorción tiene un valor inferior de la energía del gap del CdS masivo [131]. Este valor de energía de gap hace que no se pueda asegurar la presencia de las nanopartículas de CdS buscadas.



**Figura 4.14.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por el método de Herron donde el aporte de azufre se realizó mediante azufre disuelto en tolueno al 1% en peso.

Debido a todos los problemas encontrados para la síntesis de nanopartículas de CdS con doble recubrimiento utilizando la ruta de Herron se decidió descartar este método y acometer la síntesis de nanopartículas con doble recubrimiento perfeccionando el método de descomposición de tiolatos como veremos en los capítulos siguientes.

### CONCLUSIONES

- Se ha conseguido sintetizar nanopartículas de PbS con doble recubrimiento con el método de Herron.
- La inclusión en células solares con capa activa P3HT:PCBM de las nanopartículas de PbS sintetizadas al 25% en peso mejoró la eficiencia de las células no dopadas.
- No se ha conseguido asegurar una correcta síntesis de nanopartículas de CdS con doble recubrimiento mediante la adaptación del método de Herron.

- La ruta de síntesis de Herron es más efectiva para sintetizar PbS que CdS debido a su diferencia en el primer potencial de ionización.
- La sal Na<sub>2</sub>S presenta afinidad hacia la humedad del ambiente, dificultando el control de la cantidad de azufre en la ruta de síntesis de Herron.
- Debido a las conclusiones anteriores se descarta el método de Herron para la síntesis de nanopartículas con doble recubrimiento.



## CAPÍTULO 5. APORTACIONES A LA ESTIMACIÓN DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS

A la hora de caracterizar las nanopartículas, es importante conocer con exactitud el tamaño de las mismas, debido a que las propiedades ópticas y eléctricas de las nanopartículas dependen de su tamaño. Para conocerlo, existen métodos directos, como el microscopio electrónico TEM, aunque estos métodos proporcionan una gran exactitud en la medida son caros y complejos. Como alternativa, existen varios métodos teóricos, que, basándose en el borde de absorción, permiten estimar de manera indirecta el tamaño de las nanopartículas.

Debido a la gran cantidad de nanopartículas sintetizadas durante el desarrollo de esta tesis se estudiaron cuatro modelos teóricos para el cálculo del diámetro de las nanopartículas. El método de Brus [50], el modelo de bandas hiperbólicas [118], la fórmula de Henglein [119] y la ecuación empírica sugerida por Yu [132]. El estudio presentado en este capítulo se llevó a cabo para comprobar cuál de los métodos anteriores se adapta mejor y presenta mayor exactitud para las nanopartículas sintetizadas.

Estos métodos basan una parte de sus cálculos en las masas efectivas del electrón y del hueco. Teniendo en cuenta que las nanopartículas se comportan como semiconductores y la dinámica semi-clásica, define como masa efectiva del electrón,  $m_e^*$ , y masa efectiva del hueco,  $m_h^*$ , como indican las ecuaciones siguientes:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial E_C}{\partial k^2} \quad (5.1.)$$

$$\frac{1}{m_h^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial E_V}{\partial k^2} \quad (5.2.)$$

De las ecuaciones 5.1 y 5.2 se desprende que las masas efectivas dependen de la estructura de las bandas de conducción y de valencia de las nanopartículas, respectivamente. Debido a esto, cualquier pequeña modificación en la energía del gap puede originar errores en el cálculo de las masas efectivas. Esta hipótesis puede justificar los distintos valores de ellas presentes en bibliografía [131, 133-134]. Además, Henglein comenta la dificultad de conocer los valores de las masas efectivas porque su conocimiento exacto solo es posible para estados electrónicos próximos al gap [40], por tanto, también se estudió como afectan pequeños cambios en los valores de las masas efectivas al cálculo del tamaño de las nanopartículas.

Como se ha comentado anteriormente, estos modelos teóricos también basan sus cálculos en el borde de absorción. Pero su obtención puede generar inconvenientes. El borde de absorción se obtiene de las curvas de absorción óptica. Cuando el pico excitónico originado por la absorción de las nanopartículas es claro, no hay demasiadas dudas, pero el problema aparece cuando no está bien definido. Para solventar el

problema, la relación de Tauc [122] nos ayuda a encontrar la energía del gap. La relación de Tauc se expresa como:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_G)^n \quad (5.3.)$$

donde  $E_G$  es la energía del gap y  $n$  depende de la naturaleza de la transición electrónica inter-banda. Siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción, obtenido multiplicando la absorción por 2,303 y  $A$  una constante independiente de la energía. Con esta relación, Tauc propone una extrapolación para localizar el borde de absorción en semiconductores. Para ello, se transforma la longitud de onda en energía y luego se representa  $(\alpha h\nu)^n$  frente a  $h\nu$ . Para definir la variable  $n$  correctamente, se debe conocer la naturaleza de la transición en el semiconductor de estudio. Pudiendo tener los siguientes valores: para transiciones directas permitidas,  $n = 1/2$ , para transiciones directas prohibidas,  $n = 3/2$ , para transiciones indirectas permitidas,  $n = 2$  y para transiciones indirectas prohibidas,  $n = 3$ . Luego se estudió los posibles problemas originados por no conocer correctamente las nanopartículas.

Para este estudio se utilizaron nanopartículas de CdS recubiertas de tiofenol, sintetizadas por el método de descomposición de tioatos, en las que se trataba de analizar la influencia de la cantidad de azufre en tolueno utilizada en tolueno.

## 5.1. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL AZUFRE EN LA SÍNTESIS DE CdS POR DESCOMPOSICIÓN DE TIOLATOS

Las nanopartículas de CdS fueron preparadas a temperatura ambiente por descomposición de tiolatos. Para ello se sintetizaron dos disoluciones, a primera consistió en 0,1 M de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en agua destilada y metanol (proporción 1:1) y la segunda 0,2 M,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH}$  en metanol. Ambas disoluciones bien homogeneizadas se mezclaron, sintetizando el tiolato de cadmio, ecuación 5.4.



Para proporcionar el azufre necesario se disolvió azufre en polvo en tolueno con una concentración al 1%, desde ahora  $V[\text{S}(1\%)]$ .

Se prepararon tres nanopartículas distintas con diferentes cantidades de azufre para comprobar el efecto en sus propiedades. Se disolvió el tiolato de cadmio en tres viales distintos en DMSO, añadiendo el volumen de azufre cuando el tiolato estuvo bien disuelto. Las cantidades utilizadas quedan expuestas en la tabla 5.1. Las nanopartículas fueron sintetizadas variando la siguiente relación  $V[\text{S}(1\%)] / m[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2]$ . Para este experimento se eligieron nanopartículas sintetizadas manteniendo relaciones de 2,5, 5,0 y 7,5 ml/g. Estas nanopartículas se referenciaron de la siguiente manera CdS(2.5), CdS(5.0) y CdS(7.5), respectivamente.

	M[Cd(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> ]	V[DMSO]	V[S(1%)]
<b>CdS(2.5)</b>	0,80 gr	20 ml	2 ml
<b>CdS (5.0)</b>	0,80 gr	20 ml	4 ml
<b>CdS (7.5)</b>	0,80 gr	20 ml	6 ml

Tabla 5.1. Relación de cantidades usadas en la síntesis de las nanopartículas de CdS.

Sintetizadas las nanopartículas se realizaron las medidas de absorción óptica y fotoluminiscencia, los resultados se pueden observar en la figura 5.1.

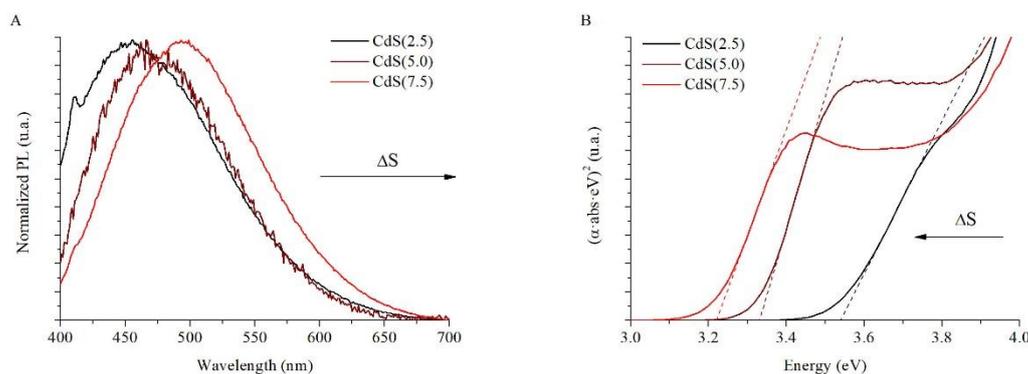


Figura 5.1. Fotoluminiscencia normalizada (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS con recubrimientos de tiofenol sintetizadas por el método de descomposición de tiolatos con diferentes volúmenes de azufre en tolueno, 2,5, 5,0 y 7,5 mililitro por gramo de tiolato de cadmio utilizado para la síntesis de cada nanopartícula.

Todas las curvas de fotoluminiscencia de las nanopartículas de CdS presentan un pico dominante a longitudes de onda alrededor de 450 – 500 nm. Además, la curva del

CdS (2.5) muestra un pico estrecho en más bajas longitudes de onda, 413 nm. Este pico corresponde al disolvente presente en las muestras, DMSO. Como indica la tabla 5.2. el pico de máxima emisión de fotoluminiscencia de las nanopartículas presenta un desplazamiento al rojo conforme aumenta la cantidad de azufre disuelto en tolueno en el proceso de síntesis. Los máximos de emisión fueron para CdS(2.5) de 456 nm, para CdS(5.0) de 480 nm y para CdS(7.5) de 495 nm.

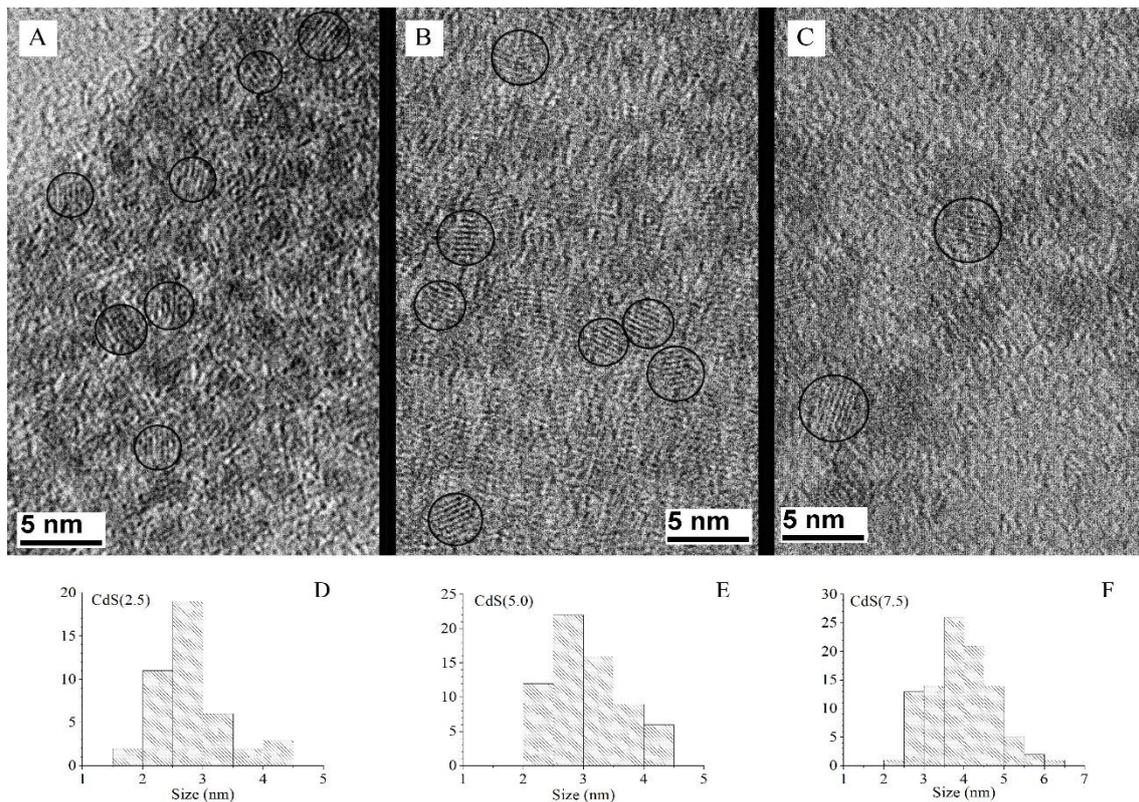
	Borde de Absorción		Pico PL
<b>CdS(2.5)</b>	3,54 eV	350 nm	456 nm
<b>CdS (5.0)</b>	3,33 eV	372 nm	480 nm
<b>CdS (7.5)</b>	3,21 eV	386 nm	495 nm

**Tabla 5.2.** Energía del gap y fotoluminiscencia de los picos de las nanopartículas de CdS sintetizadas de 2,5, 5,0 y 7,5 mililitros de azufre en tolueno por cada gramo de tiolato de cadmio.

La absorción óptica de las nanopartículas está representada en la figura 5.1.b. En la figura se observa que el borde de absorción se mueve hacia longitudes de onda mayores, es decir, valores energéticos más bajos con el aumento del azufre en las nanopartículas. Por tanto, el incremento de azufre en las muestras produce un desplazamiento al rojo de la fotoluminiscencia y disminuye la energía del gap del borde de absorción. Estos desplazamientos son un claro indicativo del crecimiento de las nanopartículas gracias a la adicción del azufre.

Para confirmar el incremento del tamaño de las nanopartículas debido a la adición del azufre, se obtuvieron imágenes TEM de los nanocristales sintetizados y se observó que no presentan un tamaño homogéneo.

Esta diferencia de tamaños se ve reflejada también en el ancho de los picos de fotoluminiscencia. Debido a esta dispersión, distintas nanopartículas fueron localizadas y medidas para la estimación de tamaños. Un total de 43 nanopartículas se midieron para CdS(2.5), 65 mediciones para CdS(5.0) y 99 nanopartículas para CdS(7.5). Medidas las nanopartículas, se realizaron los histogramas correspondientes y como resultado se obtuvieron los tamaños siguientes; el tamaño medio para las nanopartículas de CdS(2.5) es  $2,77 \pm 0,09$  nm, para CdS(5.0), su tamaño medio es de  $3,07 \pm 0,07$  nm y para CdS(7.5) es de  $3,98 \pm 0,09$  nm.



**Figura 5.2.** Imágenes TEM de las nanopartículas de CdS sintetizadas. En (a) se detallan las nanopartículas sintetizadas con 2,5 mililitros por gramo de tiolato de cadmio, en (b) y (c) las nanopartículas sintetizadas con 5,0 y 7,5 mililitros por gramo de tiolato de cadmio, respectivamente. Histogramas de las nanopartículas sintetizadas con 2,5 (d), 5,0 (e) y 7,5 (f) mililitros por gramo de tiolato de cadmio.

Dados los datos recogidos en las imágenes TEM y los histogramas, se comprueba que el tamaño aumenta con la adicción de azufre. Por tanto, el borde de absorción tiene valores energéticos menores.

Los resultados obtenidos en este apartado, fueron publicados el año 2019, en el congreso 6<sup>th</sup> International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, organizado en Sitges, España. Con el póster titulado Size control of semiconductor nanoparticles by the addition of sulphur for integration into light-emitting diodes [135].

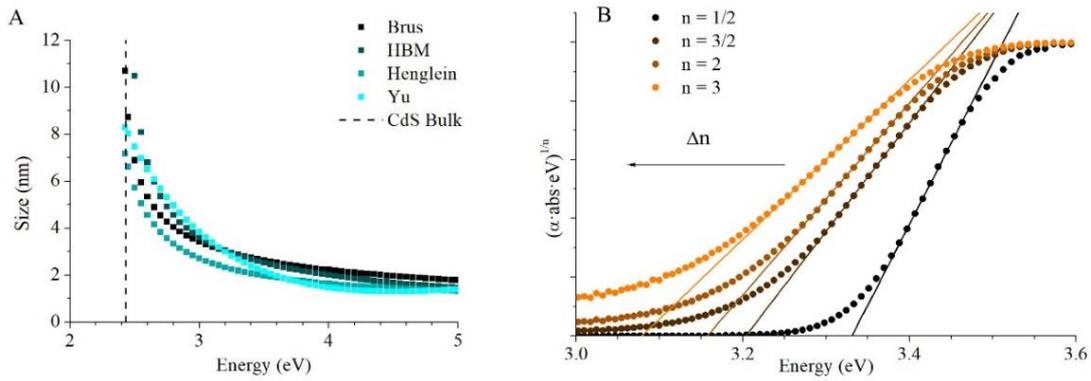
## 5.2. MÉTODOS ANALIZADOS PARA ESTIMAR EL TAMAÑO DE LAS NANOPARTÍCULAS

### 5.2.1. Estudio de la relación de Tauc

Para poder estudiar los distintos modelos teóricos para el cálculo del tamaño de las nanopartículas y los posibles inconvenientes que se originan debido a una mala adquisición de datos, se ha hallado que, el factor más crítico, es la obtención del borde de absorción, pues gracias a él, se conoce la energía del gap, ya sea en sus valores en energía como en longitud de onda. Como se ha comentado en la introducción de este apartado, en ocasiones, conocer el borde de absorción no se puede hacer de manera directa y es necesaria la relación de Tauc, ecuación 5.3. En su aplicación, es importante definir correctamente la variable  $n$  de la relación, luego es necesario conocer fehacientemente la naturaleza de transición de las nanopartículas semiconductoras. Se observa a continuación, los inconvenientes que se pueden originar por un conocimiento erróneo de la naturaleza de las nanopartículas.

Para el estudio de los métodos teóricos para la estimación del diámetro de los nanocristales, se emplearon las nanopartículas sintetizadas en el apartado 5.1. de este capítulo, donde los valores del borde de absorción de las nanopartículas son recogidos en la tabla 5.2.

Para indicar la importancia de conocer correctamente el valor de la energía del gap en el cálculo del tamaño de las nanopartículas, se realizó la simulación de los cuatro modelos teóricos estudiados en las siguientes secciones tomando todos los valores posibles de energía para las nanopartículas de CdS. En esta simulación, figura 5.3.a, en altos valores energéticos del borde de absorción, las diferencias entre los diámetros calculadas de las nanopartículas por los diferentes modelos no son significantes. Por ejemplo, para 4,5 eV, el tamaño de las nanopartículas según la ecuación de Brus es 1,97 nm, para HBM es 1,68 nm, para la ecuación sugerida de Henglein es 1,45 nm y la formulad es Yu 1,30 nm. Cuando la energía del gap se aproxima a la energía del bulk, las diferencias entre los tamaños calculados por los modelos se vuelven más críticas. Por ejemplo, para 2,50 eV, las soluciones de los modelos teóricos son 6,89, 10,49, 7,48 y 5,72 nm, respectivamente. Alcanzando la diferencia, entre los valores extremos, valores de 4,77 nm.



**Figura 5.3.** Simulaciones distintas (a) de los modelos teóricos con distintos valores de energía de gap para las nanopartículas de CdS. Distintas representaciones de la relación Tauc con los distintos valores posibles de la variable n que depende de la naturaleza electrónica de la transición de inter-banda de las nanopartículas (b).

En la figura 5.3.b, para el estudio de la relación de Tauc, se seleccionaron los datos de absorción óptica de las nanopartículas de CdS sintetizadas con 5,0 ml por gramo de tiolato de cadmio, CdS(5.0). En estas, se observa que para valores de  $n = 1/2$ , la energía del gap se encuentra en 3,33 eV y para  $n = 3$ , la energía del gap desciende hasta valores de 3,08 eV. Un conocimiento incorrecto de la naturaleza de las nanopartículas origina distintos valores energéticos del borde de absorción. La diferencia energética entre los valores extremos n es de 0,25 eV. Esta diferencia, al aplicar la relación de Tauc, origina errores a la hora de conocer el tamaño. Aunque puede considerarse despreciable, para algunas aplicaciones puede ser un cambio sensible en las nanopartículas.

### 5.2.2. Estimación del tamaño de las nanopartículas según la ecuación de Brus

Brus estudió en su investigación en la dependencia entre el tamaño de las nanopartículas y la estructura electrónica del núcleo. [50]. En su investigación, Brus comentó que los niveles energéticos son discretos en las nanopartículas debido al confinamiento cuántico de los electrones de los nanocristales. Los efectos de este confinamiento cuántico determinan el radio de las nanopartículas [136]. Como resultado de su investigación Brus desarrolló la siguiente ecuación [50].

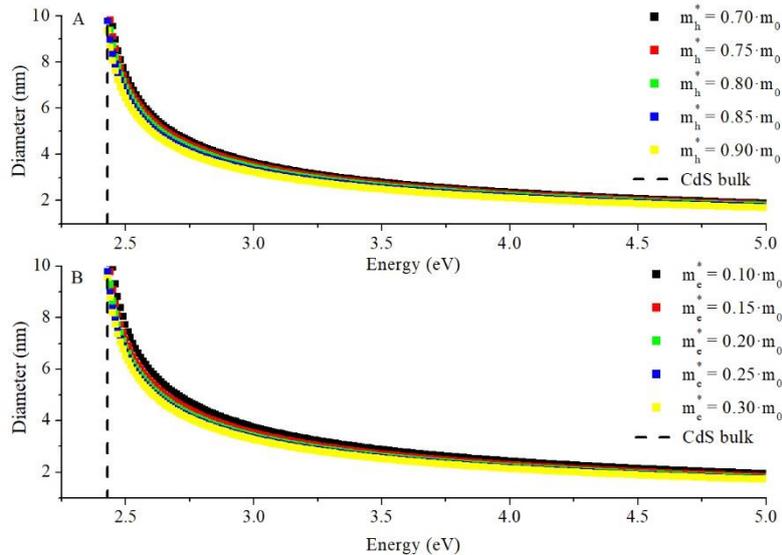
$$E_n = E_b + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} * \left( \frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \quad (5.5.)$$

donde  $E_n$  es el gap de la nanopartícula,  $E_b$  es el gap del material masivo,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y el hueco y  $\epsilon$  la constante dieléctrica del material. Como se ha comentado anteriormente, los valores de las masas efectivas del electrón y hueco son conocidas, pero en la literatura se pueden encontrar diferentes valores. Para el CdS estos valores son  $E_b = 2,42$  eV,  $\epsilon = 5,7$ ,  $m_e^* = 0,19 \cdot m_0$  y  $m_h^* = 0,80 \cdot m_0$  pues son los valores utilizados por Brus [137].

Los diámetros calculados por la ecuación de Brus [50] de las nanopartículas fueron 2,59 nm para las nanopartículas de CdS(2.5), de 2,83 nm para CdS(5.0) y 3,01 nm para CdS(7.5).

Comparando los valores de Brus con los obtenidos por las imágenes TEM, se observa que para nanopartículas más pequeñas la ecuación se ajusta mejor que para tamaños más grandes.

En la figura 5.4. se detallan los distintos tamaños que se pueden obtener por la modificación de las masas efectivas a la hora de resolver la ecuación de Brus para nanopartículas de CdS. En la figura 5.4.a se producen variaciones alrededor del valor teórico de  $m_h^* = 0,80 \cdot m_0$ , manteniendo el resto de valores constantes y en la figura 5.4.b se producen variaciones alrededor del valor teórico de  $m_e^*$ .



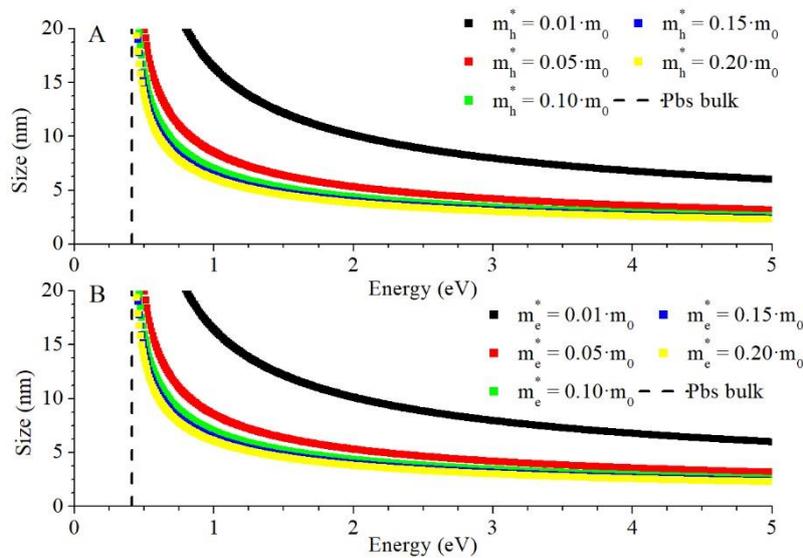
**Figura 5.4.** Simulación de  $m_h^*$  (a) de la ecuación de Brus para nanopartículas de CdS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_h^*$  oscila entre  $m_h^* = 0,70 \cdot m_0$  y  $m_h^* = 0,90 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 2,42$  eV,  $\epsilon = 5,7$  y  $m_e^* = 0,19 \cdot m_0$ . Simulación de  $m_e^*$  (b) de la ecuación de Brus para nanopartículas de CdS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_e^*$  oscila entre  $m_e^* = 0,10 \cdot m_0$  y  $m_e^* = 0,30 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 2,42$  eV,  $\epsilon = 5,7$  y  $m_h^* = 0,80 \cdot m_0$ .

Estudiando la ecuación de Brus con la simulación  $m_h^*$ , se observa que el incremento de esta variable produce decrecimiento en el tamaño. Aunque las variaciones en  $m_h^*$  no producen cambios significativos, por ejemplo, para  $E_n = 3,0$  eV, los diámetros oscilan entre 1,82 nm, para  $m_h^* = 0,70 \cdot m_0$ , hasta 1,62 nm, para  $m_h^* = 0,90 \cdot m_0$ . Aunque, cuando la energía del gap está próxima a la energía de bulk la diferencia entre los valores extremos de  $m_h^*$  alcanza el valor de 0,85 nm. Sin embargo, esta diferencia puede ser despreciable para algunas aplicaciones.

La simulación se realizó también para la variable  $m_e^*$ , como indica la figura 5.4.b. Como en el caso de la variable anterior, la simulación gira sobre valores próximas del valor teórico, en este caso,  $m_e^* = 0,19 \cdot m_0$ .  $m_e^*$  es ligeramente que la anterior variable. Por ejemplo, para  $E_n = 3,0$  eV, los tamaños varían entre 1,88 y 1,64 nm para  $m_e^* = 0,10 \cdot m_0$ , hasta 1,82 nm, para  $m_e^* = 0,30 \cdot m_0$ , donde la diferencia es mayor que en la simulación de  $m_h^*$  para los mismos valores energéticos. También en este caso, un aumento de la variable modifica el tamaño, aumentando. Y también como en caso anterior, esta diferencia aumenta en energías cercanas a la energía de CdS masivo. En ambos resultados se

destaca que pequeñas modificaciones de las masas efectivas, cuando la energía está cercana a la energía de bulk, son más determinantes.

La incertidumbre en las masas efectivas no solo puede ocurrir en las nanopartículas de CdS, pueden producirse también en otras nanopartículas semiconductoras con estructuras similares. Para comprobar los efectos en otras nanopartículas semiconductoras se realizó las mismas simulaciones para el sulfuro de plomo, PbS, y el sulfuro de zinc, ZnS. Se realizaron los mismos análisis para el PbS y ZnS que se realizaron para el CdS. Bajo las condiciones propias de cada nanopartícula. Para el PbS,  $E_G = 0,41$  eV,  $m_e^* = m_h^* = 0,085 \cdot m_0$  y  $\epsilon = 17,2$  [138] y para el ZnS,  $E_G = 3,70$  eV,  $m_e^* = 0,42 \cdot m_0$ ,  $m_h^* = 0,61 \cdot m_0$  y  $\epsilon = 8,76$  [133].

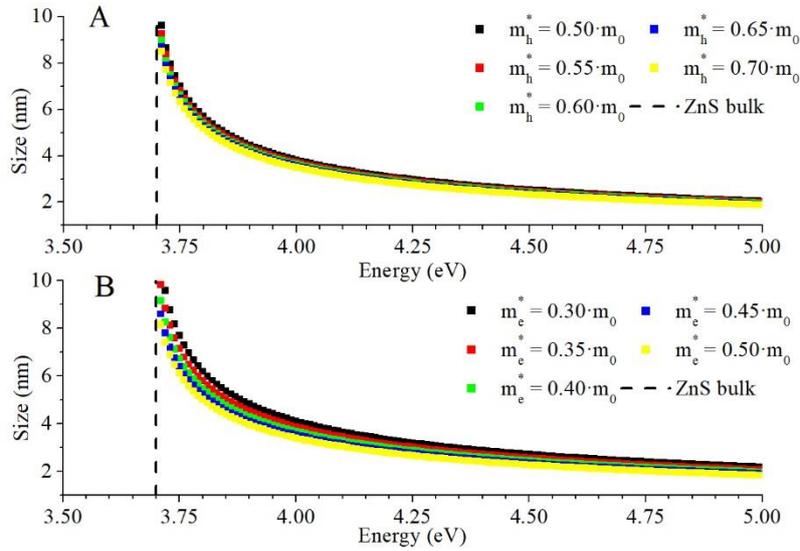


**Figura 5.5.** Simulación de  $m_h^*$  (a) de la ecuación de Brus para nanopartículas de PbS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de PbS masivos.  $m_h^*$  oscila entre  $m_h^* = 0,01 \cdot m_0$  y  $m_h^* = 0,10 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 0,41$  eV,  $\epsilon = 17,2$  y  $m_e^* = 0,085 \cdot m_0$ . Simulación de  $m_e^*$  (b) de la ecuación de Brus para nanopartículas de PbS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de PbS masivo.  $m_e^*$  oscila entre  $m_e^* = 0,01 \cdot m_0$  y  $m_e^* = 0,10 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 0,41$  eV,  $\epsilon = 17,2$  y  $m_h^* = 0,085 \cdot m_0$ .

Las simulaciones para el PbS (figura 5.5.) muestran que, para un valor constante de energía del gap, aumentando el valor de la variable  $m_e^*$  se reduce el tamaño de las nanopartículas. Además, se observa que para valores próximos al real ( $m_e^* = 0,085 \cdot m_0$ ) no es crítico como ocurría con el CdS. En la simulación obtenida modificando la variable  $m_h^*$ , se obtienen los mismos resultados que con la variable  $m_e^*$ , debido a que los valores de  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son idénticas para las nanopartículas de PbS.

Las nanopartículas de ZnS fueron también estudiadas de la misma manera que se realizó para las nanopartículas de CdS y PbS. Los resultados obtenidos son similares a los resultados obtenidos por el estudio del CdS y PbS. Si aumentamos los valores de la variable  $m_e^*$  el tamaño de las nanopartículas decrece, siendo la diferencia entre valores extremos de la variable  $m_e^*$  mayor cuando los valores energéticos más próximos a los valores de bulk. En el estudio de la variable  $m_h^*$ , los resultados fueron similares, pero

más críticos, debido a que, en este caso, las variaciones de  $m_h^*$  producen cambios en energías próximas a la energía de bulk del ZnS.



**Figura 5.6.** Simulación de  $m_h^*$  (a) de la ecuación de Brus para nanopartículas de ZnS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de ZnS masivo.  $m_h^*$  oscila entre  $m_h^* = 0,50 \cdot m_0$  y  $m_h^* = 0,70 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 3,70$  eV,  $\epsilon = 8,76$  y  $m_e^* = 0,42 \cdot m_0$ . Simulación de  $m_e^*$  (b) de la ecuación de Brus para nanopartículas de ZnS con diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de ZnS masivo.  $m_e^*$  oscila entre  $m_e^* = 0,30 \cdot m_0$  y  $m_e^* = 0,50 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.  $E_B = 3,70$  eV,  $\epsilon = 8,76$  y  $m_h^* = 0,61 \cdot m_0$ .

Para ambas nanopartículas, PbS y ZnS, los resultados fueron similares que los resultados obtenidos para las nanopartículas de CdS. Las modificaciones de las variables  $m_e^*$  y  $m_h^*$  producen errores en los cálculos del tamaño de las nanopartículas siendo errores significativos cuando la energía del gap está próxima a las energías de bulk de las nanopartículas. Por tanto, es necesario un correcto conocimiento de las masas efectivas para un correcto cálculo del tamaño mediante la ecuación de Brus.

### 5.2.3. Estimación del tamaño de las nanopartículas según HBM

El modelo hiperbólico de bandas (HBM) [118] también relaciona el gap de las nanopartículas con el radio de las mismas, como en el modelo de Brus. En este caso, se realiza una aproximación. Wang *et al.* comentan que las interacciones de Coulomb en las ecuaciones de Schrödinger para los estados cristalinos excitados no contribuyen de manera significativa en el tamaño de las nanopartículas [109]. Por tanto, el HBM desarrolla una fórmula donde las masas efectivas ( $m_e^*$  y  $m_h^*$ ) son sustituidas por la masa efectiva ( $m^*$ ).

$$E_n^2 = E_b^2 + 2\hbar^2 E_b (\pi/R)^2 / m^* \quad (5.6.)$$

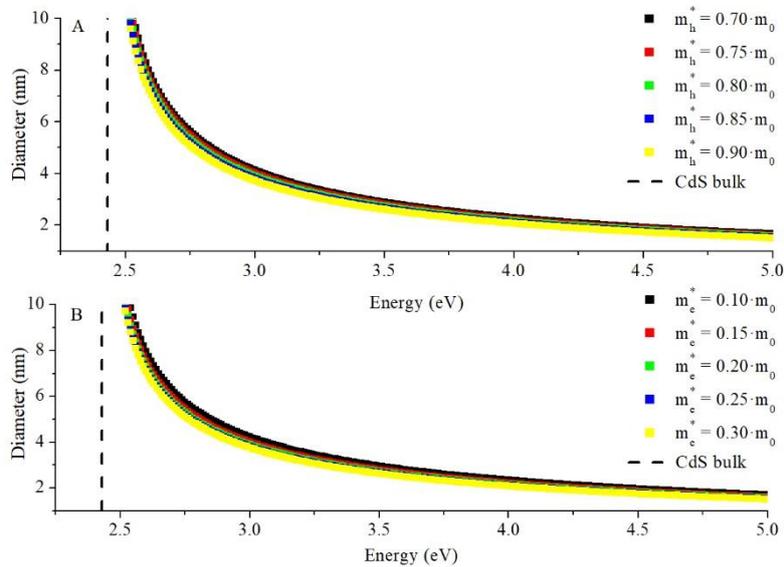
donde,  $E_n$  y  $E_b$  son el gap de las nanopartículas y del material masivo, respectivamente y  $m^*$  la masa efectiva del CdS.

Como solución a este modelo, se ha calculado que el tamaño para nanopartículas de CdS(2.5) es de 2,47 nm, 2,79 nm para nanocristales de CdS(5.0) y 3,03 nm para CdS(7.5).

Al igual que en el estudio de la ecuación de Brus se estudió los posibles problemas que originarían pequeñas variaciones de las masas efectivas  $m_e^*$  y  $m_h^*$ , para el cálculo del diámetro mediante HBM, se observó la masa efectiva  $m^*$ , pues está definida por las masas efectivas del electrón y del hueco,  $m_e^*$  y  $m_h^*$ . Por otra parte, la masa efectiva es una simplificación de las masas efectivas del electrón y hueco mediante la ecuación 5.7.

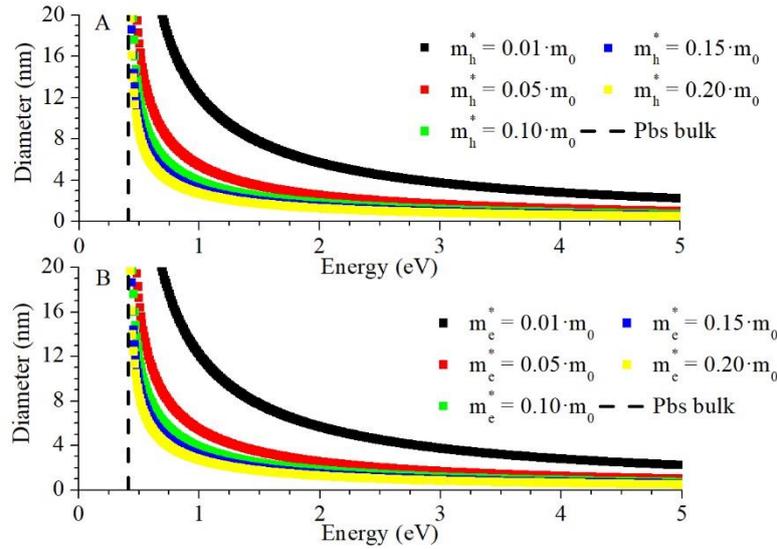
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (5.7.)$$

donde la masa efectiva es  $m^*$  y las masas efectivas del electrón y del hueco,  $m_e^*$  y  $m_h^*$ . En consecuencia, como en el apartado anterior, se realizaron las simulaciones con las variaciones de  $m_e^*$  y  $m_h^*$  y para las nanopartículas de PbS y ZnS. En la nueva simulación de la figura 5.7., se observa que un aumento de la variable  $m_e^*$  o  $m_h^*$  produce un incremento de la variable  $m^*$ . Un aumento de esta produce un decrecimiento de los diámetros de las nanopartículas. Además, las variaciones de  $m^*$  cercanas a la energía del CdS masivo afectan de una manera más sensible al tamaño calculado que para energías más altas. Por ejemplo, para  $E_n = 4,5$  eV, el tamaño varía entre 1,92 y 1,73 nm para los diferentes valores extremos de  $m_h^*$  y para  $m_e^*$  varía entre 1,97nm y 1,78 nm. Y para  $E_n = 2,6$  eV, la diferencia de tamaños en la simulación es 0,75 nm para la simulación de  $m_h^*$  y para  $m_e^*$  0,88 nm.

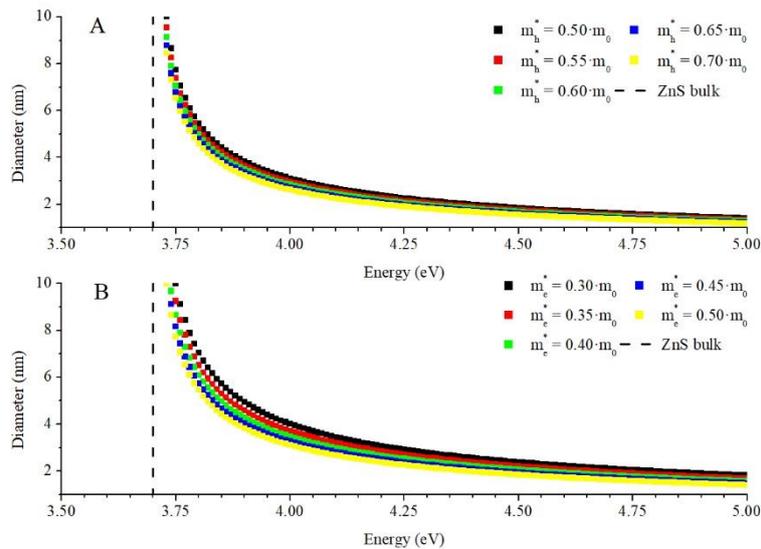


**Figura 5.7.** Simulación de  $m_h^*$  (a) y  $m_e^*$  (b) para la ecuación de HBM de nanopartículas de CdS para diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_h^*$  oscila entre  $m_h^* = 0,70 \cdot m_0$  y  $m_h^* = 0,90 \cdot m_0$  y  $m_e^*$  oscila entre  $m_e^* = 0,10 \cdot m_0$  y  $m_e^* = 0,30 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.

Se realizó la misma simulación para las nanopartículas de PbS (figura 5.8.) y ZnS (figura 5.9.) para el modelo HBM.



**Figura 5.8.** Simulación de  $m_h^*$  (a) y  $m_e^*$  (b) para la ecuación de HBM de nanopartículas de CdS para diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_h^*$  oscila entre  $m_h^* = 0,01 \cdot m_0$  y  $m_h^* = 0,20 \cdot m_0$  y  $m_e^*$  oscila entre  $m_e^* = 0,01 \cdot m_0$  y  $m_e^* = 0,20 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.



**Figura 5.9.** Simulación de  $m_h^*$  (a) y  $m_e^*$  (b) para la ecuación de HBM de nanopartículas de CdS para diferentes energías, desde altos valores hasta la energía de CdS masivo.  $m_h^*$  oscila entre  $m_h^* = 0,50 \cdot m_0$  y  $m_h^* = 0,70 \cdot m_0$  y  $m_e^*$  oscila entre  $m_e^* = 0,30 \cdot m_0$  y  $m_e^* = 0,50 \cdot m_0$  manteniendo el resto de variables constante.

Para las nanopartículas de sulfuro de plomo y sulfuro de zinc, los resultados son parecidos que en la simulación de CdS. Un incremento de  $m_e^*$  y  $m_h^*$  origina un aumento de  $m^*$ . Este hecho modifica los resultados del modelo HBM, donde los diámetros aumentan debido al crecimiento de la masa efectiva. Como con el CdS, el PbS y el ZnS, variaciones en energías próximas a la energía de bulk, aumentan las dimensiones de las nanopartículas.

En todos los casos estudiados, las simulaciones realizadas para las masas efectivas del electrón y del hueco para la ecuación de Brus y para el modelo hiperbólico presentan las mismas conclusiones. Que estas ecuaciones presentan errores más

sensibles cuando la energía del gap está próxima a la energía de bulk, por tanto, el conocimiento correcto de la energía del gap se hace esencial y por extensión el conocimiento correcto del borde de absorción.

#### 5.2.4. Estimación del tamaño de las nanopartículas según el modelo de Henglein

El modelo de Henglein describe [119], a diferencia de los modelos anteriores, una relación entre la longitud de onda del borde de absorción con el diámetro de las nanopartículas. Henglein sintetizó diferentes nanopartículas de CdS modificando el pH y como resultado, se sintetizaron nanocristales de diferentes tamaños [139]. Conocidos los tamaños de las diferentes nanopartículas Henglein estimó una expresión que relaciona la longitud de onda ( $\lambda_a$ ) del borde de absorción con el diámetro de las nanopartículas, [119].

$$D = 0,1/(0,1338 - 0,0002345\lambda_a) \quad (5.8.)$$

Además, Henglein [139] no emplea el gap que se calcula por la relación de Tauc, sino el gap se selecciona directamente de la absorción en longitud de onda, tabla 5.3.

	Borde de Absorción		Pico PL
<b>CdS(2.5)</b>	3,43 eV	361 nm	456 nm
<b>CdS (5.0)</b>	3,25 eV	381 nm	480 nm
<b>CdS (7.5)</b>	3,13 eV	396 nm	495 nm

**Tabla 5.3.** Energía del gap y fotoluminiscencia de los picos de las nanopartículas de CdS sintetizadas de 2,5, 5,0 y 7,5 mililitros de azufre en tolueno por cada gramo de tiolato de cadmio.

El tamaño de las nanopartículas calculadas por la ecuación sugerida por Henglein son 2,04, 2,25 y 2,44 nm, para las nanopartículas de CdS(2.5), CdS(5.0) y CdS(7.5), respectivamente.

#### 5.2.5. Estimación del tamaño de las nanopartículas según la ecuación de Yu

Yu *et al.* desarrollaron una fórmula empírica que relaciona el diámetro de las nanopartículas (D) con la longitud de onda del borde de absorción ( $\lambda_a$ ). Para elaborarla, el grupo de investigación sintetizaron diferentes nanopartículas de CdS y con imágenes TEM calcularon su tamaño. Desarrollaron la expresión, relacionando el tamaño obtenido con la longitud de onda del borde de absorción [132].

$$D = (-6,6521 \cdot 10^{-8})\lambda_a^3 + (-1,9557 \cdot 10^{-4})\lambda_a^2 + (-9,2352 \cdot 10^{-2})\lambda_a + 13,29 \quad (5.9.)$$

Al igual que en modelo empírico de Henglein, en este caso también se emplea la energía de gap sin emplear la relación de Tauc, tabla 5.3. Los tamaños calculados mediante este método fueron 2,31, 2,82 y 3,26 nm, respectivamente.

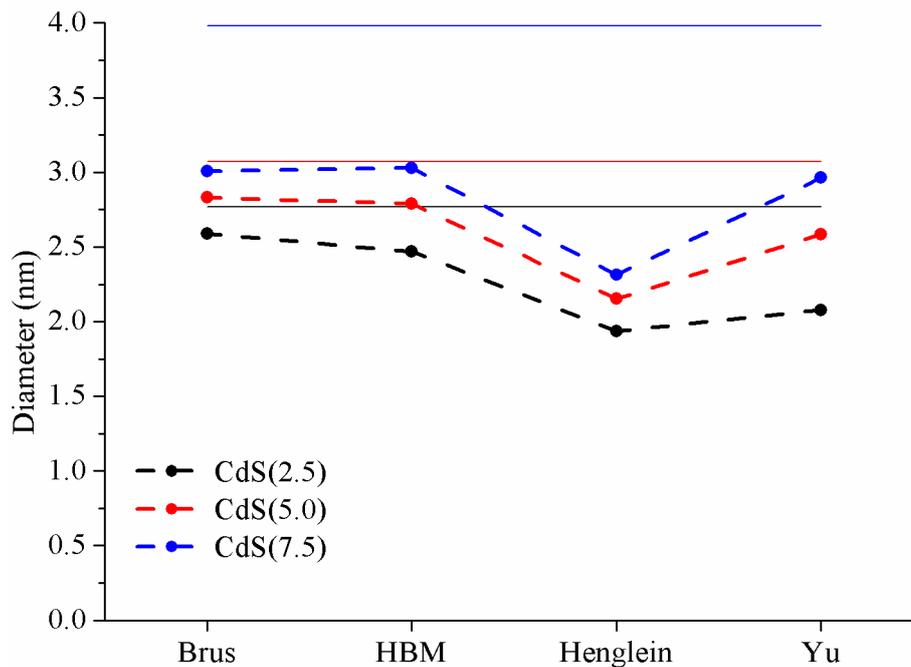
#### 5.2.6. Correlación entre las estimaciones y el análisis TEM

Se realizó la comparación entre los métodos teóricos estudiados y el tamaño calculado usando el TEM, como indica la tabla 5.4.

	Brus	HBM	Henglein	Yu	TEM
<b>CdS (2.5)</b>	2,59 nm	2,47 nm	2,04 nm	2,31 nm	2,77 ± 0,09 nm
<b>CdS (5.0)</b>	2,83 nm	2,79 nm	2,25 nm	2,82 nm	3,07 ± 0,07 nm
<b>CdS (7.5)</b>	3,01 nm	3,03 nm	2,44 nm	3,26 nm	3,98 ± 0,09 nm

**Tabla 5.4.** Comparación entre los resultados calculados entre los diferentes métodos teóricos estudiados, Brus, HBM, Henglein y la fórmula sugerida por Yu y el tamaño calculado usando el analisis TEM.

Tanto en tabla 5.4. como en la figura 5.10., se desprende que para las nanopartículas de CdS(2.5) los modelos teóricos que se ajustan más a las imágenes TEM son los modelos de Brus y HBM, concretamente el que más se ajusta es la fórmula de Brus. Para las nanopartículas de CdS(5.0), los resultados son similares que los obtenidos para el CdS(2.5). En caso, de las nanopartículas de CdS(7.5) presentan pequeñas discrepancias respecto a las otras nanopartículas. En este caso, el modelo que mejor se ajusta es el de bandas hiperbólicas. Además, en estas nanopartículas, las diferencias entre los modelos teóricos aumentan considerablemente respecto al resto de nanopartículas estudiadas. Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos en la figura 5.3., donde los modelos teóricos se ajustan mejor para nanopartículas de tamaño menor y se ha observado que los resultados dispersos de los modelos teóricos cuando las nanopartículas son mayores.



**Figura 5.10.** Comparación entre los resultados calculados entre los diferentes métodos teóricos estudiados, Brus, HBM, Henglein y la fórmula sugerida por Yu y el tamaño calculado usando el analisis TEM (Definidas mediante las líneas sólidas).

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de CdS dependen de su fase estructural, no solo de los efectos de confinamiento cuántico [140]. Banerjee *et al.* [140] indica también, que las nanopartículas de CdS cuando alcanzan tamaños alrededor de 4 – 5 nm, sufren una modificación de su fase estructural de una estructura hexagonal wurzita a una estructura cúbica zinc, pero esta transformación no es inmediata. Por tanto, es asumible que, aunque las nanopartículas medidas no tienen 4 – 5 nm, que

ambos tipos de nanopartículas estén presentes en las mediciones de las muestras. Sobre todo, en las nanopartículas de CdS(7.5), pues son las más próximas a los tamaños indicados.

El modelo teórico que mejor se adapta a las imágenes TEM es la ecuación sugerida por Brus, teniendo en cuenta que cuando aumentan las energías del gap, la ecuación de Brus pierde eficacia. Además, se debe conocer exactamente la naturaleza de las nanopartículas, tanto de las bandas electrónicas como de sus masas efectivas.

Los resultados obtenidos en los últimos apartados, fueron publicados el año 2020, en la revista *Crystals*, bajo el título, *A comparative study of theoretical methods to estimate semiconductor nanoparticles' size* [141].

### **CONCLUSIONES**

- El aumento del azufre en la descomposición de tiolatos, origina un desplazamiento al rojo del máximo de fotoluminiscencia de las nanopartículas.
- Este aumento de azufre también origina un desplazamiento del borde de absorción hacia valores energéticos menores.
- La adición de azufre, origina el crecimiento de las nanopartículas de CdS.
- El método teórico para el cálculo del diámetro de las nanopartículas que más se ajusta a las imágenes TEM es el modelo descrito por Brus.
- Para un desarrollo correcto de los modelos teóricos se debe conocer correctamente los parámetros del material que se quiere evaluar.
- Los métodos teóricos son menos precisos en energías de gap próximas a la energía de bulk del material a estudiar.



## **CAPÍTULO 6. APORTACIONES AL MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN DE TIOLATOS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CdS**

El método de Herron presenta inconvenientes a la hora de sintetizar nanopartículas de CdS debidas en gran parte, a la dificultad existente en controlar la cantidad de azufre necesaria en la ruta de síntesis. Es más, la tendencia de absorber humedad del ambiente de la sal sulfuro de sodio propicia esta dificultad de forma insalvable. En el capítulo 4 se presentaron diversas soluciones, pero ninguna de modo convincente, luego se descartó el método como ruta de síntesis.

Por otro lado, mediante la descomposición de tiolatos se han sintetizado nanopartículas con un borde de absorción y una luminiscencia de acuerdo a los esperados para nanocristales de CdS. En cambio, este método de síntesis también genera inconvenientes que hay que solventar, como que las nanopartículas terminan disueltas y no se conoce su concentración con precisión, y que mientras las nanopartículas está en disolución, pueden modificarse su borde de absorción y su longitud de onda de emisión de la fotoluminiscencia.

Para solucionar estas dificultades, a la hora de realizar estos experimentos se dio un paso atrás, aplazando el doble recubrimiento, sintetizando las nanopartículas con tiofenol como único recubrimiento.

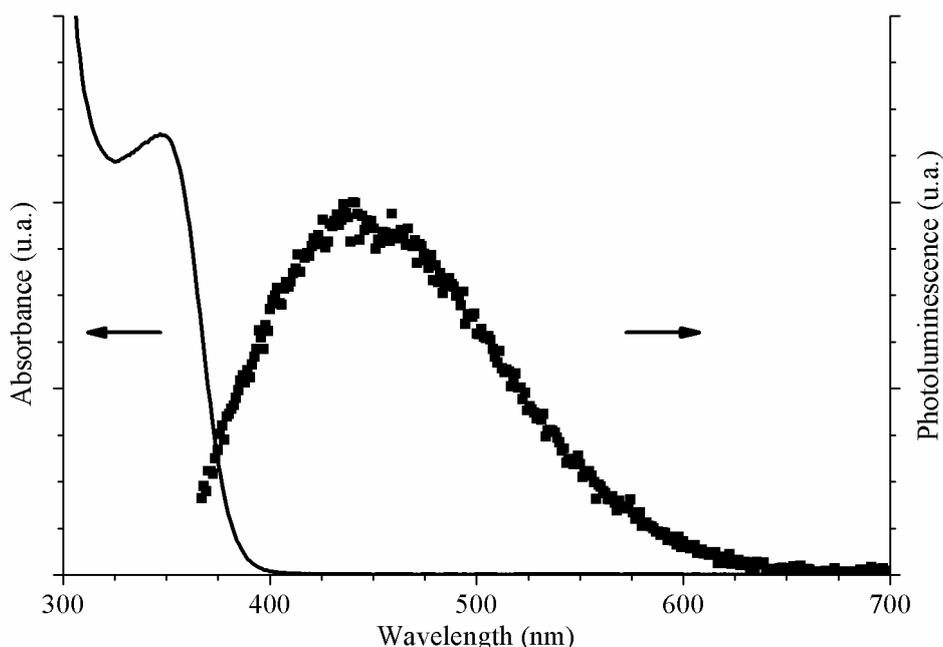
## 6.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CdS CON UN SOLO RECUBRIMIENTO

El método de descomposición de tiolatos ha demostrado mayor fiabilidad a la hora de la síntesis de nanopartículas de CdS, quedando descartado el método de Herron en la investigación de sintetizar nanopartículas con doble recubrimiento.

El inconveniente de la descomposición de tiolatos es que las nanopartículas recubiertas con tiofenol terminan disueltas en DMSO. Los polímeros empleados en el desarrollo de esta tesis son insolubles en DMSO. Por tanto, es necesario eliminarlo.

### 6.1.1. Síntesis de nanopartículas de CdS en disolución (coloidales)

Se sintetizaron nanopartículas de CdS mediante el método de descomposición de tiolatos. Las nanopartículas se prepararon de CdS recubiertas con tiofenol en disolución, desde ahora CdS(col), manteniendo 5 ml de azufre disuelto en tolueno al 1% por cada gramo de tiofenolato de cadmio empleado. Como resultado, las nanopartículas terminaron sintetizadas en DMSO.



**Figura 6.1.** Absorción óptica y fotoluminiscencia de nanopartículas coloidales de CdS en disolución de DMSO.

Sintetizadas las nanopartículas se realizaron las mediciones de absorción óptica y fotoluminiscencia, con los resultados exhibidos en la figura 6.1. El borde de absorción está ubicado en 3,253 eV (381,17 nm) y el máximo del pico de emisión, bajo una longitud de onda de excitación de 365 nm, está ubicado a 480 nm.

Es común observar, en nanopartículas sintetizadas a bajas temperaturas, anchos picos de fotoluminiscencia debidos a los estados superficiales ocasionados por los defectos en las superficies de las nanopartículas causados por las vacantes del azufre y el cadmio en la superficie [134]. La diferencia entre el borde de absorción y el pico

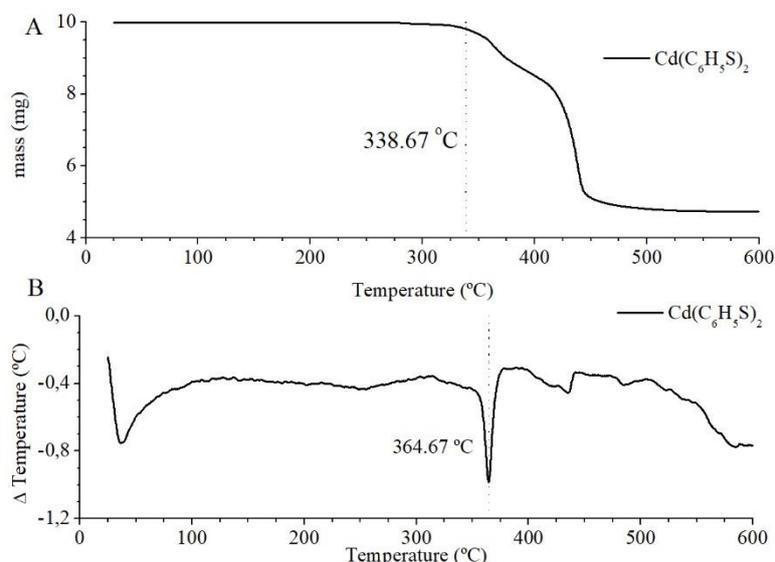
máximo de fotoluminiscencia también es debido a los estados profundos superficiales de las nanopartículas.

Del estudio desarrollado en el apartado 5.2. se deduce que, el método teórico para calcular el tamaño de las nanopartículas, que se ajusta de un modo más exacto, es la ecuación sugerida por Brus [50]. Aplicando esta fórmula se observa que el diámetro de las nanopartículas sintetizadas es de 2,9 nm.

### 6.1.2. Síntesis de nanopartículas de CdS en polvo (evaporadas)

En la fabricación de dispositivos donde la disolución que compone la capa activa está compuesta por distintos disolventes, puede originar inconvenientes en el proceso de spin-coating, debido a las distintas viscosidades y densidades de los disolventes. Para eliminar el DMSO presente en la disolución donde se han sintetizado las nanopartículas de CdS mediante el método de descomposición de tiolatos, se evaporarlo.

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para comprobar la estabilidad del tiolato de cadmio frente a la temperatura.



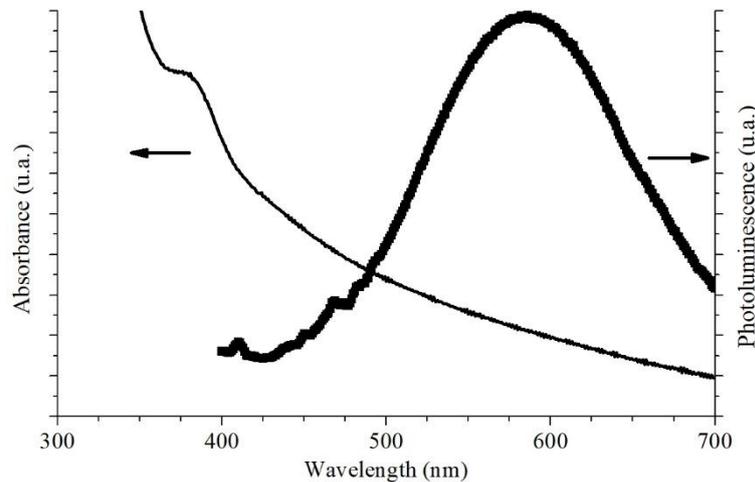
**Figura 6.2.** Analisis termo gravimétrico (TGA) (a) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) (b) del tiolato de cadmio  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ .

Para evaporar el disolvente DMSO, se eligió la temperatura de 200 °C, debido a que es mayor a la temperatura de evaporación del DMSO (189 °C). También se observa en la figura 6.2. que, a esta temperatura, 200 °C, no se producen modificaciones sustanciales en la masa o en el estado del tiolato de cadmio. Además, según Youssef *et al.* [142], gracias a un estudio termogravimétrico de nanopartículas de CdS, 200 °C el CdS no muestra cambios significativos, estos se muestran alrededor de 275 °C. Luego, por debajo de esta temperatura no se prevé que la temperatura influya ni cambie el tiolato ni las nanopartículas.

Se elaboraron nanopartículas coloidales de CdS disueltas en DMSO con las mismas características que las sintetizadas en el apartado anterior, para posteriormente

calentar a 200 °C en una placa calefactora. Evaporado el disolvente, se obtuvo las nanopartículas de CdS en polvo, con una apariencia de polvo amarillento.

Preparadas estas nanopartículas se redispersaron en tolueno y se realizaron las medidas de absorción óptica y fotoluminiscencia.



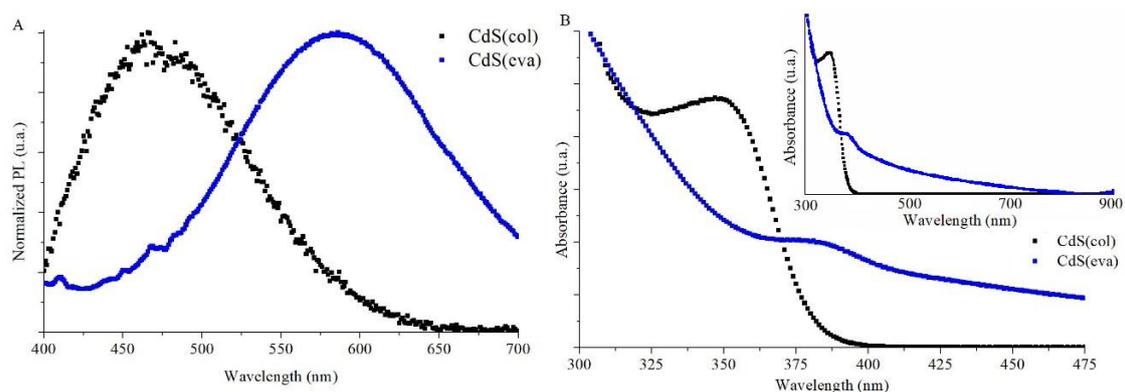
**Figura 6.3.** Absorción óptica y fotoluminiscencia de nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos y posterior evaporación del DMSO.

Las nanopartículas evaporadas exhiben el pico de máxima emisión en 586 nm y el borde de absorción está situado en 467,6 nm, indicando un valor de energía del gap de 2,65 eV, figura 6.3. Teniendo en cuenta este valor energético, se resolvió la ecuación de Brus [50] para conocer el tamaño de las nanopartículas, obteniendo un diámetro de 4,9 nm.

Debido a los estados superficiales, las nanopartículas muestran un desplazamiento al rojo en su emisión [134], además de darle el carácter ancho a la fotoluminiscencia de las nanopartículas.

### 6.1.3. Comparativa entre nanopartículas de CdS sintetizadas en disolución y nanopartículas evaporadas

Conforme a lo indicado por Youssef *et al.* [142], se esperaba que el calentamiento de las nanopartículas no originará cambios bruscos en ellas. Pero no ocurrió de esta manera. Observando la comparación entre la fotoluminiscencia (bajo una excitación de 365 nm) de las nanopartículas de CdS coloidales sintetizadas por el método de descomposición de tiolatos CdS(col) y las nanopartículas de CdS con disolvente evaporado elaboradas por la ampliación del método de descomposición de tiolatos CdS(eva), se produce un desplazamiento al rojo debido a la temperatura a la que se han expuesto las nanopartículas. Las nanopartículas disueltas en DMSO lucen a 480 nm y las nanopartículas que han sufrido el proceso de evaporación tienen su máximo a 586 nm.



**Figura 6.4.** Comparación entre la fotoluminiscencia (a) y la absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos CdS(col) y nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos y posterior evaporación del DMSO (CdS(eva)).

Respecto a la absorción óptica, existen claras diferencias entre los dos tipos de nanopartículas. Como se indica en la figura 6.4.b se constata el desplazamiento comentado hacia longitudes de onda más altas. Además, de una absorción de fondo, que puede ser producida a que las nanopartículas evaporadas están redispersas en suspensión en tolueno y no disueltas como en el caso de las nanopartículas en disolución.

La intensidad de emisión de la fotoluminiscencia de las nanopartículas de CdS(eva) redispersadas en tolueno es mayor que la de las nanopartículas en disolución en DMSO. Se puede atribuir este incremento en la intensidad de emisión debido a que el tratamiento térmico reduce las tensiones locales, aumentando la fotoluminiscencia. [143].

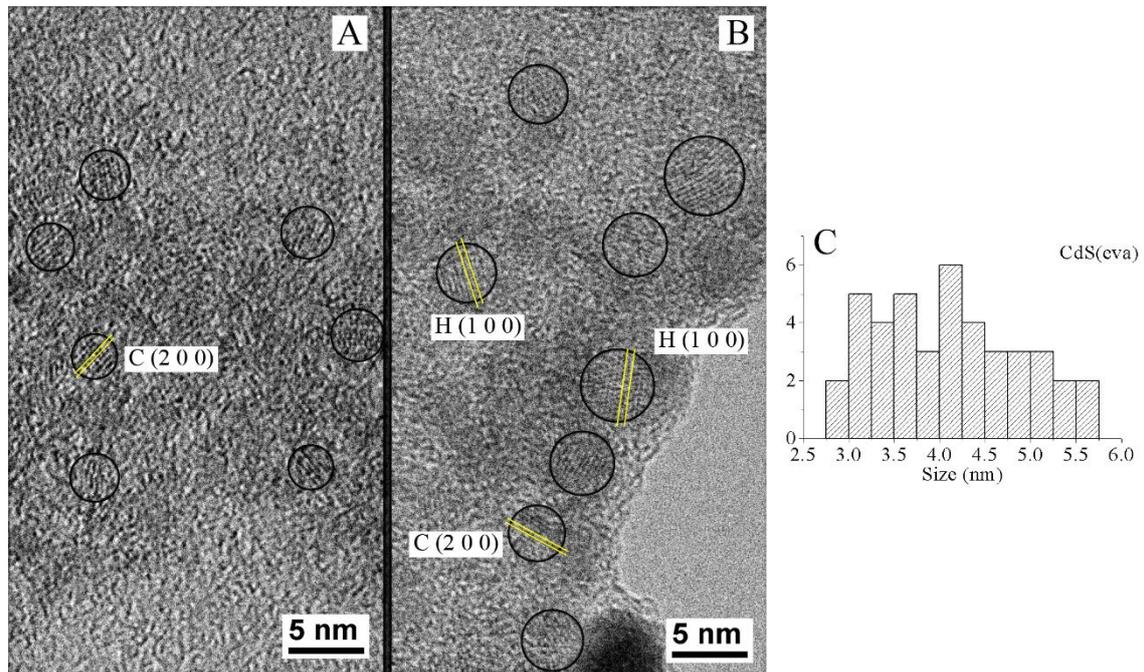
Comparando los valores de absorción y fotoluminiscencia que apunta la Tabla 6.1. se corrobora el desplazamiento al rojo. Resolviendo la ecuación de Brus [50], se obtuvo una diferencia de tamaño de 2 nm, siendo mayores las nanopartículas evaporadas. Por tanto, el calor utilizado en el proceso de evaporación, acelera el proceso de crecimiento de las nanopartículas.

	Borde de Absorción		Emisión de Píco	Diámetro (Brus)	Diámetro (TEM)
<b>CdS(col)</b>	3,25 eV	381,2 nm	480 nm	2,9 nm	3,07 ± 0,07 nm
<b>CdS(eva)</b>	2,65 eV	467,6 nm	586 nm	4,9 nm	4,12 ± 0,12 nm

**Tabla 6.1.** Comparación entre las nanopartículas coloidales de CdS disueltas en DMSO y las nanopartículas de CdS que han sufrido el proceso de evaporación de los valores del borde de absorción, la longitud de onda del máximo pico de emisión y el diámetro calculado por la ecuación de Brus y el medido por imágenes TEM.

Las imágenes TEM realizadas a las muestras, ratifican el aumento de tamaño de las nanopartículas debido al proceso de evaporación. Con este análisis TEM, se vuelve a reafirmar lo comentado en el apartado 5.2: la ecuación de Brus pierde precisión cuando la energía del gap de las nanopartículas está más próxima a la energía del CdS masivo. Es posible que el aumento de tamaño provenga de la descomposición de cierto número de tioles producida por el calor del proceso de evaporación. Aunque se estudió que la temperatura de 200 °C no producía alteraciones en las nanopartículas, puede ser que

cadena de recubrimiento se hubiesen descompuesto en el proceso de evaporación, permitiendo el crecimiento de las nanopartículas.



**Figura 6.5.** Comparación entre la fotoluminiscencia (a) y la absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos CdS(col) y nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos y posterior evaporación del DMSO (CdS(eva)).

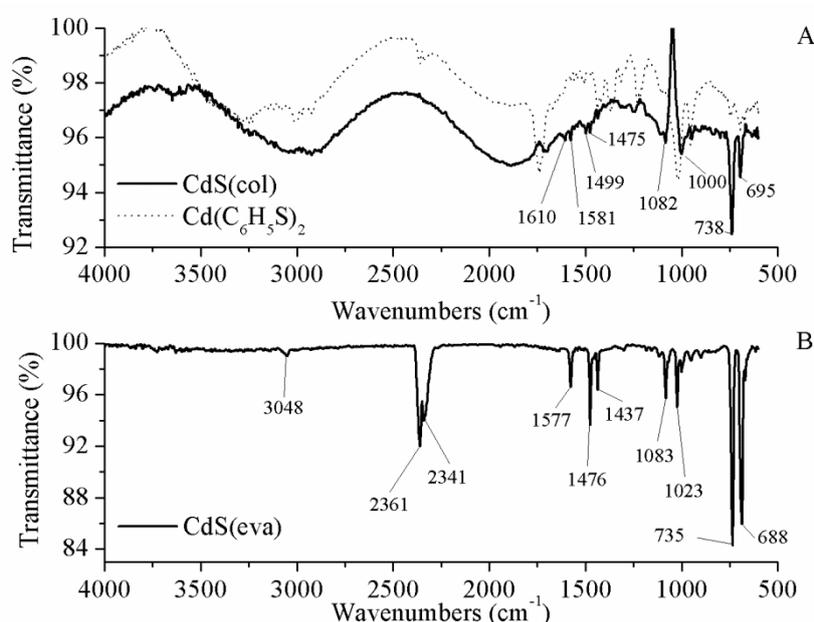
Un estudio pormenorizado de las imágenes TEM, figura 6.5. apunta a cambios estructurales en las nanopartículas debido al proceso de evaporación del DMSO. Las nanopartículas coloidales de CdS disueltas en DMSO presentaron una estructura cristalina de tipo cúbica identificándose planos {200} con un espacio interplanar de 2,9 Å. En cambio, las nanopartículas evaporadas, presentan dos tipos de estructura cristalina. Además de la estructura cúbica también se han localizados nanopartículas en las que se han identificado planos con una distancia interplanar de 3,58 Å, que se corresponden con los planos {10 $\bar{1}$ 0} de la estructura hexagonal del CdS.

El calor aportado en el proceso puede haber sido suficiente para producir que las nanopartículas crezcan y que la estructura cúbica tipo zinc-blenda inicial se transforme en una estructura hexagonal tipo wurzita más estable. Fenómeno estudiado en el ámbito científico. [140, 144]. Márquez-Marín *et al.* realizaron un estudio de la transición de estructura cristalina del CdS dependiente de la temperatura [145]. En su investigación indicaron que en el momento de que el calor aporta suficiente energía para realizar la transformación de la estructura cristalina de estructura cúbica zinc-blenda a hexagonal wurzita, las nanopartículas entran en una fase donde predominan la estructura hexagonal, pero con pequeñas zonas de nanopartículas con estructura zinc-blenda [145]. Además, los investigadores comentaron que cuando se alcanzan temperaturas mayores de 90 °C, los nanocristales sufren un abrupto aumento de tamaño [145].

Asimismo, durante el tratamiento térmico de las nanopartículas, cierta cantidad de ligandos se descompone. Esta descomposición parcial puede justificar la dispersión

en tamaño que se observa en la imagen TEM, figura 6.5.c. Pues al faltar parte del recubrimiento, esas nanopartículas pueden aglomerarse, aumentando su tamaño. La dispersión del tamaño que se observa en el TEM, justifica en cierta medida la absorción de fondo que se detalla en el inserto de la figura 6.4.b. La presencia de diferentes estructuras cristalinas y los diferentes tamaños de las nanopartículas más la ligera turbidez de las disoluciones originaron esta absorción a longitudes de onda altas. Las disoluciones presentaron la turbidez comentada para mantener la misma concentración en las muestras medidas.

No se produce una eliminación total del recubrimiento, pues las nanopartículas siguen pudiéndose disolver en DMSO. Pero para verificar si los ligandos se han perdido totalmente debido al tratamiento térmico, se realizó un estudio FTIR-ATR, espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada.



**Figura 6.6.** Espectro ATR de las nanopartículas de CdS coloidales (CdS(col)) y del tiolato de cadmio disuelto en DMSO (a) y espectro ATR de las nanopartículas de CdS sintetizadas por descomposición de tiolatos y posterior evaporación del DMSO (CdS(eva)) (b).

En la figura 6.6.a muestra el espectro ATR del CdS coloidal y el tiofenolato de cadmio. El espectro de las nanopartículas de CdS(col) tiene un fondo en segundo plano que esconde la intensidad de la transmitancia para longitudes de onda mayores de 1600 cm<sup>-1</sup>. Comparando este espectro con el tiolato de cadmio se puede deducir, que es tiolato sin reaccionar con el azufre presente en la disolución de las nanopartículas coloidales. En el espectro de las nanopartículas libres de DMSO, figura 6.6.b, ya no se observa la radiación de fondo. Sí que se observa en este espectro, absorción en dos picos juntos, 2361 y 2341 cm<sup>-1</sup> identificándose con la contaminación de CO<sub>2</sub> ambiental. La presencia del grupo funcional tiol se desprende en todos los espectros. Los picos en torno a 700 cm<sup>-1</sup> son debidos a la vibración fuera de plano C-H y los picos 1023 y 1083 cm<sup>-1</sup> son de la vibración de tensión de C-H. El conjunto de picos dentro del rango de 1400-1600 cm<sup>-1</sup> se deduce que son debidos al C-C del anillo aromático.

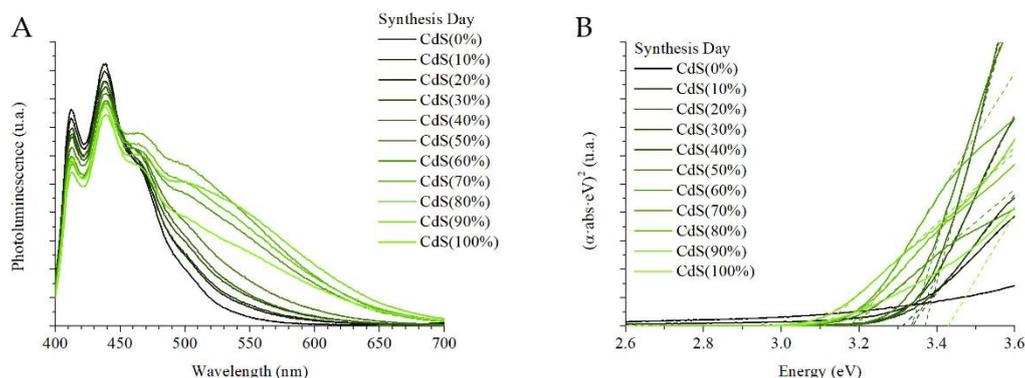
## 6.2. Síntesis de nanopartículas de CdS con doble recubrimiento por mezcla directa de ligandos

Descartado el método de Herron se optó por la descomposición de tiolatos [57]. Como se realizó con el anterior método, se adecuó la descomposición de tiolatos para poder sintetizar nanopartículas con dos recubrimientos. En este caso, se sintetizaron por separado el tiofenolato y el decanotiolato de cadmio, para después disolverlos conjuntamente en una mezcla de clorobenceno y DMSO en proporción 1:1. Posteriormente, una vez bien disueltos ambos, se vierte sobre ellos una disolución de azufre en tolueno al 0.1%. En la tabla 6.2. se indican las cantidades utilizadas para síntesis de nanopartículas. Como en el apartado 4.2., se nombran a las nanopartículas con el porcentaje en moles del tiofenol. Es decir, las nanopartículas de CdS(10%) están recubiertas por un 10% molar de tiofenol y 90% molar de 1-decanotiol.

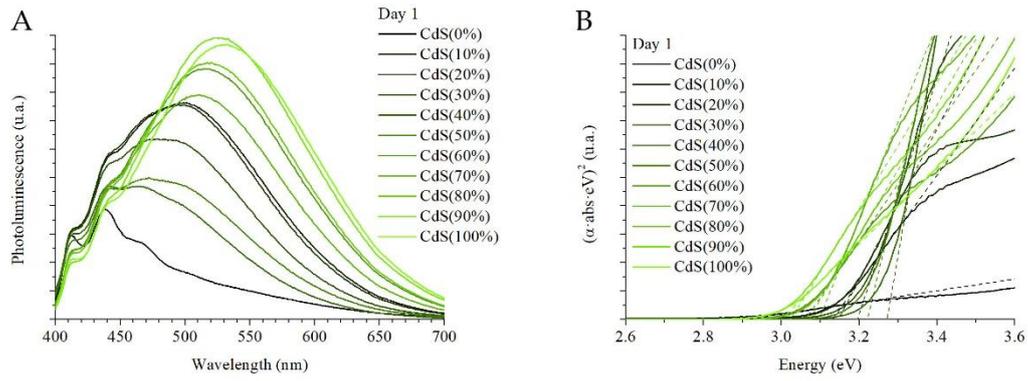
MUESTRA	Cd(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S) <sub>2</sub> %	Cd(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> S) <sub>2</sub> %	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -SH mg	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SH mg
CdS (0%)	0 %	100 %	2,0 mg	-----
CdS (10%)	10 %	90 %	1,8 mg	0,14 mg
CdS (20%)	20 %	80 %	1,6 mg	0,29 mg
CdS (30%)	30 %	70 %	1,4 mg	0,43 mg
CdS (40%)	40 %	60 %	1,2 mg	0,58 mg
CdS (50%)	50 %	50 %	1,0 mg	0,72 mg
CdS (60%)	60 %	40 %	0,8 mg	0,86 mg
CdS (70%)	70 %	30 %	0,6 mg	1,01 mg
CdS (80%)	80 %	20 %	0,4 mg	1,15 mg
CdS (90%)	90 %	10 %	0,2 mg	1,30 mg
CdS (100%)	100 %	0 %	-----	1,44 mg

**Tabla 6.2.** Relación las proporciones utilizadas y volúmenes de recubrimiento para la síntesis de nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol mediante la descomposición de tiolatos.

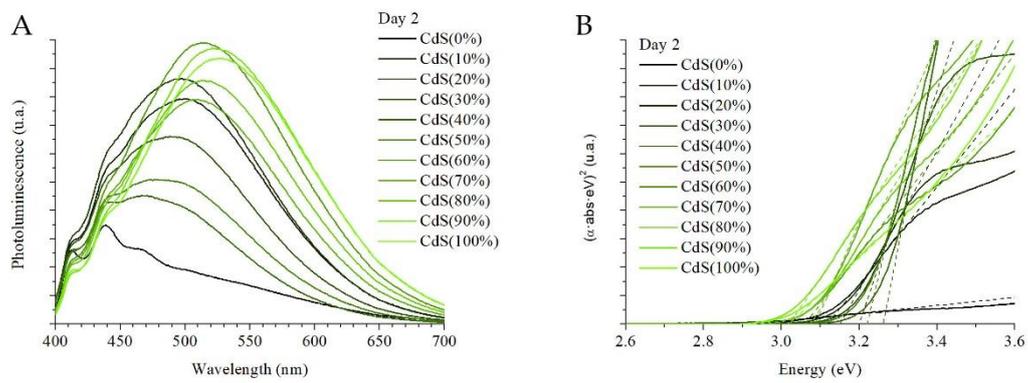
Sintetizadas las nanopartículas se realizó un estudio temporal de la absorción y fotoluminiscencia con una excitación de  $\lambda_{exc} = 365$  nm.



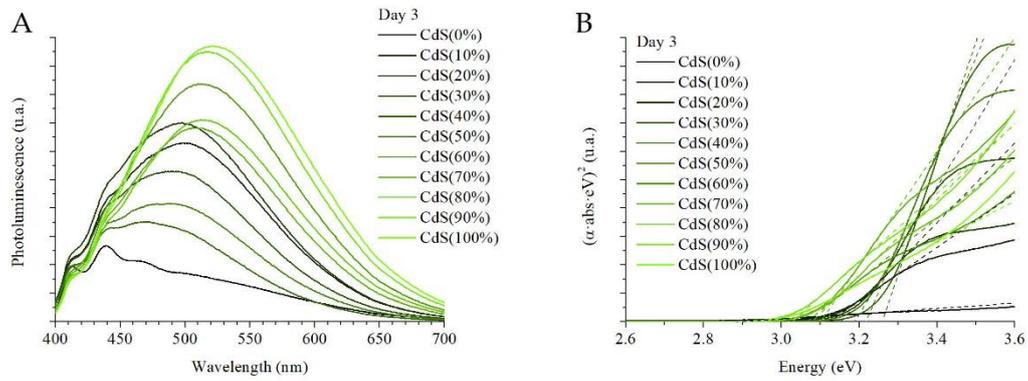
**Figura 6.7.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día de la síntesis.



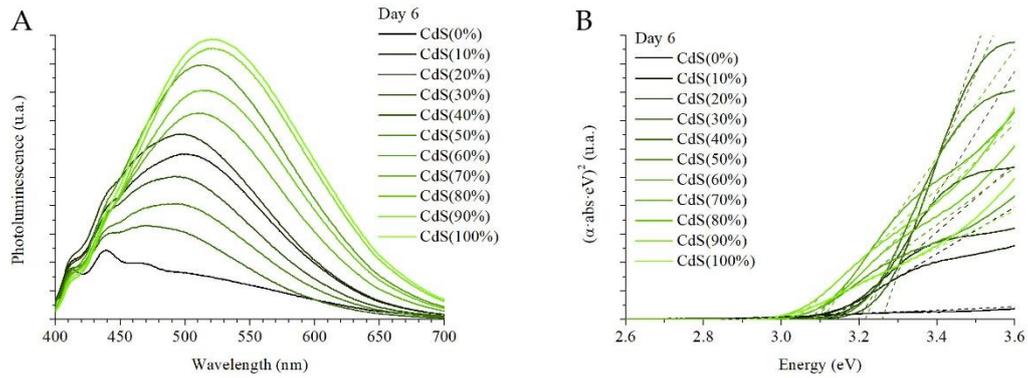
**Figura 6.8.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 1 después de la síntesis.



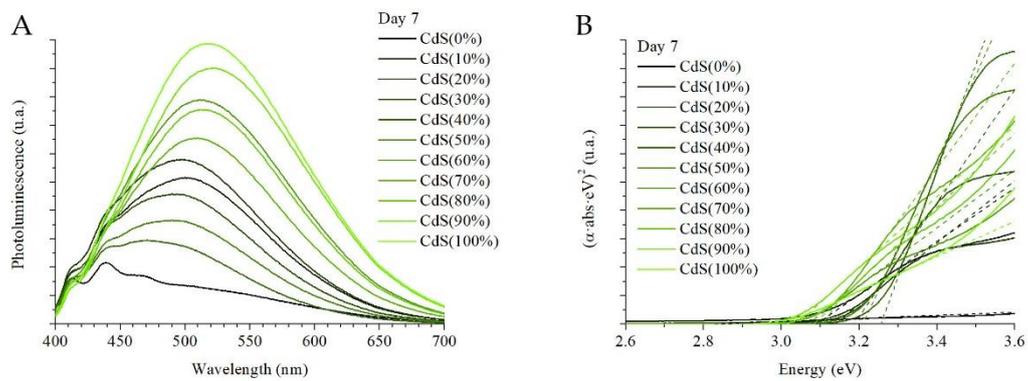
**Figura 6.9.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 2 después de la síntesis.



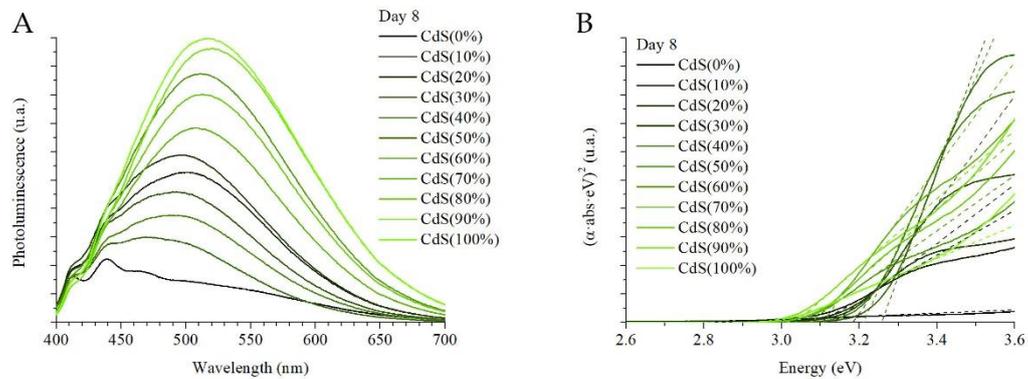
**Figura 6.10.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 3 después de la síntesis.



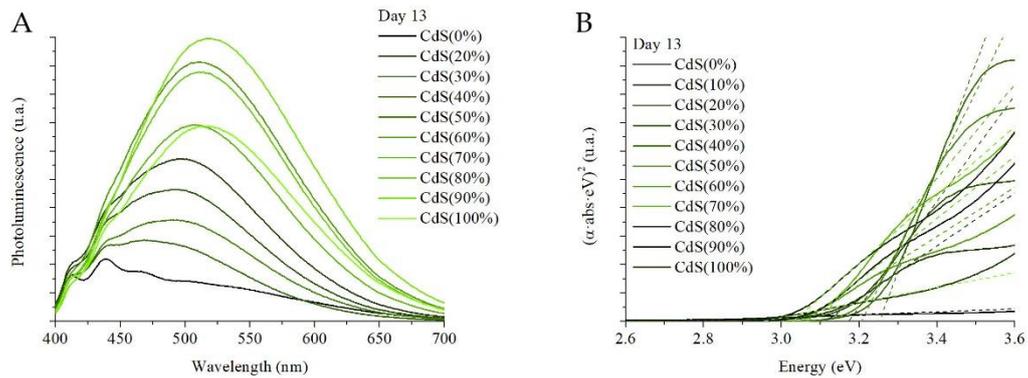
**Figura 6.11.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tioenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 6 después de la síntesis.



**Figura 6.12.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tioenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 7 después de la síntesis.



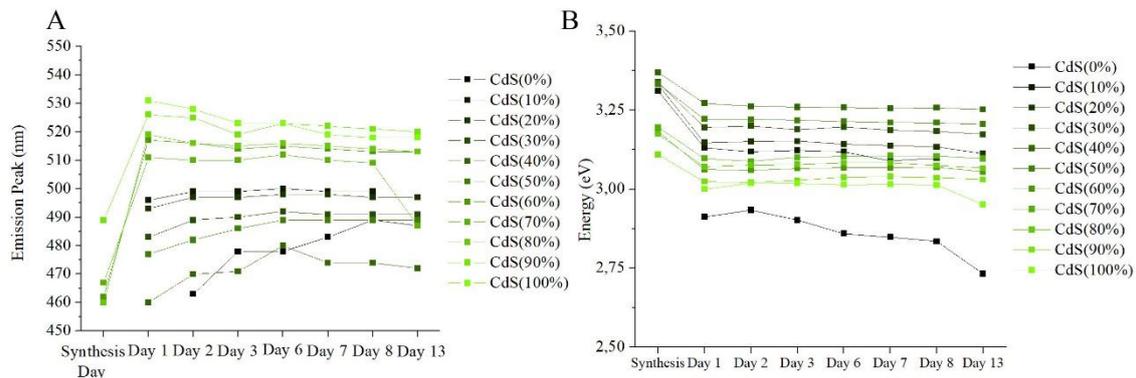
**Figura 6.13.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tioenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 8 después de la síntesis.



**Figura 6.14.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol sintetizadas por descomposición de tiolatos realizadas el día 13 después de la síntesis.

La fotoluminiscencia de las figuras 6.7-14, muestran que, salvo el día de síntesis, el resto de días, se activa la fotoluminiscencia de las nanopartículas. También tienen las muestras el hombro característico de las nanopartículas de sulfuro de cadmio todos los días menos el día de síntesis.

Observando la evolución temporal de las nanopartículas, la posición de la emisión máxima de los picos de CdS se mantiene estable a partir del día síntesis y no evoluciona, figura 6.15.a.



**Figura 6.15.** Evolución temporal durante 13 días de la longitud de onda del pico de emisión máxima de las nanopartículas de CdS con dos recubrimientos (a), bajo la longitud de onda de excitación de  $\lambda_{EXC} = 365$  nm y el borde de absorción en valores energéticos (b) de las nanopartículas de CdS.

Al igual que ocurre con la fotoluminiscencia, el borde de absorción, también se muestra estable, con muy pocas variaciones, una vez pasado el día de síntesis.

### CONCLUSIONES

- Debido a la ruta de síntesis de descomposición de tiolatos, las nanopartículas sintetizadas por este proceso terminan en disolución. Esto supone un gran inconveniente a la hora de incluirlas en dispositivos pues no se puede asegurar la cantidad de nanopartículas que se están incorporando y la mezcla de disolventes genera problemas durante el proceso de espineado de las capas.

- Mediante una ampliación del método de descomposición de tiolatos, se ha conseguido sintetizar nanopartículas de CdS en polvo, eliminando el disolvente DMSO por medio de un proceso de evaporación.
- El calor aportado a las nanopartículas en el proceso de evaporación del solvente, origina el crecimiento de los nanocristales.
- Una hipótesis para este crecimiento puede ser que el calor elimine algunas cadenas del recubrimiento. Estas ausencias favorecen el fenómeno de crecimiento competitivo de Ostwald, aumentando el diámetro de las nanopartículas.
- Como consecuencia del proceso de evaporación de disolvente, las nanopartículas absorben energía suficiente como para producir cambios estructurales. Se produce una transición de fase desde la estructura cúbica tipo zinc-blenda a la hexagonal wurzita, deducida de la medida de las distancias interplanares en las imágenes TEM.
- Se sintetizaron nanopartículas de CdS con ambos recubrimientos, pero terminan elaboradas disueltas en DMSO. Este hecho hace difícil la inclusión de los nanocristales en los dispositivos.

## **CAPÍTULO 7. DISPOSITIVOS DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS DE CdS RECUBIERTAS DE TIOFENOL**

El polímero PVK es uno de los materiales más utilizados a la hora de la fabricación de LED por la técnica del spin-coating [91, 146-147]. Dado que el PVK está ampliamente estudiado por la comunidad científica, se conoce su fotoluminiscencia y electroluminiscencia. En este capítulo se realizará un estudio de las condiciones de fabricación necesarias para optimizar los dispositivos basados en PVK y posteriormente, se doparán con nanopartículas de CdS evaporadas. Al activar la luminiscencia de las nanopartículas en los dispositivos de PVK, se espera modificar la composición espectral y la intensidad de la electroluminiscencia del dispositivo y sus parámetros eléctricos.

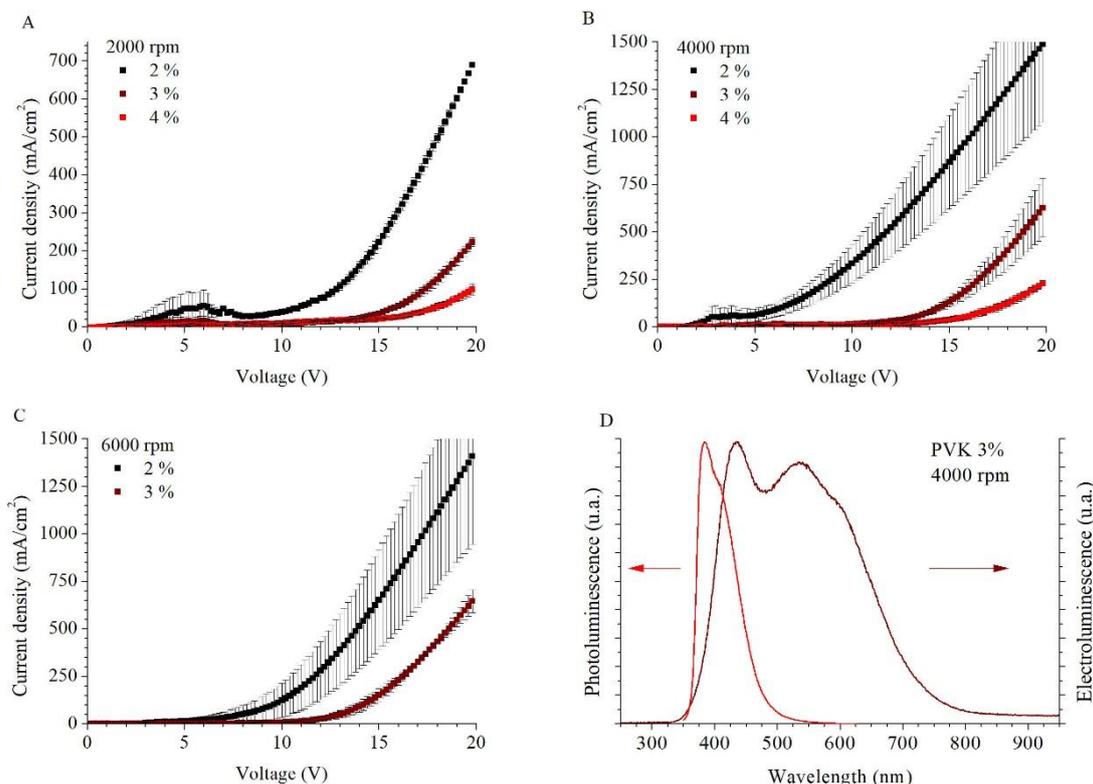
Además, se incluyen las nanopartículas de CdS evaporadas en células solares orgánicas basadas en la mezcla de polímeros basados en P3HT:PCBM. Para que las nanopartículas faciliten el transporte de cargas debido a la posibilidad de que las nanopartículas actúen como de aceptadores de cargas, ayudando al polímero PCBM.

## 7.1. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS BASADOS EN PVK

En bibliografía se ha estudiado de una manera concisa las condiciones de fabricación LEDs basados en el PVK mediante la técnica del spin-coating. En el siguiente estudio se comprobó cual es la concentración y velocidad de giro óptimos para la fabricación de LEDs basados en PVK.

Para ello, se fabricaron distintos dispositivos basados únicamente en el polímero PVK. Como precursor de las capas activas, se elaboraron tres disoluciones de PVK disuelto en tolueno con diversas concentraciones, 2%, 3% y 4% en peso. Bien disuelto el PVK, se depositaron las capas a diferentes velocidades (2000, 4000 y 6000 rpm) y se comprobó la electroluminiscencia de los LEDs.

A continuación, se realizaron las mediciones para conocer las curvas densidad de corriente frente la tensión de los distintos dispositivos fabricados que tienen activa la electroluminiscencia.



**Figura 7.1.** Curvas J-V de LEDs basados en el polímero PVK con distintas concentraciones de la disolución precursora de la capa activa, con las siguientes velocidades, 2000 rpm (a), 4000 rpm (b) y 6000 rpm (c). Electroluminiscencia y fotoluminiscencia normalizada del PVK fabricado a 4000 rpm al 3% (d).

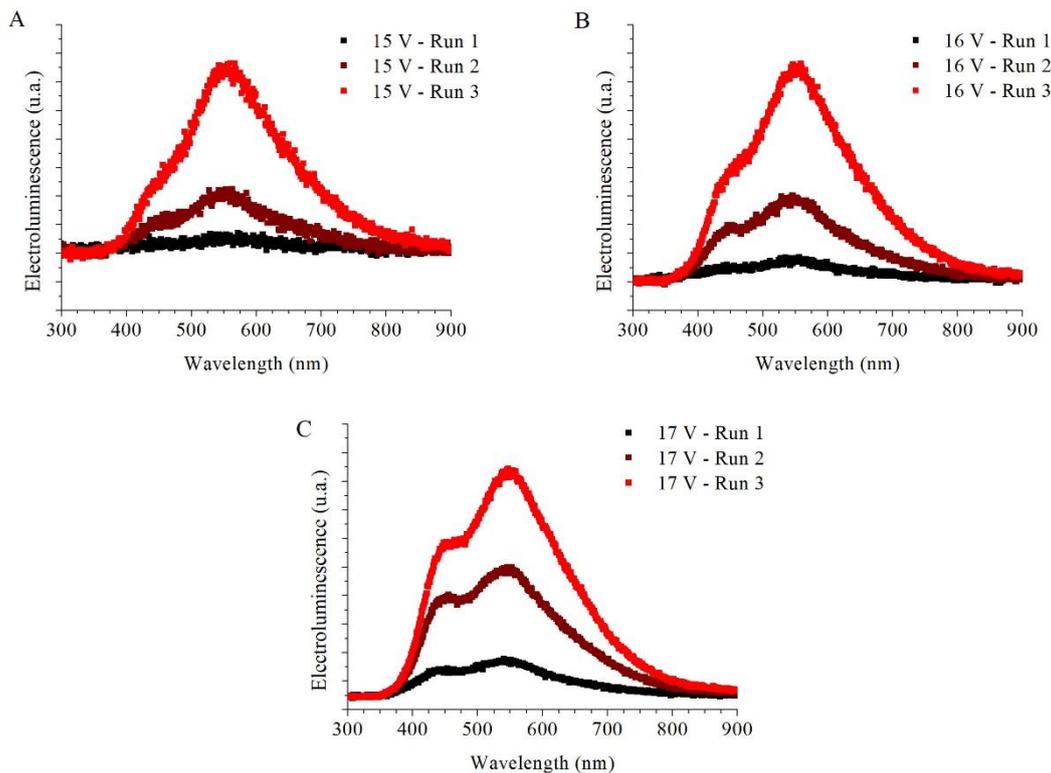
En los dispositivos que se han fabricado donde la capa activa se ha depositado a 2000 rpm, figura 7.1.a, se observa que a mismos valores de corriente la tensión es baja si se compara con los otros dispositivos donde la velocidad es más alta. En la figura 7.1.b los LEDs presentan mayor densidad de corriente que los dispositivos a 2000 rpm, para los mismos valores de tensiones. También se observa que, a menor concentración de la

capa activa, las curvas J-V, presentan una componente resistiva en los dispositivos, aunque también presentan mayor densidad de corriente a los mismos valores de tensión. Respecto a las capas activas a 6000 rpm, figura 7.1.c los dispositivos con la capa activa al 4%, no activan su electroluminiscencia. Como ocurre en los dispositivos a 4000 rpm, el descenso de concentración en las capas, aumenta la densidad de corriente a mismos valores de corriente, y como en el caso anterior, el descenso de concentración presenta componentes resistivos.

En un estudio comparativo de la figura 7.1., se puede observar las curvas de los dispositivos LED a 4000 rpm – 3% (figura 7.1.b) y a 6000 rpm – 3% (figura 7.1.c), donde se alcanzan valores de densidad de corriente suficientemente altos y el comportamiento resistivo no impide una correcta caracterización de los mismos. Para realizar los LEDs dopados con nanopartículas, se seleccionó 3% en peso, como concentración de la capa activa y como velocidad para depositar las capas activas, 4000 rpm. Se seleccionó la velocidad más lenta para asegurar que las nanopartículas permanecieran en las capas y no fuesen despedidas debido a una velocidad más alta.

Al realizar las curvas J-V, se observó que la electroluminiscencia de los dispositivos no se ajustaba a la fotoluminiscencia. Para estudiar la electroluminiscencia del PVK y verificar los distintos picos del espectro del PVK se realizó el experimento expuesto por Ye *et al.* en [92]. En este artículo se observa la electroluminiscencia de un LEDs basado en PVK a distintas tensiones y se evalúa la EL con la PL propia de la disolución que origina la capa.

Comparando la PL de una disolución de PVK al 3% con la EL del dispositivo conformado con la capa activa generada por esta disolución, figura 7.1.d, se contemplan dos diferencias evidentes. La PL tiene un pico estrecho alrededor de 390 nm y un hombro alrededor del 410 nm. En cambio, la electroluminiscencia de la muestra presenta dos picos alrededor de 425 y 525 nm y un hombro a longitudes de onda mayores. Según Ye *et al.*, el PVK es un polímero altamente polar. Debido a esta propiedad, el campo eléctrico presente durante las mediciones de la electroluminiscencia del dispositivo, mejora el predominio de la estructura de los grupos carbazoles (f-PVK) totalmente superpuestos. Los grupos carbazoles están alineados en posiciones adyacentes a lo largo del polímero. Además, la comparación entre fotoluminiscencia y electroluminiscencia, se observa un desplazamiento al rojo de la EL. Este desplazamiento puede ser debido a que la distancia intermolecular es acortada en la disposición f-PVK en los dispositivos [148].



**Figura 7.2.** Curvas EL de LEDs basados en el polímero PVK con diferentes tensiones realizando tres mediciones de las EL, partiendo de 0 V hasta el valor de tensión indicado. En (a) 15 V, en (b) 16 V y en (c) 17 V.

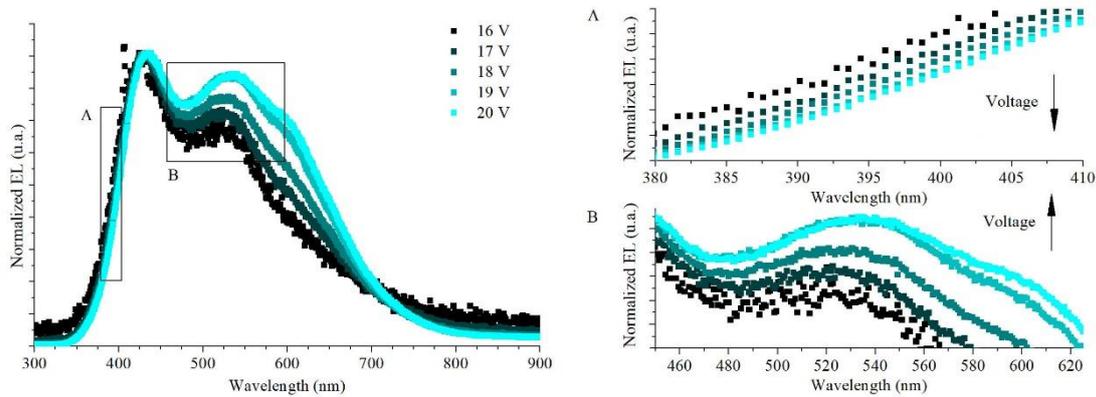
Para comprobar las afirmaciones indicadas anteriormente, se realizó el experimento cuyo resultado se indica en la figura 7.2. En él, se efectuaron diferentes medidas de electroluminiscencia de distintos LEDs. Se le aplicó a cada dispositivo un voltaje determinado (15, 16 y 17 V, en cada caso) partiendo de tensión cero. Alcanzado el valor de tensión indicado, se procedió a la medición. Se repitió dos veces más, recogiendo la electroluminiscencia en todos los casos.

En la figura 7.2., se advierte que, en el primer run, a cualquiera de las tensiones utilizadas, no se activa la electroluminiscencia en los dispositivos, en cambio, en las runs siguientes, se produce un aumento en intensidad de emisión del pico de la EL presente a longitudes de onda más bajas. Este hecho, confirma lo expuesto por Ye *et al.* en el artículo citado [92]. La presencia de un campo eléctrico en los dispositivos, aumenta la presencia de la conformación f-PVK en la distribución de los LEDs, aumentando la intensidad a bajas longitudes de onda.

El segundo pico registrado en la EL del PVK proviene de la emisión de la fosforescencia del polímero. A temperatura ambiente, la presencia de los estados triplete aumenta en la emisión de la electroluminiscencia respecto a la emisión de fotoluminiscencia [92], originando el pico localizado a 525 nm en la EL.

Por último, en la figura 7.1.d existe un hombro en longitudes de ondas mayores que los dos picos anteriores comentados. Esta emisión no es visible en la fotoluminiscencia. El hombro indicado, se atribuye al electrómetro de PVK. La excitación

de la fotoluminiscencia normalmente no produce los portadores de carga libre necesarios para realizar esta emisión.



**Figura 7.3.** Barrido de tensiones de un LED basado en el polímero PVK donde se contempla diferentes espectros de electroluminiscencia variando la tensión a la que se expone el dispositivo.

A la hora de aseverar lo indicado y comentado por Ye *et al.* [92], se realizó un barrido de tensiones con un rango comprendido de 16 a 20 V, a un dispositivo con capa activa de PVK al 3% en peso y con las mismas condiciones de fabricación que los dispositivos realizados anteriormente en este apartado (4000 rpm), detallado en la figura 7.3. Al aumentar la tensión que recorre el dispositivo se observa que aumenta la emisión de fosforescencia debido a la activación y presencia del f-PVK. También se concreta que, con la tensión, también se observa el desplazamiento al rojo del pico alrededor de 525 nm.

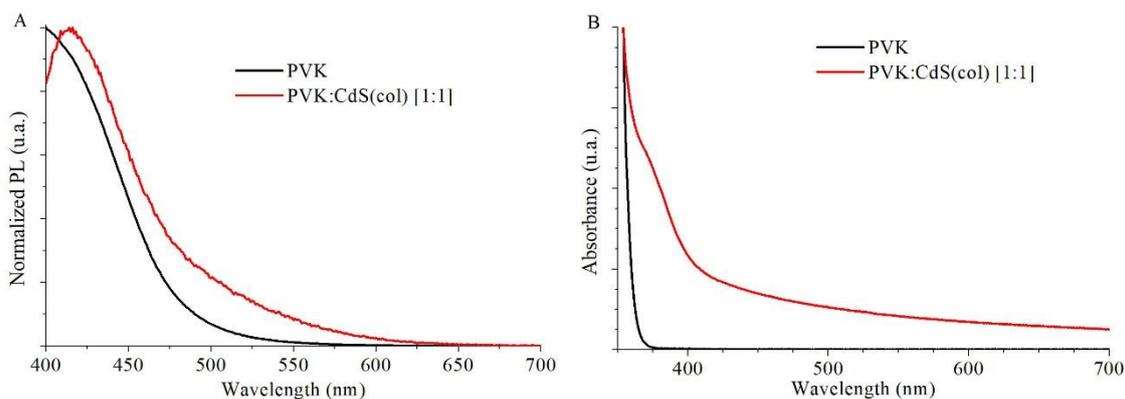
Como asevera Ye *et al.* la emisión de los picos y el hombro sugieren que el polímero PVK, a temperatura ambiente, genera una gran cantidad de excitones triples debido a la excitación producida por la diferencia de tensión. Aumentando está producción con el aumento de tensión que circula por el dispositivo, figura 7.3.b.

## 7.2. FABRICACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS BASADOS EN PVK CON NANOPARTÍCULAS DE CdS COLOIDALES

En el apartado anterior, se han establecido cuales son las condiciones de fabricación de los dispositivos LEDs basados en el PVK, (4000 rpm, como velocidad en el proceso de spin-coating y 3% en peso como concentración de la disolución que conformará la capa activa). Ahora se estudiará la fabricación dispositivos basados PVK y agregando nanopartículas de CdS. Estas nanopartículas serán de los dos tipos estudiados en esta tesis; CdS sintetizadas en disolución de forma coloidal y nanopartículas de CdS sintetizadas de la misma forma con posterior tratamiento de evaporación de disolvente. Desde ahora CdS(col) y CdS(eva), respectivamente.

### 7.2.1. Caracterización óptica de la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS coloidales disueltas en DMSO

Para incluir las nanopartículas de CdS en la capa activa de los LEDs basados en PVK, se prepararon tres disoluciones de PVK en tolueno mezclándolas con la disolución de nanopartículas de CdS en DMSO, debido a que han sido sintetizadas mediante la ruta de descomposición de tiolatos. Al no conocer la cantidad exacta de nanopartículas elaboradas, se realizó la suposición de que todo el precursor metálico se convierte en nanocrystal. La solución de la capa activa mantuvo una concentración del 3% y guardando la ratio en masa de [PVK:CdS(col)], [1:0,5], [1:1] y [1:2]. Además, se preparó una disolución al 3% de PVK en tolueno sin nanopartículas, que se empleó como referencia, para la comparación con la muestra con CdS en las mediciones de absorción óptica y fotoluminiscencia. A continuación, se muestran los resultados de la disolución de PVK:CdS(col) [1:1] comparándola con la disolución de referencia.



**Figura 7.4.** Espectro normalizado de fotoluminiscencia (a) y espectros de absorción (b) de las disoluciones de las capas activas. PVK negro y PVK:CdS(col) (1:1) en rojo.

Como en el resto de los espectros de fotoluminiscencia, la longitud de onda de excitación es 365 nm. En la figura 7.4.a., ambas disoluciones muestran un pico dominante, correspondiente al PVK, pero la presencia de las nanopartículas, la curva roja, modifica la posición máxima de emisión del pico dominante y añade un hombro en longitudes de onda mayores. El pico dominante en el espectro de PVK sin nanopartículas presenta su máximo alrededor de 400 nm, correspondiente a la emisión del PVK [149].

En cambio, el pico dominante del espectro de PVK dopado con las nanopartículas sufre un desplazamiento al rojo. Aunque en este caso la longitud de onda del máximo de emisión del pico está alrededor de 415 nm, corresponde también a la emisión del PVK, pero desplazado. La alta polaridad del disolvente utilizado, DMSO, hace que disminuya la distancia entre las moléculas del polímero, aumentando el campo de polarización local. Este aumento es lo que produce el desplazamiento del PVK en la curva de PVK:CdS(col) [1:1], [150].

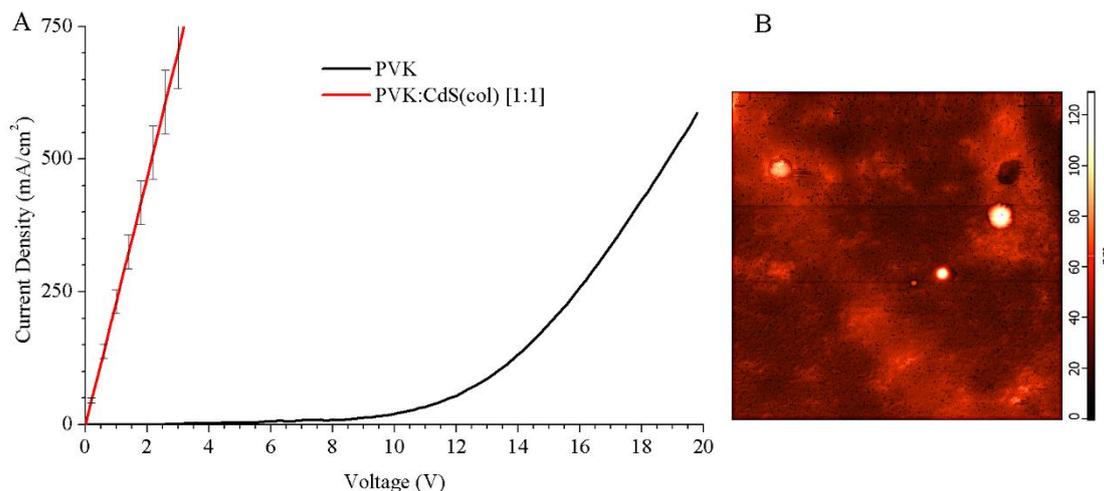
Las nanopartículas ejercen su influencia en la curva de PVK con CdS, como se observa que el pico no es simétrico. La intensidad de emisión es baja porque, por un lado, la emisión de las nanopartículas está muy próxima a la emisión del PVK y por otro, la cantidad reducida de CdS que se ha incluido en la disolución.

En la figura 7.4.b. se representa la absorción óptica de las disoluciones que conformaran las capas activas. El espectro de PVK con nanopartículas muestra una absorción de fondo mayor a partir de 370 nm que la muestra de referencia. El espectro de PVK dopado con nanopartículas muestra un hombro alrededor de los 400 nm, debido a la presencia del CdS.

### 7.2.2. Fabricación de LED basados en PVK dopado con nanopartículas de CdS coloidales disueltas en DMSO

Se fabricaron LEDs orgánicos mediante la técnica del spin-coating. Para la capa activa se empleó la disolución medida en el apartado 7.2.1., es decir, nanopartículas de CdS coloidales disueltas en DMSO con PVK disuelto en tolueno, con una proporción en masa de 1:0,5, 1:1 y 1:2. Estas disoluciones mantuvieron una concentración de 3% en peso. La capa de PEDOT:PSS se depositó a 6000 rpm y después se secó a 100 °C durante 60 minutos. Y la capa activa se centrifugó a 4000 rpm, secándose a 80 °C durante una hora. Como referencia, una disolución al 3% en peso de PVK disuelto en tolueno, se utilizó como capa activa en un LED. La idoneidad de estas condiciones se aseveró en el apartado 7.1.

Medidas las curvas J-V (densidad de corriente versus tensión) de los dispositivos, se observa que los LED dopados con nanopartículas en disolución muestran un comportamiento altamente resistivo y no muestran ningún tipo de electroluminiscencia (figura 7.5.b). En esta figura, sólo se representa el dispositivo de PVK:CdS(col) [1:1] comparándola con la disolución de referencia, debido a que el resto de LEDs dopados con CdS(col) exhibieron el mismo comportamiento.



**Figura 7.5.** Curvas J-V de los LEDs fabricados (a) e imagen AFM (b) correspondiente a los LEDs con capa activa compuesta por PVK:CdS(col).

Todos los dispositivos conformados con capa activa de PVK dopado con nanopartículas presentaron superficies no uniformes, como se muestra en la figura 7.5.b, donde se observa la caracterización por un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) de estos LEDs.

En el proceso de spin-coating, los disolventes son eliminados gracias a la velocidad y tiempo de rotación que se emplea en el proceso de fabricación. Para concretar estos dos parámetros hay que tener en cuenta la densidad y viscosidad de los disolventes. Pero para no modificar las condiciones de fabricación, el tiempo y la velocidad de rotación, se mantuvieron constantes. En este proceso los disolventes están bajo la gravedad, la fuerza centrífuga y una fuerza de rozamiento causada por la propia viscosidad de cada disolvente. Esta última es una fuerza de fricción, contraria a la fuerza centrífuga. La densidad del disolvente aumenta la fuerza centrífuga y la viscosidad aumenta la fuerza de fricción. Por tanto, se puede establecer que la relación densidad / viscosidad condiciona significativamente el proceso de spin-coating. La relación para el tolueno es de 1,47 y para el DMSO es sólo de 0,55.

El DMSO puede evitar una eliminación adecuada del tolueno debido a que su relación de densidad / viscosidad es más baja que la del tolueno. Esta diferencia provoca que las zonas donde el tolueno está presente, no se eliminen correctamente, quedando muestras de tolueno debajo de la capa del DMSO. También hay que tener en cuenta, que la relación de densidad / viscosidad más baja del DMSO hace que este disolvente, permanezca en la parte superior de la capa activa, permaneciendo más tiempo sobre la superficie de la película antes de ser expulsado del sustrato. Los disolventes podrían haberse eliminado aumentando la velocidad de centrifugado o el tiempo en el proceso, pero al aumentar estos parámetros, ya no serían las condiciones idóneas especificadas en el apartado 7.1. y las nanopartículas probablemente serían eliminadas por el aumento de fuerza centrífuga.

Como se ha explicado en apartados anteriores, para eliminar los restos de los disolventes se realiza un proceso de calentamiento. Este proceso evapora los remanentes de tolueno presentes en la capa y debido a esto, se formaron pequeños cráteres (puntos negros presentes en la figura 7.5.b). Al estudiar estos cráteres, se calcula que de media tienen una profundidad  $12,5 \pm 0,6$  nm. Durante la fase siguiente del proceso de fabricación, se depositó la capa de aluminio. El aluminio puede introducirse por los agujeros producidos por la evaporación del tolueno, pudiendo causar pequeños cortocircuitos que generarían el comportamiento resistivo que se ha observado en las curvas J-V, en la figura 7.5.a.

Se observan algunas aglomeraciones circulares blancas de unos cientos de nanómetros. Estos hacinamientos aislados alcanzan cerca de 100 nm de altura y pueden ser debido a la acumulación de CdS ya que las nanopartículas están envueltas en tiofenol, soluble en DMSO y permanecerían en el disolvente. Al evaporarse los remanentes de DMSO, por el proceso de calentamiento ejecutado después del proceso de spin-coating, las nanopartículas permanecieron en las aglomeraciones.

La aparición tanto de los cráteres como de las aglomeraciones reducen el espesor de la capa activa en determinadas zonas y su presencia puede haber generado cortocircuitos que justifican el comportamiento resistivo de los dispositivos y la no activación de la luminiscencia de los LEDs.

### 7.3. FABRICACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS DE CdS EVAPORADAS

Estudiada la posibilidad de fabricación de LEDs con su capa activa formada por PVK y nanopartículas de CdS coloidales y observado su mal funcionamiento, se evaluó, en esta parte de la investigación, el comportamiento de las nanopartículas de CdS evaporadas, sintetizadas en el apartado 6.1.2. embebidas en el polímero PVK. Además del análisis de los dispositivos constituidos por PVK y nanopartículas de CdS evaporadas.

En este apartado también se evalúa la inclusión de nanopartículas de CdS evaporadas en células orgánicas solares, con capa activa compuesta por PCBM:P3HT.

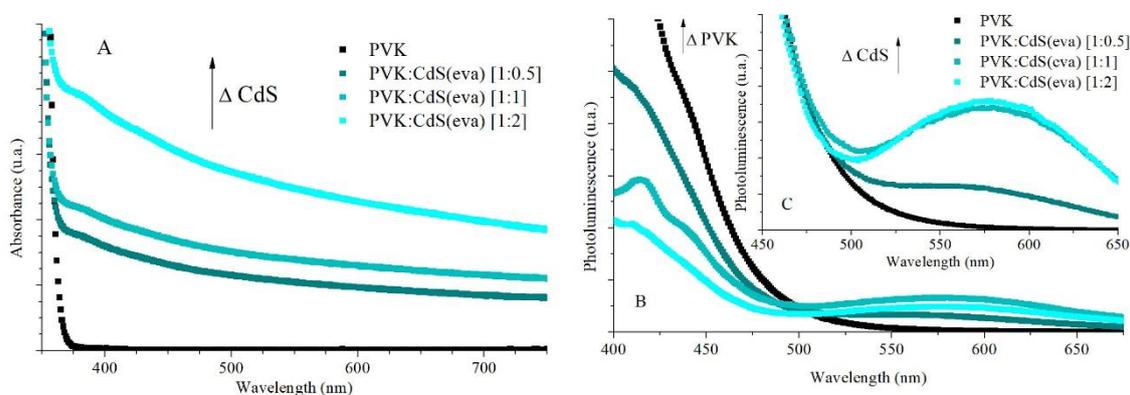
#### 7.3.1. Caracterización óptica de la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS evaporadas

Para examinar la influencia de las nanopartículas evaporadas en el PVK, se formaron cuatro disoluciones diferentes donde se mezcló el PVK con estas nanopartículas en diferentes proporciones como indica la tabla 7.1. Se disolvieron los solutos en tolueno manteniendo invariable la concentración, 3% en peso.

PVK:CdS(eva)	PVK	CdS(eva)
1:0	0,0401 g	-----
1:0,5	0,0268 g	0,0134 g
1:1	0,0201 g	0,0201 g
1:2	0,0134 g	0,0268 g

**Tabla 7.1.** Relación estequiométrica de las disoluciones formadas por el polímero PVK y las nanopartículas de CdS evaporadas.

Preparadas las disoluciones expuestas en la tabla anterior, se realizaron las medidas de absorción óptica y de fotoluminiscencia de las disoluciones. Se empleó, como longitud de onda de excitación,  $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ . Los resultados de estas medidas se exhiben en la figura siguiente, figura 7.6.



**Figura 7.6.** Espectros de absorción (a), fotoluminiscencia (b) y fotoluminiscencia normalizada (c) de las disoluciones de PVK mezclado con diferentes cantidades de nanopartículas de CdS evaporado.

En la figura 7.6.a. se detalla la absorción de las disoluciones. Se observa que la inclusión de nanopartículas incrementa la absorción de las muestras. Además, también

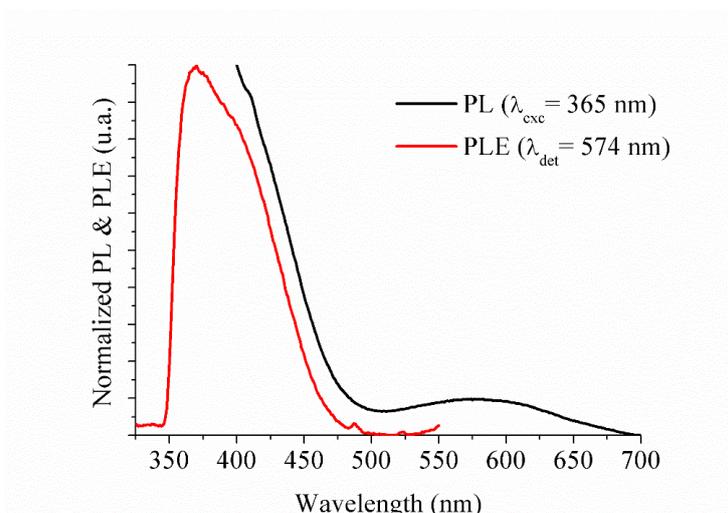
se constata que este incremento de absorción aumenta con la inclusión de un mayor número de nanopartículas presentes en las disoluciones.

A altas longitudes de onda, las disoluciones con nanopartículas evaporadas presentan una absorción de fondo que también es mayor con el aumento de nanopartículas presentes en las muestras. Las nanopartículas no se disuelven en tolueno, sino que se dispersan originando turbidez en la disolución. Esta turbidez puede producir la absorción de fondo que se advierte en la figura, además de los diferentes factores comentados en el capítulo 6. En bajas longitudes de onda, en los espectros de absorción de las muestras con nanopartículas, se perciben dos hombros, uno alrededor de 380 nm y otro alrededor de 450 nm. La aparición de los dos hombros apoya la hipótesis de la presencia de dos tipos de estructuras de las nanopartículas, expresado en el capítulo 6 de esta investigación [140].

En el análisis de los espectros de fotoluminiscencia de las disoluciones híbridas, se observó el típico proceso de extinción del polímero, en la fotoluminiscencia del PVK con el incremento de nanopartículas de CdS presente en las muestras. Además, el incremento de CdS en las disoluciones, al tener todas las muestras la misma concentración, produce una disminución de la cantidad de PVK que genera un decrecimiento en la intensidad de emisión que se detalla en la figura 7.6.b.

La presencia de las nanopartículas en el polímero, genera una transferencia de carga entre ambos componentes [151]. En el PVK, los electrones del HOMO del polímero se excitan cuando los fotones son absorbidos. En el momento en que están presentes las nanopartículas evaporadas, los electrones excitados pueden migrar a la banda de conducción del CdS o al LUMO del polímero. Esta posible transferencia de carga produce un decaimiento en la luminiscencia del PVK [144].

Al normalizar los espectros de fotoluminiscencia de las disoluciones, al máximo pico de emisión del PVK, figura 7.6.c, se percibe la influencia de nanopartículas de CdS evaporadas alrededor de 575 nm.



**Figura 7.7.** Fotoluminiscencia y fotoluminiscencia de excitación de la disolución de PVK dopado con nanopartículas de CdS evaporado [1:2].

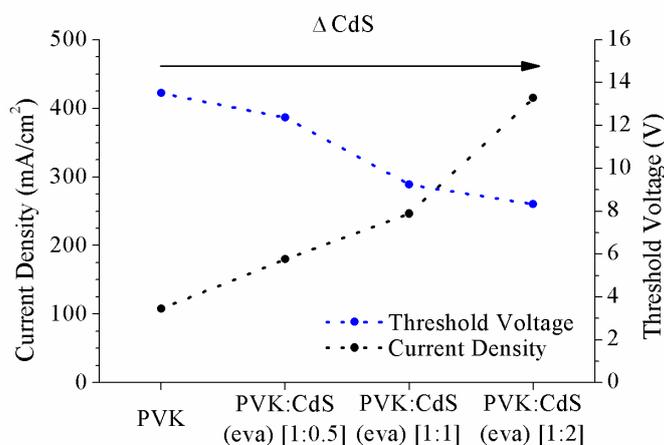
En la capa activa compuesta por PVK y nanopartículas evaporadas se comprueba que existe transferencia de energía entre el polímero y la nanopartícula. En la figura 7.7. se representa la fotoluminiscencia del PVK dopado con nanopartículas y la fotoluminiscencia de excitación de la misma muestra. De la PL, bajo una excitación de 365 nm, se observa la influencia de las nanopartículas y como se ha comentado, su pico de máxima emisión está localizado alrededor de 575 nm.

### 7.3.2. Fabricación de LED basados en PVK dopado con nanopartículas de CdS evaporadas

Para evaluar la posibilidad de incluir las nanopartículas evaporadas en los dispositivos se fabricaron LEDs utilizando el proceso de spin-coating, empleando las disoluciones sintetizadas en el apartado anterior, para constituir las capas activas. Como velocidad de giro se utilizó 4000 rpm. En estos dispositivos se incorporan las nanopartículas elaboradas en el capítulo 3 de esta investigación y la capa activa está conformada por las disoluciones que se fabricaron en el apartado anterior. Según estos criterios se fabricaron cuatro tipos de LEDs distintos. Uno se utilizó como referencia, pues su capa activa está compuesta únicamente por PVK, y los otros tres, su capa activa de PVK está dopada con nanopartículas siguiendo las siguientes proporciones en peso; [PVK:CdS(eva)] = [1:0,5], [1:1] y [1:2], respectivamente.

Una vez fabricados los dispositivos se caracterizaron mediante las mediciones de la densidad de corriente frente la tensión (curvas J-V) y analizando su electroluminiscencia.

Medidas las curvas J-V, se observó que, a mismos valores de tensión, la densidad de corriente crece con el aumento de la cantidad de nanopartículas presente en los dispositivos. El crecimiento de la densidad de corriente es proporcional a la presencia de las nanopartículas. Estas reducen la tensión umbral de los diodos, siendo menor en los dispositivos con mayor cantidad de CdS evaporado y mayor en la LED utilizado como referencia, tal y como se puede ver la figura 7.8.

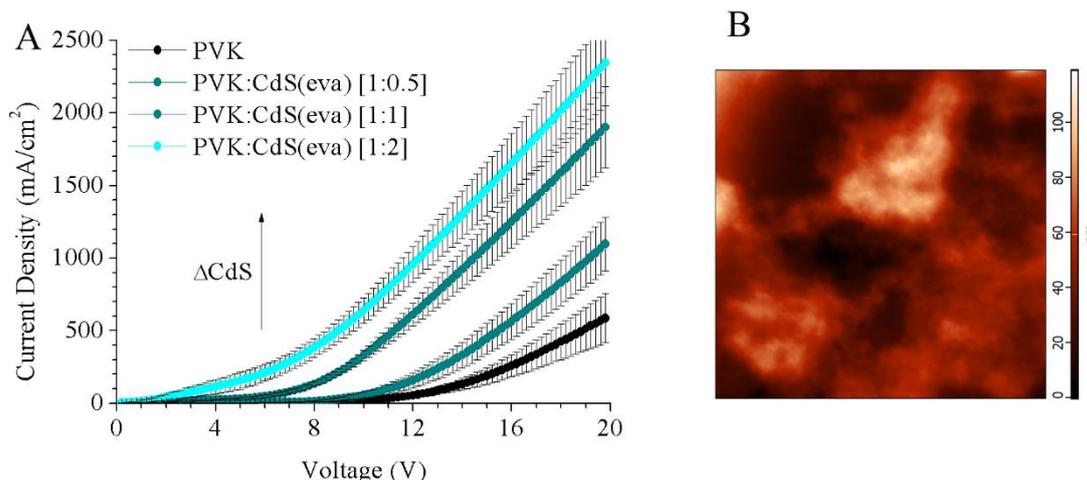


**Figura 7.8.** Tensión umbral (V) y densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>) medida a la tensión umbral de los LEDs fabricados, tanto el de referencia como los de PVK dopados con diferentes proporciones de nanopartículas de CdS evaporadas.

Las relaciones analizadas de los valores de tensión umbral y de densidad de corriente de los dispositivos, se confirman en la figura 7.9.a y en la tabla 7.2. Como en el caso de los dispositivos dopados con nanopartículas coloidales, se realizó el análisis de la capa activa haciendo uso de imágenes AFM. En la capa activa del dispositivo con PVK dopado con nanopartículas de CdS evaporado [1:2], no se observan los cráteres y montículos que aparecían en los dispositivos anteriores (figura 7.5.b). Pero en la figura 7.9.b se puede ver grandes aglomeraciones de nanopartículas en la superficie del dispositivo (capa rugosa). Este tipo de dispositivos es muy sensible a la rugosidad de las superficies de las capas que los conforman, pero, aunque estos dispositivos con capas muy rugosas, también presentan electroluminiscencia.

LEDs	Tensión umbral (V)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )
PVK:CdS(eva) [1:0]	13,51 V	107,69 mA/cm <sup>2</sup>
PVK:CdS(eva) [1:0.5]	12,37 V	179,82 mA/cm <sup>2</sup>
PVK:CdS(eva) [1:1]	9,25 V	246,40 mA/cm <sup>2</sup>
PVK:CdS(eva) [1:2]	8,32 V	414,92 mA/cm <sup>2</sup>

**Tabla 7.2.** Relación de los valores de tensión umbral (V) y densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>) medida a la tensión umbral de los LEDs fabricados, tanto el de referencia como los de PVK dopados con diferentes proporciones de nanopartículas de CdS evaporadas.



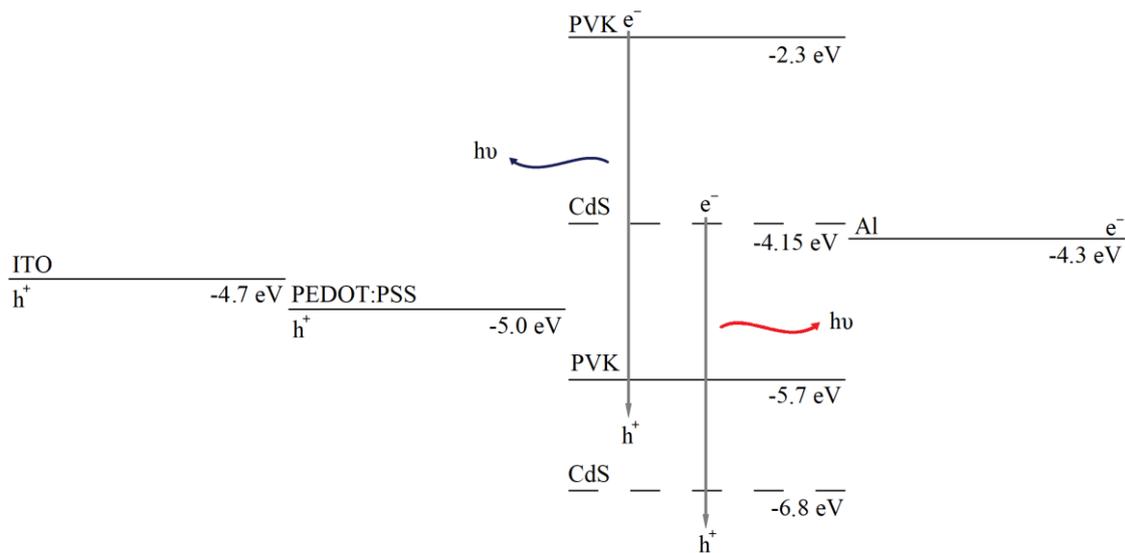
**Figura 7.9.** Curvas J-V de los LEDs fabricados (a) y (b) imagen AFM correspondiente al LED con PVK dopado con nanopartículas de CdS evaporado con la relación [1:2].

En la figura 7.10., se detalla el alineamiento de bandas de la estructura ITO/PEDOT:PSS/PVK:CdS/Al. En ella, la barrera de potencial para la inyección de electrones es de 2 eV para el dispositivo de referencia con capa activa constituida únicamente con PVK. El LUMO del polímero PVK está localizado a -2,3 eV [39] y para el aluminio es de -4,3 eV [39]. El uso de las nanopartículas de CdS, embebiéndolas en el PVK hacen decrecer la barrera energética para la inyección de electrones. La afinidad electrónica de las nanopartículas de CdS depende principalmente de la energía del borde de la banda de conducción. La banda del gap para las nanopartículas evaporadas, fue calculada mediante la absorción óptica (tabla 7.1.) y tiene un valor de 2,65 eV. Si el borde de la banda de valencia del CdS es -6,8 eV, conocido el borde de absorción, la energía para alcanzar la banda de conducción aumenta hasta -4,15 eV, un valor más próximo al

LUMO del PVK, que el comentado del aluminio. Este hecho justifica el aumento de la densidad de corriente a mismos valores de tensión, es decir, existe una mejora en la conducción eléctrica de los dispositivos. Además, los electrones se mueven hacia la banda de conducción de las nanopartículas con mayor facilidad que hacia el PVK.

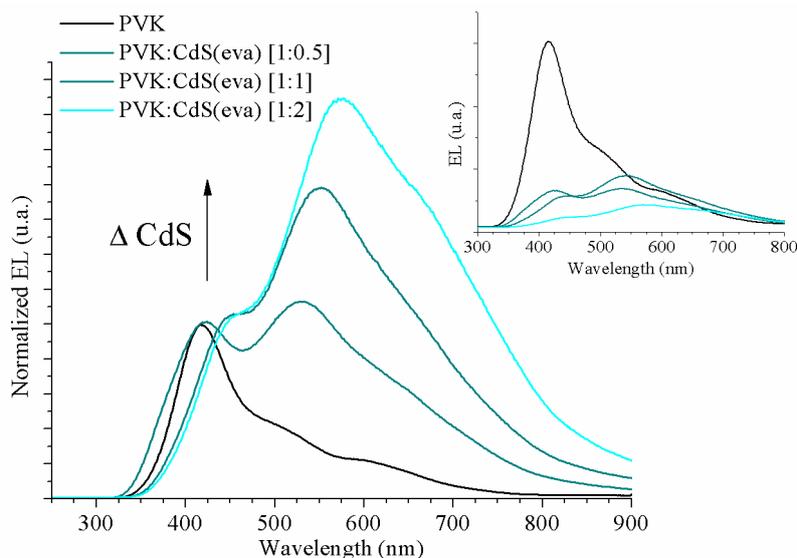
El incremento de la cantidad de nanopartículas en los dispositivos, aumenta las áreas con el potencial más cercano al PVK. Al aumentar el tamaño de estas zonas, la conducción eléctrica mejora con la cantidad de nanopartículas evaporadas presentes en los dispositivos.

Los dispositivos de PVK dopados con nanopartículas coloidales en DMSO tienen su banda de conducción a  $-3,55$  eV, un valor no tan próximo al potencial del aluminio como las nanopartículas evaporadas, luego los dispositivos con nanopartículas evaporadas tienen mejores propiedades eléctricas que los dispositivos con nanopartículas disueltas en DMSO. Además, aunque los estudios realizados mediante el TGA, indicaron que las nanopartículas no sufrirían cambios debido a la temperatura, es posible que ciertos ligandos se desprendieron de las nanopartículas. Al existir esas vacantes, se favorece la conexión entre los núcleos de CdS y el PVK mejorando el comportamiento eléctrico.



**Figura 7.10.** Diagrama energético de los LEDs fabricados. Cuya estructura es ITO/PEDOT:PSS/PVK:CdS/Al.

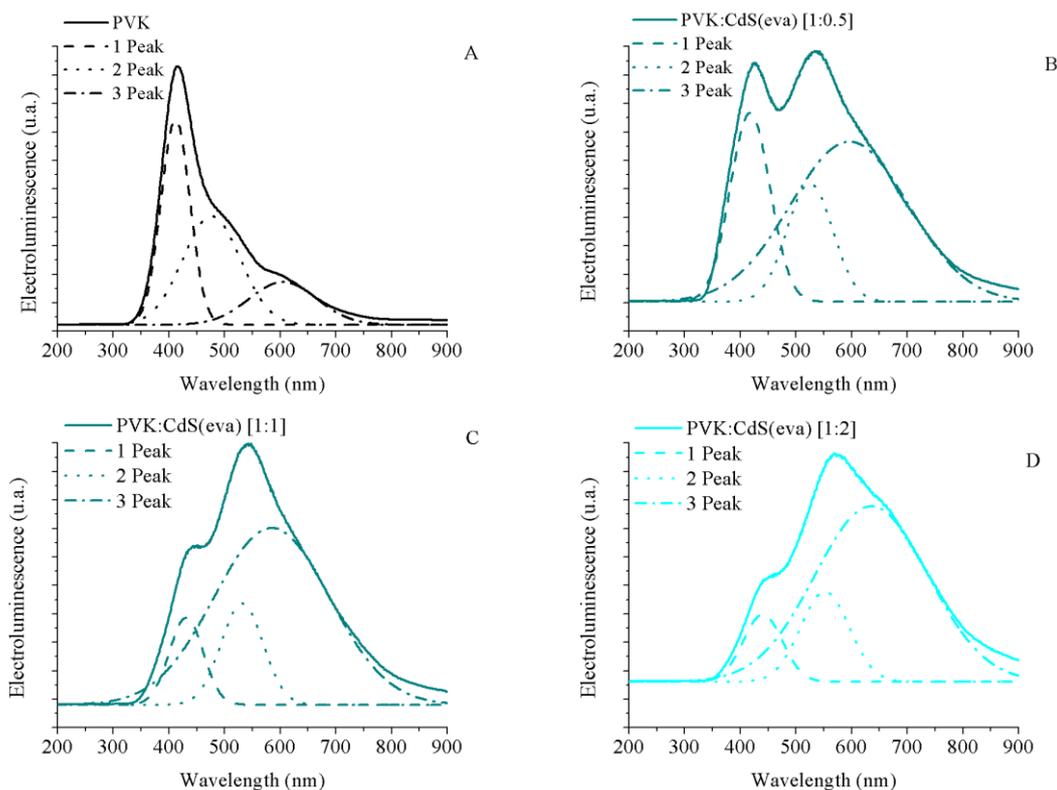
Se llevaron a cabo también las medidas de electroluminiscencia. Estas mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones y con el mismo valor de tensión en todos los dispositivos, tanto en el de PVK de referencia como en los dopados con nanopartículas evaporadas. El primer elemento significativo que desprenden las mediciones, es que la intensidad de emisión disminuye con la inclusión de las nanopartículas en los dispositivos como se detalla en la figura 7.11.



**Figura 7.11.** Electroluminiscencia normalizada de los LEDs con PVK dopados con CdS evaporado.

En la referencia se observa un pico dominante a 412 nm de longitud de onda y dos hombros diferenciados a mayor longitud de onda. Como se ha indicado en la sección 7.1, el pico dominante es consecuencia de que el polímero PVK es un polímero fuertemente polar. El hombro que se localiza a 477 nm, procede de la emisión fosforescente del polímero y el hombro a mayor longitud de onda se atribuye al electrón del PVK.

En el resto de dispositivos, su electroluminiscencia muestra también tres picos diferenciados. Para localizar la emisión máxima de cada pico y hombro presente se realizó la descomposición gaussiana (figura 7.12.b, c y d). Se indica el valor de cada pico en la tabla 7.3. También se realizó la deconvolución gaussiana para el dispositivo de referencia figura 7.12.a.



**Figura 7.12.** Descomposición gaussiana de los espectros de electroluminiscencia de los LEDs de PVK y de los dopados con nanopartículas evaporadas. (a) Referencia, (b) PVK:CdS [1:0.5], (c) PVK:CdS [1:1] y (d) PVK:CdS [1:2].

En los espectros de los dispositivos híbridos, compuestos por PVK y nanopartículas, el pico de emisión en longitudes de onda más bajas, proviene del polímero de PVK. Del estudio se observa también que la influencia en la electroluminiscencia de este pico disminuye con el incremento de nanopartículas de CdS presente en las muestras. Es decir, que la influencia del PVK en la emisión del pico a bajas longitudes de onda del espectro de electroluminiscencia es inversamente proporcional a la cantidad de nanopartículas en la capa activa del dispositivo.

Existen dos posibles razones que pueden justificar este comportamiento. La disolución que conforma las capas activas de estos dispositivos se mantiene al 3%. En los LEDs donde hay mayor presencia de nanopartículas, la cantidad de PVK disminuye. Por tanto, una menor cantidad de PVK en la capa activa puede disminuir la influencia del polímero en la electroluminiscencia de los LEDs [152]. La otra posibilidad, es que, como se ha indicado en la figura 7.10, la diferencia energética entre la banda de conducción del CdS y el LUMO del PVK es alrededor de 2 eV, modificando el flujo de electrones hacia el polímero. La disminución de la intensidad de la electroluminiscencia del pico de menor longitud de onda, también podría explicar esta migración de electrones. Ya que una proporción de portadores no volverá al polímero sino a las trampas de las nanopartículas.

LEDs	Longitud de onda del máximo de emisión			Incremento en la emisión respecto al pico normalizado	
PVK:CdS(eva) [1:0]	412 nm	477 nm	606 nm	54,3 %	23,3 %
PVK:CdS(eva) [1:0.5]	418 nm	524 nm	596 nm	67,8 %	86,8 %
PVK:CdS(eva) [1:1]	431 nm	530 nm	605 nm	112,9 %	181,5 %
PVK:CdS(eva) [1:2]	441 nm	552 nm	636 nm	120,1 %	195,6 %

**Tabla 7.3.** Posición de la emisión máxima de cada pico de los dispositivos, desde el LED de PVK de referencia a los dopados con nanopartículas. Las longitudes de onda fueron calculadas mediante la descomposición gaussiana de los espectros. También se muestra el incremento o decaimiento en la intensidad de emisión de los picos respecto al pico normalizado en la figura 7.12.

En los espectros de los LEDs con nanopartículas, el pico más alto y el hombro a mayores longitudes de onda que el pico identificado con el PVK, se deben a la emisión del CdS, al observar la figura 7.11, donde la influencia en el espectro de ambos, aumenta notablemente en relación a las nanopartículas de CdS incorporada en los dispositivos.

Como se ha indicado en la evaluación de TEM realizada en el capítulo 3, después de la evaporación, algunos nanocristales de CdS han crecido y cambiado su estructura cristalina evolucionando, de estructura cúbica a hexagonal. A través de la descomposición gaussiana, se puede relacionar la emisión con mayor intensidad de las nanopartículas hexagonales, con el hombro de longitud de onda mayor (cerca de 600 nm) del espectro, y la contribución más débil, a las nanopartículas con estructura cúbica que aumentan la emisión de la electroluminiscencia a su máxima intensidad en longitudes de onda próximas a 550 nm para los LED híbridos.

Así, el segundo pico obtenido de la descomposición gaussiana para los LED híbridos, se atribuye a nanopartículas que han sufrido una alteración mínima después del proceso de evaporación. Estos nanocristales con menor diámetro, son los que poseen la estructura cúbica. Esta emisión se asume en el rango entre 524 nm y 552 nm (Tabla 7.3) para los LED que se muestran en la figura 7.11. Existe un pequeño desplazamiento hacia el rojo respecto a la emisión de fotoluminiscencia de las nanopartículas de CdS sintetizadas en DMSO (figura 7.4.) pero este fenómeno es esperable en la electroluminiscencia pues se producen los diversos procesos de la fotoluminiscencia inducida [153].

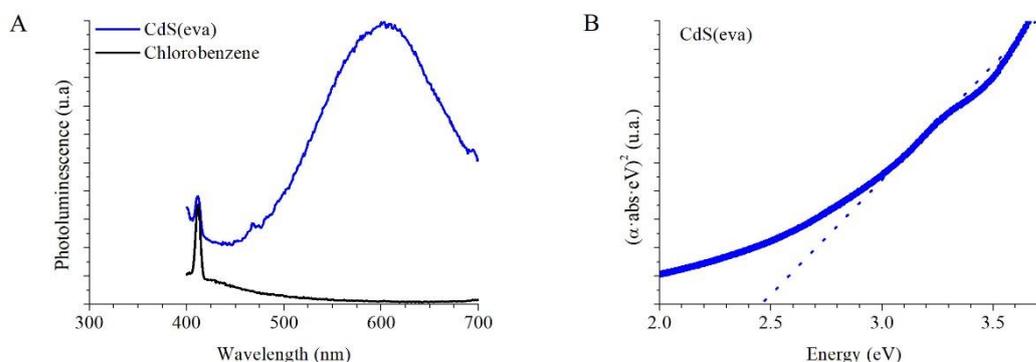
La curva gaussiana responsable del hombro en las mayores longitudes de onda en los espectros de electroluminiscencia, se identifica con las nanopartículas de CdS con disolvente evaporado de mayor tamaño. Identificadas con una estructura cristalina hexagonal. Esta es la principal contribución a la electroluminiscencia en estos dispositivos. La electroluminiscencia de estos nanocristales más grandes, también presenta un pequeño desplazamiento al rojo si se compara con la emisión de fotoluminiscencia registrada en torno a 590 nm, en la figura 7.6.b.

Los resultados obtenidos en los últimos apartados, fueron publicados el año 2019, en la revista *Nanomaterials*, bajo el título, *Expanded Electroluminescence in High Load CdS Nanocrystals PVK-Based LEDs* [154].

### 7.3.3. Caracterización óptica de la disolución de P3HT:PCBM dopada con nanopartículas de CdS evaporadas

Según la bibliografía [108], también se puede emplear las nanopartículas de CdS para mejorar las células solares con su capa activa de P3HT:PCBM. Al igual que en el polímero PCBM, las nanopartículas de CdS actúan como aceptor de cargas, además las funciones de trabajo están muy próximas [39] ( $-6\text{ eV} \sim -4,3\text{ eV}$ ) para el PCBM y ( $-6,6\text{ eV} \sim -4,3\text{ eV}$ ) para el CdS). También, el ligando de tiofenol que envuelve las nanopartículas, favorece el transporte por la resonancia del anillo aromático presente en el tiofenol [54]. Por tanto, se espera que la adición de CdS en la capa activa de P3HT:PCBM mejore las propiedades eléctricas de las células solares.

Para incorporar las nanopartículas en las células solares se sintetizaron siguiendo lo indicado en el apartado 6.1.2. con los siguientes resultados.



**Figura 7.13.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS redispersadas en clorobenceno.

	Borde de absorción		Pico emisión	Diámetro (Brus)
<b>CdS (eva)</b>	2,46 eV	504,9 nm	601 nm	8,42 nm

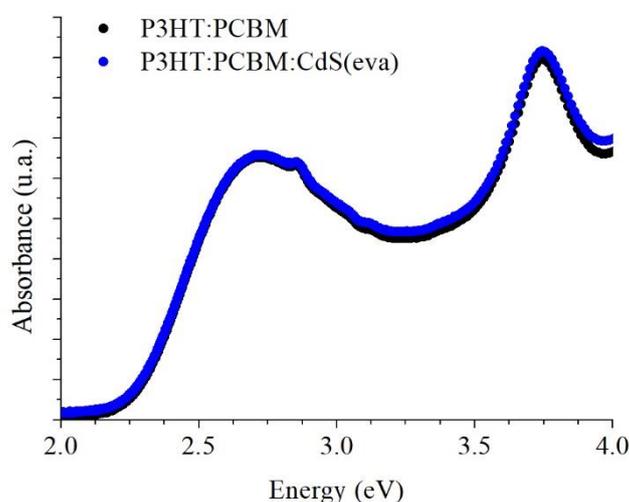
**Tabla 7.4.** Caracterización de nanopartículas de CdS redispersas en clorobenceno tras el proceso de evaporación para eliminar el DMSO. Valores del borde de absorción, la longitud de onda del máximo pico de emisión y el diámetro calculado por la ecuación de Brus.

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas se visualiza en la figura 7.13. y en la Tabla 7.4. El CdS sintetizado, presenta en su fotoluminiscencia un pico a longitudes bajas, alrededor de 400 nm. Este pico se identifica con el disolvente empleado, como se detalla en la figura 7.13.a. Se observa este pico inicial debido a que la concentración de la disolución empleada para la medición de la PL era lo suficiente baja para que la influencia del disolvente se haga presente. En la imagen de la fotoluminiscencia se localiza el pico dominante de la emisión del CdS, en la longitud de onda de 601 nm.

Para definir convenientemente el pico excitónico de las nanopartículas, se realiza la transformación con la relación de Tauc [122]. El borde de absorción se encuentra a 504,9 nm y aplicando la relación de Brus [50] se calcula un tamaño de 8,42 nm. Destaca como en el resto de nanopartículas sintetizadas en esta tesis, que la emisión del CdS se produce por sus estados superficiales trampa.

Las capas activas de las células solares se conformaron siguiendo el siguiente ordenamiento. Se preparó una disolución de [P3HT:PCBM] con una ratio en peso de [1:0,9]. Siguiendo a Imran *et al.* [108], se introdujeron las nanopartículas con una ratio de [P3HT:PCBM:CdS(eva)] = [1:0,9:0,4] en peso. Se seleccionó 0,4 como proporción de las nanopartículas porque Imran realiza un experimento de células solares con capa activa de P3HT:PCBM modificando las proporciones de CdS. En su estudio modifica la ratio de nanocristales, variando de 0 a 0,6. Estas variaciones tienen su máximo en la relación seleccionada. Obteniendo valores de factor de llenado de 63,59 % frente a los 54,97 % de la referencia y aumentando la eficiencia de 2,95% a 4,41% [108].

Por tanto, recogiendo estos datos bibliográficos, se conformaron dos disoluciones, [P3HT:PCBM] = [1:0,9] y [P3HT:PCBM:CdS(eva)] = [1:0,9:0,4]. La primera se empleó como referencia y la segunda para evaluar la influencia de las nanopartículas.



**Figura 7.14.** Espectros de absorción de las disoluciones de las capas activas. En negro la absorción de la mezcla P3HT:PCBM y en azul, la absorción de la capa activa dopada con nanopartículas de CdS evaporadas.

Se realizó la absorción óptica de las disoluciones comentadas (figura 7.14). En esta, las nanopartículas de CdS no influyen en la absorción de la mezcla de P3HT:PCBM. Es debido a que las funciones de trabajo del CdS y del PCBM están muy próximas [61]. Por tanto, la energía del PCBM enmascara el borde de absorción de los nanocristales, haciendo imposible localizar la influencia de las nanopartículas en la mezcla de P3HT:PCBM.

#### 7.3.4. Fabricación de células solares basados en P3HT:PCBM dopado con nanopartículas de CdS evaporadas

El paso siguiente a la caracterización de las nanopartículas de CdS es su inclusión en células solares. Para ello, se empleó las disoluciones conformadas en el apartado 7.3.3. para la fabricación de las células.

Las células solares se fabricaron siguiendo la siguiente estructura invertida. ITO / ZnO / P3HT:PCBM:CdS(eva) / Au. Las células solares con esta estructura, están basadas

en un ordenamiento de las capas tal que el ánodo y cátodo intercambian sus roles en el dispositivo. Es decir, el ánodo de una estructura directa, se convierte en el cátodo y el cátodo en el ánodo [155-158]. Esta transformación se consigue modificando la función de trabajo del dispositivo consiguiendo que el transporte de cargas se realice en sentido contrario a como ocurre en la estructura directa. Se elimina el PEDOT:PSS y se sustituye por óxido de zinc (ZnO) [159], modificando las energías de bandas de (-5,1 ~ -5 eV) del PEDOT:PSS a (-4,4 ~ -4,2 eV) del ZnO [39] y sustituyendo el aluminio por el oro, de -4,3 a -5,1 eV [39]. También se suele emplear el aluminio y la plata, pues con la presencia del ZnO, ya se consigue invertir la estructura. Se prefiere el empleo de la plata al aluminio, pues este inyecta mayores portadores de carga al dispositivo. Una de las ventajas que origina este cambio de estructura es la eliminación del PEDOT:PSS, solventando los problemas que puede originar la deposición de la capa de PEDOT:PSS sobre el ITO [155]. El inconveniente de esta tecnología es que para conseguir el cambio en la función de trabajo del dispositivo es necesario depositar la última capa con metales mucho más caros que los empleados en la estructura directa, el oro o la plata en sustitución del aluminio.

Se sintetizó la disolución de ZnO, para ello se disolvió acetato de zinc con una concentración de 0,16 gr/ml, en una mezcla de 2-metoxietanol y etanolamina (24:1). Se deposita la capa de ZnO con la técnica del spin-coating con una velocidad de 800 rpm durante dos minutos. Posteriormente, se seca 180 °C durante 5 minutos, para terminar de cristalizar la capa. La deposición de la capa activa de P3HT:PCBM:CdS(eva) y P3HT:PCBM también con spin-coating estático a 800 rpm durante dos minutos. Con un recocido a 120 °C durante 20 minutos. Mediante el empleo de una cámara de vacío se deposita la última capa de oro.

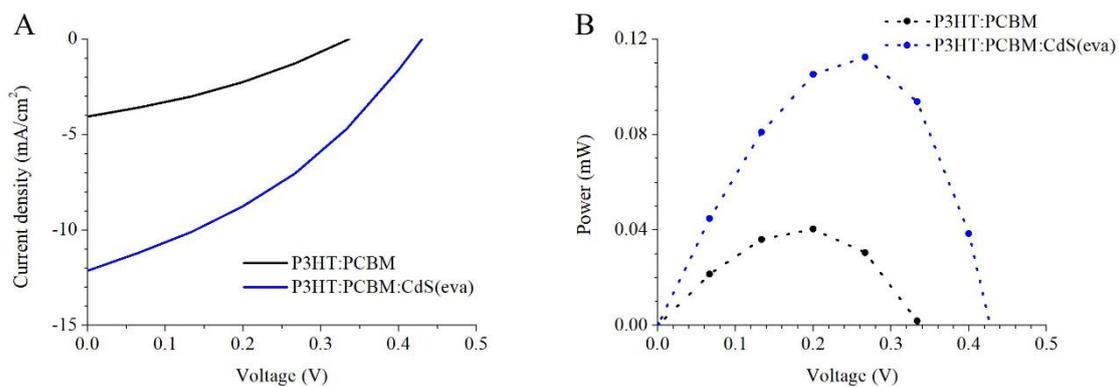


Figura 7.15. Caracterización eléctrica de las células solares fabricadas (a) y la potencia de las mismas (b).

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$P_{MPP}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
P3HT:PCBM	4,04 mA/cm <sup>2</sup>	0,34 V	0,0404 mW	33,00 %	0,45 %
P3HT:PCBM:CdS(eva)	12,12 mA/cm <sup>2</sup>	0,43 V	0,1124 mW	35,97 %	1,87 %
MEJORA (%)	200,00 %	26,47 %	178,22 %	9,00 %	315,56 %

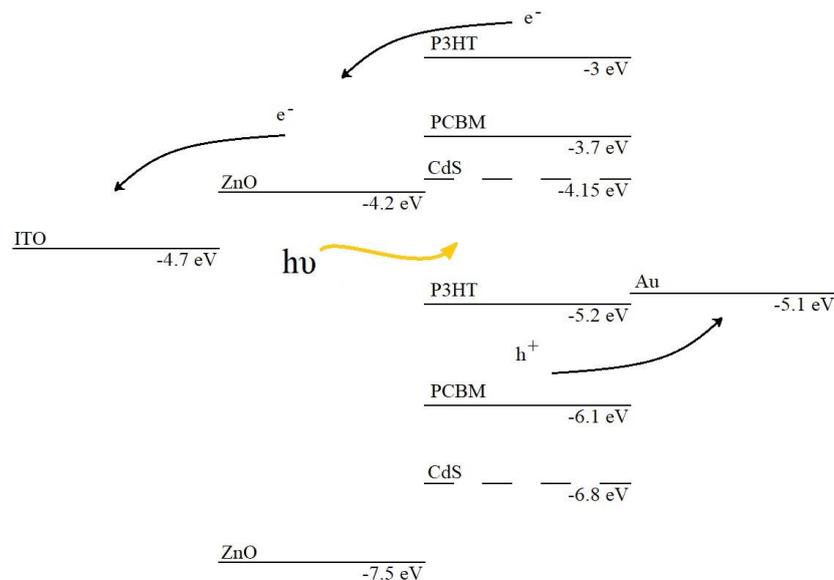
Tabla 7.5. Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de CdS evaporadas.

En las curvas J-V, figura 7.15.a., se observa que la inclusión de las nanopartículas produce una mejora en la densidad de corriente de cortocircuito y en la tensión de circuito abierto. La  $J_{sc}$  asciende de 4,04 a 12,12 mA/cm<sup>2</sup>, lo que supone un 200 % de mejora, tabla 7.5. El caso de la  $V_{oc}$ , se produce un aumento mucho mayor, de 26,47%. La tensión asciende de 0,34 V, en los dispositivos con capa activa conformada por P3HT:PCBM a 0,43 V en las células solares con nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol, tabla 7.5. El incremento de la tensión en abierto no llega a los valores de la densidad de corriente, pero no es desdeñable su subida.

El incremento de ambas variables, pero especialmente la mejora en la densidad de corriente, eleva como consecuencia el punto de máxima potencia, figura 7.15.b. Para células solares sin CdS se calcula su punto de máxima potencia en 0,0404 mW y se eleva un 178,22 % hasta 0,1124 mW para dispositivos con sulfuro de cadmio, tabla 7.5. la eficiencia de los dispositivos también experimenta una gran mejora de 315,56 % debido a la presencia de los nanocristales de CdS.

Cabe destacar que la eficiencia de los dispositivos fabricados, presenta valores lejanos a los reportados en bibliografía. Zhang *et al.* reportan eficiencias de 3,32 % en dispositivos con capa activa de P3HT:PCBM [160] o Chang *et al.* indican eficiencias de 4,4 % [161]. Aunque la eficiencia de las células solares de este experimento es baja, la fabricación de las capas activas partió de la misma disolución. Por tanto, se puede afirmar que la inclusión de los nanocristales originó las mejoras descritas y una elevación de la eficiencia a valores más próximos a los referenciados en esta tesis.

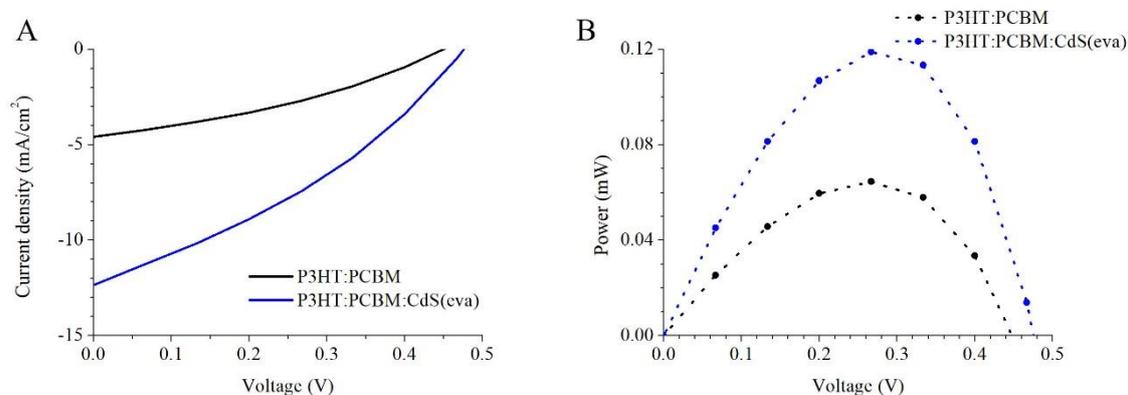
Cuando en este tipo de células solares se absorbe un fotón, el electrón es dirigido hacia el LUMO desde el HOMO de la capa activa. Se genera un par electrón-hueco originando una corriente, figura 7.14. El electrón generado debe viajar del LUMO de la capa activa hacia la banda de conducción del ZnO. La presencia de nanopartículas de CdS en la capa activa crea caminos donde el electrón puede trasladarse con mayor facilidad de su banda de conducción hacia la banda de conducción del ZnO, pues presentan valores más próximos (-4,15 eV y -4,2 eV) que entre el LUMO de los polímeros de la capa activa y el óxido de zinc. Siendo la diferencia energética entre el CdS y ZnO mucho menor. Los huecos generados son transportados de la capa activa al oro. Mediante estos transportes del par electrón-hueco, se consigue la corriente fotogenerada.



**Figura 7.16.** Diagrama energético de las celdas solares fabricadas. Cuya estructura es ITO / ZnO / P3HT:PCBM:CdS / Au.

Con la inclusión de las nanopartículas, los portadores pueden migrar a la banda del CdS en vez de volver al polímero, figura 7.16. Estos nuevos caminos son aprovechados por algunos pares facilitándoles el transporte hacia el resto de capas. Por tanto, una mayor cantidad de portadores realizan este tránsito nuevo, aumentando la cantidad de pares electrón-hueco que generan fotocorriente. Es decir, la inclusión de nanopartículas de CdS produce un aumento en la densidad de corriente de cortocircuito. Además, estas nanopartículas están recubiertas por tiofenol, donde su anillo aromático facilita el transporte electrónico entre el polímero circundante y el núcleo de las nanopartículas.

Se realizaron las medidas de las curvas J-V siete días después de la fabricación de los dispositivos para estudiar su evolución temporal. En el periodo entre mediciones, los dispositivos fueron guardados al aire y en oscuridad, con los resultados obtenidos en la figura 7.17., y en la tabla 7.6.

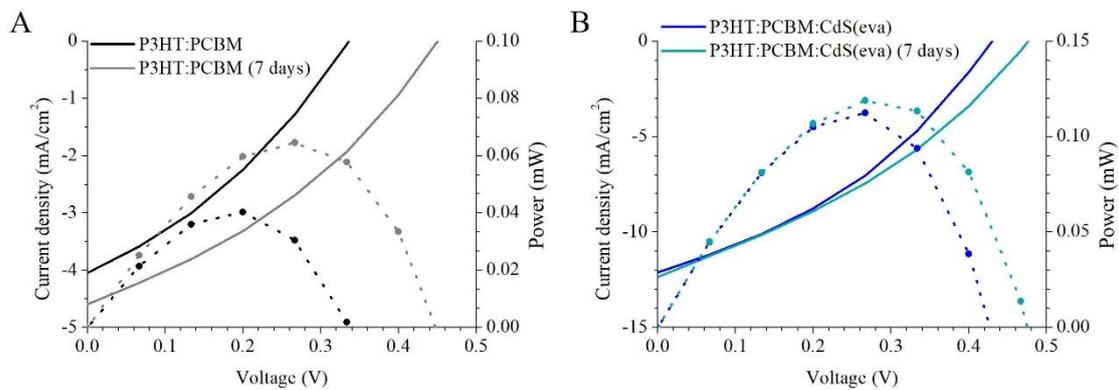


**Figura 7.17.** Caracterización eléctrica de las células solares fabricadas (a) y la potencia de las mismas (b) de la figura 7.15. una semana después de su fabricación.

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$P_{MPP}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>P3HT:PCBM</b>	4,59 mA/cm <sup>2</sup>	0,45 V	0,0645 mW	34,71 %	0,72 %
<b>P3HT:PCBM:CdS</b>	12,35 mA/cm <sup>2</sup>	0,48 V	0,1189 mW	33,70 %	1,98 %
<b>MEJORA (%)</b>	159,06 %	6,57 %	84,34 %	-2,91 %	175 %

**Tabla 7.6.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de CdS evaporadas de la figura 7.15. una semana después de su fabricación.

Después de siete días, los dispositivos con nanopartículas aumentan casi todos los parámetros de la referencia, excepto el factor de forma. La densidad de corriente de cortocircuito y la tensión en abierto para el dispositivo con CdS presenta valores de 12,35 mA/cm<sup>2</sup> y 0,48 V, mejorando la célula solar de referencia en un 159,06 % y un 6,57 %, respectivamente. El punto de máxima potencia también es más alto para estos dispositivos, de 0,0645 mW a 0,1189 mW. En consecuencia, la eficiencia subió hasta 1,98 %. En cambio, el factor de llenado disminuyó un 2,91 %. Siendo el único parámetro característico donde la referencia presenta resultados mayores que los dispositivos con CdS.



**Figura 7.18.** Comparación entre la caracterización eléctrica y la potencia de las células solares con capa activa conformada por P3HT:PCBM (a) y con capa activa conformada por P3HT:PCBM:CdS(eva) (b), el día de su fabricación y una semana después de su fabricación.

	$J_{sc}$ (%)	$V_{oc}$ (%)	$P_{MPP}$ (%)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>P3HT:PCBM</b>	13,61 %	32,35 %	59,65 %	5,18 %	60,00 %
<b>P3HT:PCBM:CdS</b>	1,90 %	11,63 %	5,78 %	-6,31 %	10,70 %

**Tabla 7.7.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de CdS evaporadas de la figura 7.15. una semana después de su fabricación.

Se compararon los datos de cada célula solar a lo largo del tiempo, figura 7.18. y tabla 7.7. Todos los parámetros eléctricos de las células solares mejoraron después de una semana. Los incrementos fueron mayores en la célula de referencia que en la celda con CdS. La densidad de corriente en cortocircuito creció un 13% frente a casi un 2% en el segundo caso. Y la tensión en abierto, un 32 % frente a un 12%. A pesar de que la célula de referencia experimentó una más marcada mejora con el tiempo, en los experimentos realizados siempre se midieron aumentos en los parámetros eléctricos de las células con nanopartículas de CdS que de las que no tenían nanopartículas.

## CONCLUSIONES

- Se han obtenido las condiciones idóneas para la fabricación de nuestros dispositivos LEDs basados en PVK resultando que para una disolución precursora de la capa activa de 3% en peso se utilizará 4000 rpm como velocidad del proceso de spin-coating.
- La electroluminiscencia de los dispositivos de PVK presentan dos picos dominantes, alrededor de 425 y 525 nm y un hombro en longitudes de onda más altas. Además, respecto a la fotoluminiscencia, el espectro presenta un desplazamiento al rojo.
- Se detectó y analizó la influencia en la fotoluminiscencia de las nanopartículas coloidales de CdS disueltas en DMSO en una disolución con polímero PVK al 3% en peso. Las nanopartículas de CdS modifican la posición máxima de emisión del pico dominante del PVK y añade un hombro en longitudes de onda mayores, propia del CdS.
- En el dispositivo LED conformado con la disolución de PVK con nanopartículas de CdS coloidales no se activa la electroluminiscencia y presenta un comportamiento resistivo.
- Tras analizar la capa activa de los dispositivos LEDs mediante AFM se observó su falta de uniformidad y la aparición de cráteres y aglomeraciones de nanopartículas debidas a la mezcla de disolventes presentes en la disolución que da origen a la capa activa.
- Los cráteres de la capa activa se traducirían en cortocircuitos entre el ánodo y el cátodo y justificarían el comportamiento resistivo de los dispositivos y la desactivación de la electroluminiscencia.
- Se ha conseguido incluir con éxito nanopartículas de CdS con disolvente evaporado y reconstituidas en tolueno con recubrimiento de tiofenol en dispositivos LEDs basados en PVK.
- Estas nanopartículas evaporadas modifican las propiedades eléctricas de los dispositivos. Reduciendo la resistencia interna y la tensión umbral.
- Estos dispositivos dopados con CdS evaporado, tienen una emisión electrolumínica que abarca desde aproximadamente 400 nm hasta 800 nm. La emisión de luz relacionada con los nanocristales de CdS mostró dos fuentes diferentes. El análisis de descomposición gaussiana junto con TEM y la caracterización óptica nos permiten atribuir cada contribución a uno de los dos tipos de nanocristales de CdS: estructura zinc-cúbica y estructura de wurzita hexagonal, respectivamente. Se demuestra la electroluminiscencia simultánea proveniente de nanocristales cúbicos y hexagonales embebidos en una única capa activa de un dispositivo LED.
- La inclusión de nanopartículas de CdS evaporadas, recubiertas de tiofenol, en la capa activa de células solares con estructura invertida compuesta por ITO / ZnO / P3HT:PCBM / Au produce un incremento en todos los parámetros característicos de las células solares, aumentando los valores de eficiencia más de un 300 %.

- Las células solares invertida experimentan una evolución temporal. Al cabo de una semana, se produce un aumento de todos sus parámetros característicos, tanto en las células con nanopartículas de CdS como en aquellas que no se dopan con nanopartículas.
- El crecimiento de los parámetros con el tiempo es más fuerte en las células que no incorporan nanopartículas. A pesar de esto, para los tiempos empleados en nuestro experimento, las células con nanopartículas tienen siempre mejores parámetros que las que no incorporan nanopartículas. Solamente se observa un valor inferior del factor de llenado transcurrido cierto tiempo en las células híbridas.



## **CAPÍTULO 8. NANOPARTÍCULAS CON DISOLVENTE EVAPORADO Y RECUBRIMIENTO MIXTO**

Para evitar el crecimiento de los nanocristales, fundamentalmente debido al crecimiento competitivo (Ostwald ripening) [58], las nanopartículas empleadas en los capítulos 5, 6 y 7, están recubiertas por el ligando tiofenol. Como se ha indicado en el capítulo 4, los recubrimientos pueden modificar ciertas propiedades de los nanocristales, como la transferencia de carga o la solubilidad. Concretamente, el tiofenol, facilita el transporte de portadores entre la nanopartícula y el polímero donde está embebido (por la presencia de su anillo aromático) [55], pero dificulta la solubilidad de las partículas en disolventes no polares.

En este capítulo, se retoma la idea principal de esta investigación de sintetizar nanopartículas con más de un ligando. Para ello, se pretende sumergir los nanocristales libres de disolvente, sintetizados con un único recubrimiento, en baños químicos donde está disuelto el segundo ligando [162].

En primer lugar, se selecciona, basándose en criterios energéticos, cuál de los recubrimientos debe ser el primero en envolver a las nanopartículas y posteriormente, se realiza un estudio de las condiciones idóneas para realizar los baños químicos. Al finalizar se incluyeron los nanocristales en dispositivos, tanto LEDs como células solares, para estudiar su influencia en los mismos.

## 8.1. ESTUDIOS PREVIOS

En la introducción de este capítulo se ha comentado cual va a ser el proceso de síntesis de las nanopartículas con dos ligandos distintos. Comprobado que las nanopartículas no sufren cambios debido al baño químico de metanol, el siguiente paso debe ser seleccionar que recubrimiento debe ser el primero que se utilice para sintetizar las nanopartículas evaporadas para después sumergir en una disolución donde el otro recubrimiento este presente.

### 8.1.1. Selección de recubrimiento inicial

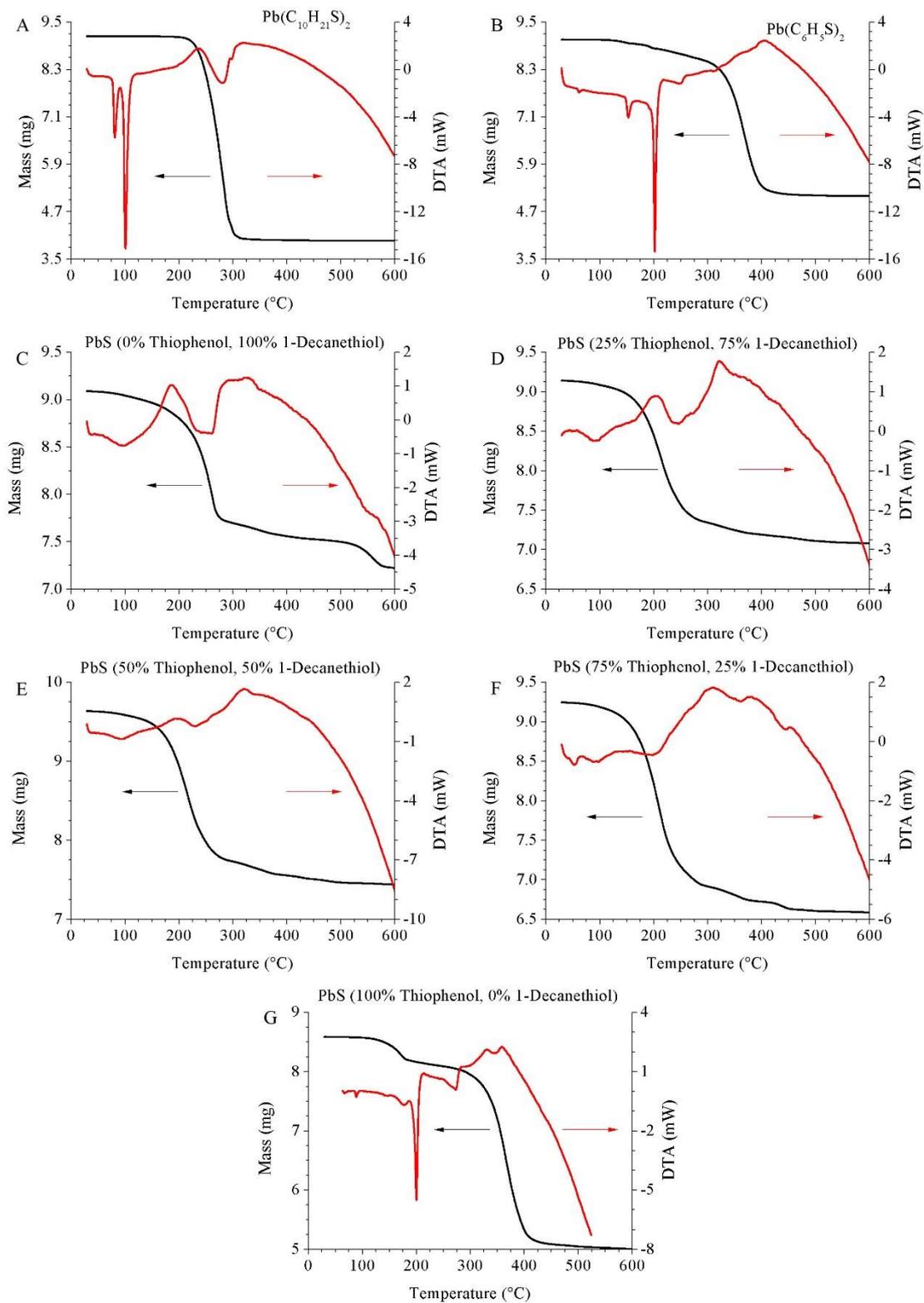
Para conseguir que las nanopartículas queden envueltas en dos recubrimientos, se optará por recubrir el nanocrystal con un único ligando y después adicionar el segundo recubrimiento. Para la selección del ligando inicial, se observa cuál de los recubrimientos (tiofenol y 1-decanotiol) es menos propenso a enlazarse a las nanopartículas. Se selecciona este criterio para que, a la hora de realizar el baño químico con el segundo recubrimiento, este sea más afín que el inicial haciendo la reacción más favorable. Para sintetizar las nanopartículas se empleó el mismo método que se realizó en el capítulo 2 para los nanocrystal de PbS. Pero en esta ocasión, se varió las cantidades de recubrimiento en las partículas. Se adaptó la ruta de síntesis de Herron [99] pero en vez de elaborarlas con un único ligando, se empleó tiofenol y 1-decanotiol siguiendo los porcentajes especificados en la tabla 8.1. Se realizó un análisis termogravimétrico para estudiar que ligando es más afín con el precursor metálico. Para conocer que recubrimiento o ligando tiene más afinidad.

Se selecciona el método de Herron porque, en esta ruta de síntesis, es más sencillo incluir ambos recubrimientos y porque las nanopartículas terminan la síntesis en polvo. Una vez precipitadas los nanocrystal se llevo a cabo el estudio termogravimétrico de cada muestra para poder compararlos con el tiolato y el decanotiolato de plomo e identificarlos. Además, dados los resultados de este método en el capítulo 2 se modifica las nanopartículas utilizadas empleando las nanopartículas de sulfuro de plomo, PbS.

Se sintetizaron nanopartículas de PbS con diferentes proporciones de recubrimiento con las cantidades indicadas en la tabla 8.1.

PbS	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S	Tiofenol	Decanotiol
<b>0% Tiofenol</b> <b>100 % Decanotiol</b>	0,49 mmol	0,38 mmol	0,00 mmol	0,77 mmol
<b>25% Tiofenol</b> <b>75 % Decanotiol</b>	0,49 mmol	0,38 mmol	0,19 mmol	0,58 mmol
<b>50% Tiofenol</b> <b>50 % Decanotiol</b>	0,49 mmol	0,38 mmol	0,38 mmol	0,39 mmol
<b>75% Tiofenol</b> <b>25 % Decanotiol</b>	0,49 mmol	0,38 mmol	0,57 mmol	0,20 mmol
<b>100% Tiofenol</b> <b>0 % Decanotiol</b>	0,49 mmol	0,38 mmol	0,77 mmol	0,00 mmol

**Tabla 8.1.** Resumen de las cantidades que se emplean en la ruta de síntesis para la fabricación de las nanopartículas de PbS.



**Figura 8.1.** Análisis termogravimétrico de los tioalatos de plomo (a, b) y las muestras sintetizadas de PbS con dos recubrimientos (c-g).

En la figura 8.1., se detalla el análisis termogravimétrico de las muestras con ambos recubrimientos, pero con diferentes proporciones de cada ligando. Además, en la figura 8.1.a. y en la figura 8.1.b. y se muestra también el análisis TG del tiofenolato de

plomo y decanotiolato de plomo. Estos análisis, figura 8.1.a. y b. se emplearán de referencias, pues conocidos como los recubrimientos se comportan con el aporte de calor, se podrán identificar los ligandos en el resto de diagramas. Examinando las imágenes se observa que el decanotiolato de plomo presenta una descomposición con evaporación alrededor de los 300 °C y el tiofenolato de plomo lo presenta a los 400 °C. Las figuras 8.1.b – f, se observan el TGA de las nanopartículas con presencia de 1-decanotiol. En estas, el cambio de fase se produce alrededor de los 300 °C y en ninguna se observa algún cambio alrededor de los 400 °C. En cambio, en la figura 8.1.g, se detalla el análisis de las nanopartículas de PbS con recubrimiento único de tiofenol. Estas nanopartículas muestran su cambio a los 400 °C.

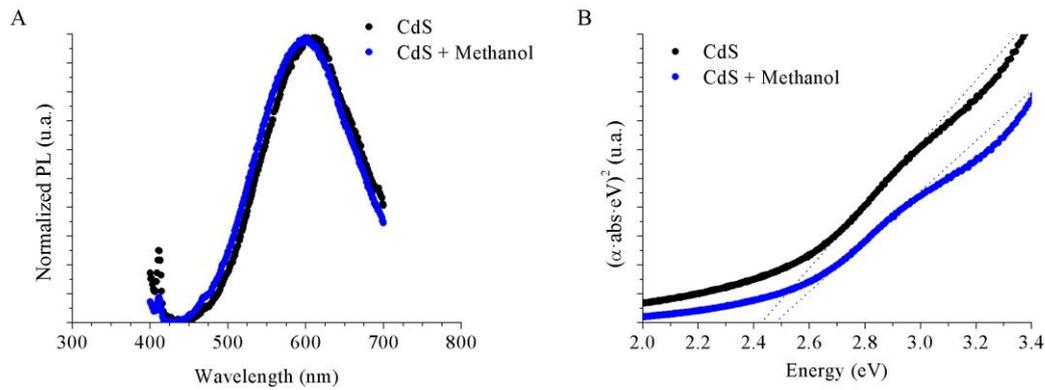
Basándose en los datos comentados, se puede concluir que la presencia del 1-decanotiol es predominante en la reacción. Es decir, que el 1-decanotiol es más afín que el tiofenol a enlazarse a los átomos metálicos de la superficie de la nanopartícula. Luego es conveniente, para poder realizar la ruta de síntesis comentada en la introducción de este capítulo, sintetizar nanopartículas evaporadas con recubrimiento de tiofenol y después realizar el baño químico con el 1-decanotiol disuelto, pues si se realizase en el orden inverso cabe la posibilidad de que no se llegue a realizar el intercambio de ligandos.

### 8.1.2. Influencia de la inmersión de las nanopartículas de CdS evaporado en metanol

Del apartado anterior se concluye que ligando debe incluirse primero en la ruta de síntesis de las nanopartículas. Antes de comprobar la viabilidad de esta nueva ruta de síntesis se verificó los efectos que puede producir la inmersión de las nanopartículas evaporadas.

Persiguiendo este objetivo, se sintetizaron nanopartículas de CdS evaporado, siguiendo la ruta de ampliación del método de descomposición de tiolatos explicado en el capítulo 3 de esta tesis. Se empleó el CdS debido a que estas nanopartículas se pudieron sintetizar de manera correcta empleando la ampliación de la descomposición de tiolatos. Las nanopartículas se sintetizaron con 40 mg de tiolato de cadmio por cada mililitro de DMSO que se emplea para la disolución de tiolato. Para el azufre necesario en el proceso de síntesis, se utilizó una disolución de azufre en polvo disuelto en tolueno al 1% en peso. Se añadió 5 ml de este preparado por cada gramo de tiolato de cadmio empleado. Evaporado el disolvente, se realizaron las medidas de absorción óptica y fotoluminiscencia, utilizando como longitud de onda de excitación,  $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ .

A continuación, se redispersaron las nanopartículas de CdS en metanol. La disolución se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante un día. Por último, se filtró la disolución para eliminar el metanol. Realizado este experimento se llevaron a cabo las mediciones de absorción y fotoluminiscencia, bajo los mismos parámetros que las medidas anteriores para poder realizar su comparación. Para las mediciones, las nanopartículas se dispersaron en el clorobenceno.



**Figura 8.2.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS evaporado y de las mismas nanopartículas después del baño químico de metanol.

En la figura 8.2.a., se observa la comparación de la fotoluminiscencia de las nanopartículas de CdS evaporado, antes y después del baño químico de metanol. En longitudes de onda bajas, alrededor de 400 nm, se presentan en ambos espectros de fotoluminiscencia el efecto del disolvente. Este suele estar enmascarado por la intensidad de emisión de las nanopartículas, pero, en este caso, si se observa la influencia del solvente, debido a que la concentración de ambas disoluciones es muy baja.

En ambas nanopartículas, el pico de máxima emisión de fotoluminiscencia del CdS coincide en la misma posición, alrededor de 600 nm. Al realizar la normalización de las curvas, la forma del espectro de las nanopartículas que han sufrido el baño de metanol corresponde con el espectro del CdS sin baño. Por tanto, el baño en metanol no modifica la fotoluminiscencia de las nanopartículas de CdS.

	Borde de Absorción		Emisión Pico
<b>CdS sin metanol</b>	2,43 eV	511.4 nm	602 nm
<b>CdS con metanol</b>	2,48 eV	501.0 nm	600 nm

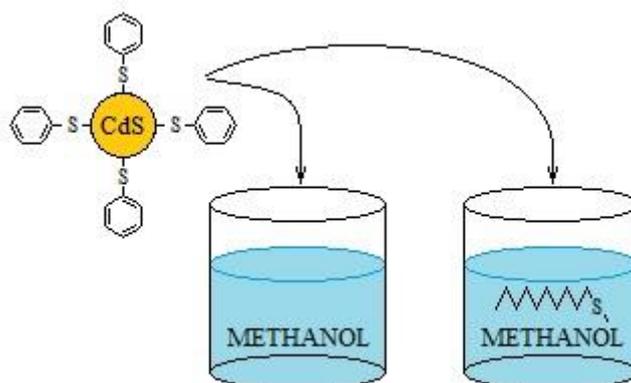
**Tabla 8.2.** Resumen de la caracterización de las nanopartículas de CdS, tanto de las nanopartículas que han sufrido el baño de metanol como las que no lo han recibido. Borde de absorción, pico máximo de emisión y dimensiones calculadas.

La absorción óptica presenta modificaciones más evidentes que en la fotoluminiscencia, como se indica en la tabla 8.2. y en la figura 8.2.b. El borde de absorción presenta un desplazamiento hacia longitudes de onda menores. Además, las variaciones de energía del gap, examinando el borde de absorción es de 0,05 eV, es muy ligera, pudiéndose considerar despreciable. Por tanto, como en el caso de la fotoluminiscencia, los baños de metanol no afectan de manera sustancial a las nanopartículas de sulfuro de cadmio.

## 8.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CdS CON MÁS DE UN LIGANDO

Conocido el orden de los ligandos con el que se debe actuar en el nuevo proceso de síntesis, se puso en práctica la ruta síntesis.

Se sintetizaron nanopartículas de CdS evaporado con recubrimiento de tiofenol y se prepararon dos disoluciones de metanol. La primera únicamente estaba conformada por 5 ml de metanol y la segunda, también contenía 5 ml de metanol con el recubrimiento 1-decanotiol con una concentración de 0,2 M, figura 8.3.



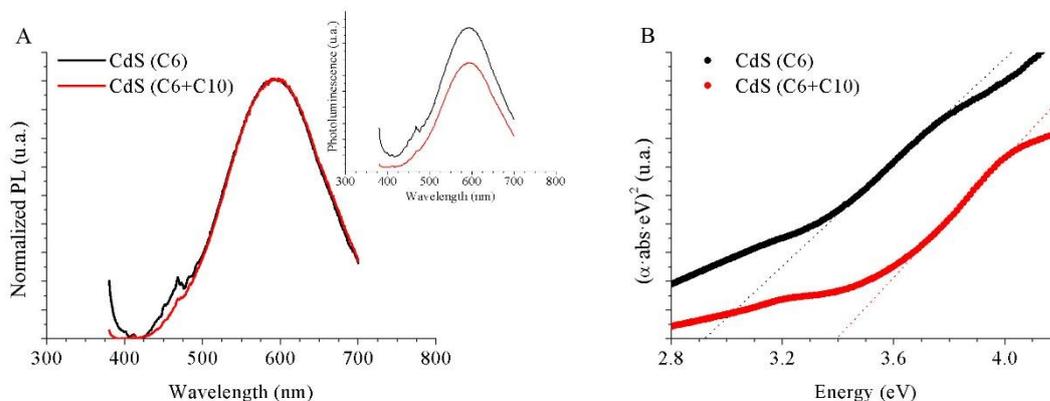
**Figura 8.3.** Esbozo del experimento realizado para corroborar que los cambios ocasionados son debidos al doble recubrimiento y no a los efectos del baño químico.

Se prepararon ambas disoluciones para comprobar que los cambios ocasionados en las nanopartículas son debidos al nuevo recubrimiento que se ha adherido al núcleo de las nanopartículas y no a los efectos del metanol.

Siguiendo el método ampliado de descomposición de tiolato explicado en secciones anteriores, se sintetizaron nanopartículas de CdS recubiertas en tiofenol en polvo. Para ello se disolvió el tiolato de cadmio en DMSO manteniendo la ratio de 40 mg/ml y se le añadió azufre en tolueno al 1%, 5 ml por cada gramo de tiolato empleado. El DMSO se evaporó manteniendo a 200 °C la disolución con las nanopartículas sintetizadas. El producto obtenido, las nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol libres de DMSO, se dividió en dos partes con la misma cantidad de material. Cada parte se sumergió en una disolución redispersándose las nanopartículas. Las disoluciones se mantuvieron agitando hasta que las nanopartículas presentes en la disolución con 1-decanotiol sufrieron un cambio visible a simple vista, la disolución se volvió a un amarillo más apagado.

Por último, se filtraron y secaron las disoluciones, sin aporte de calor. Se obtuvieron dos tipos de nanopartículas: nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol en polvo que han sido bañadas en metanol y nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol. Las nanopartículas se disolvieron en clorobenceno para realizar su caracterización. Se utilizó este disolvente, pues también es un disolvente adecuado para el polímero PVK. Como en las mediciones realizadas a lo

largo de esta investigación, se empleó 365 nm, como longitud de onda de excitación. Desde este momento, a las nanopartículas en polvo de CdS con el tiofenol como único recubrimiento se las nombra como CdS(C6) y a las nanopartículas en polvo de CdS con el tiofenol y el 1-decanotiol como recubrimiento se las conoce como CdS(C6+C10).



**Figura 8.4.** Fotoluminiscencia y fotoluminiscencia normalizada (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS evaporado con el tiofenol como único recubrimiento (CdS(C6)) y con el tiofenol y el 1-decanotiol como recubrimiento (CdS(C6+C10)).

La primera conclusión que se puede encontrar, cuando se realizan las disoluciones para llevar a cabo las medidas de absorción óptica y fotoluminiscencia, es que las nanopartículas con los dos recubrimientos, visualmente se puede observar que se disuelven correctamente en el clorobenceno. En cambio, las nanopartículas con el tiofenol como único recubrimiento, no se disuelven en el clorobenceno, sino que únicamente se dispersan resultando en suspensiones turbias. Este hecho, es un claro indicio de que los radicales de 1-decanotiol están envolviendo las nanopartículas, pues las nanopartículas recubiertas exclusivamente por tiofenol no son solubles en clorobenceno. En cambio, las envueltas en 1-decanotiol si son solubles en este disolvente.

	Borde de Absorción		Emisión Pico
CdS (C6)	2,92 eV	424,8 nm	597 nm
CdS (C6 + C10)	3,39 eV	365,4 nm	598 nm

**Tabla 8.3.** Resumen de la caracterización de las nanopartículas de CdS, tanto de las nanopartículas que han sufrido el baño de metanol como las que no lo han recibido. Borde de absorción, pico máximo de emisión y dimensiones calculadas.

La fotoluminiscencia se observa en la figura 8.4.a. En esta imagen se detalla la normalización de la fotoluminiscencia y en un recuadro de la misma, se dibuja la fotoluminiscencia sin normalizar. En los datos sin normalizar, las nanopartículas con recubrimiento de tiofenol, presentan una activación mayor que las nanopartículas con los dos recubrimientos, favoreciendo la fotoluminiscencia. La normalización de la PL indica que la inclusión del segundo recubrimiento, el 1-decanotiol, no modifica la forma de la curva de la fotoluminiscencia. Además, como detalla la tabla 8.3., el pico de máxima emisión de fotoluminiscencia se localiza en la misma longitud de onda, 597 y 598 nm, respectivamente. Para detallar de una manera más concisa la absorción óptica, se realizó un cambio de longitud de onda a energía mediante la transformación expuesta por la relación de Tauc. En las nanopartículas con un único recubrimiento, tiofenol, el borde de

absorción se encuentra a 424,8 nm (2,92 eV) En cambio, en las nanopartículas con los dos recubrimientos, la energía del gap es de 3,39 eV (365,4 nm). Una posible explicación de este desplazamiento pudiera ser que al sustituir algunos de los ligandos tiofenol por los nuevos de 1-decanotiol se desprendieran también algunos átomos de cadmio y azufre, reduciendo ligeramente el tamaño de las nanopartículas. Este extremo no ha sido corroborado aún experimentalmente.

Como se indicó en el capítulo 4, la absorción tiene una absorción de fondo que puede ser debida a que, en el proceso de evaporación, los nanocristales reciben energía suficiente procedente del calor, lo que origina la presencia de diferentes estructuras cristalinas y los diferentes tamaños de las nanopartículas, además, la turbidez de las disoluciones originó esta absorción a longitudes de onda altas.

La diferencia de energía en el borde de absorción de las dos nanopartículas, debería traducirse en un desplazamiento del pico de emisión máxima de la fotoluminiscencia, pero en la figura 8.4. no se observa este efecto. Esto es debido a que lo que observamos es la emisión de los estados superficiales, común en los nanocristales de sulfuro de cadmio [134, 163], por las vacantes producidas por la diferencia de tamaños de los radios de  $S^{2-}$  y  $Cd^{2+}$ .

### 8.2.1. Estudio de la concentración del baño químico

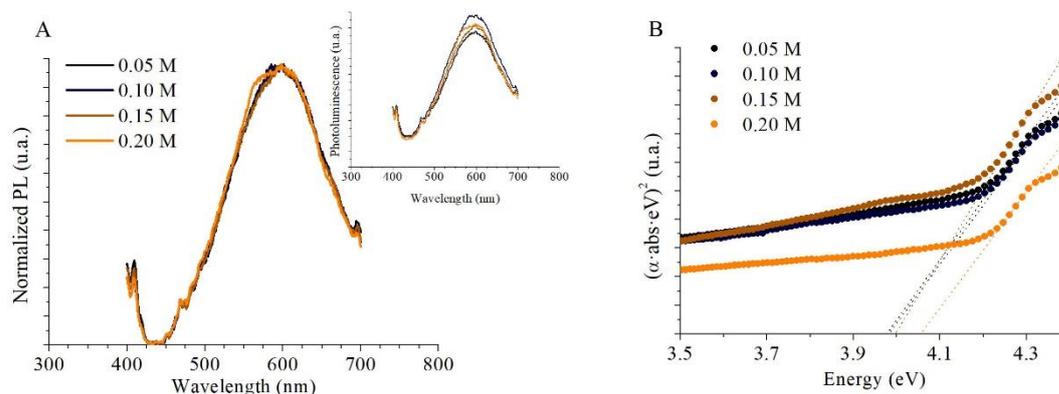
En la ruta de síntesis que se está empleando para recubrir las nanopartículas de CdS con tiofenol y 1-decanotiol, se emplea el comentado baño químico donde está disuelto el recubrimiento 1-decanotiol en metanol. Existen dos variables que se deben estudiar, el tiempo que las nanopartículas están presentes en el baño químico y la concentración del segundo recubrimiento del baño químico. Respecto a la temperatura se mantuvo constante a 25 °C en todos los experimentos. En el apartado anterior, se empleó como concentración del baño químico 0,2 M. Se seleccionó esta concentración pues es la empleada en los distintos métodos de ruta de síntesis de nanopartículas estudiada en esta tesis. Las nanopartículas de CdS recubiertas de tiofenol estuvieron sumergidas en el baño químico hasta que a simple vista se observó un cambio de color hacia un amarillo más apagado. A continuación, mediante las mediciones de fotoluminiscencia y absorción óptica se realiza un estudio de la concentración necesaria que deben tener la disolución del baño químico para que sea efectiva la inclusión o sustitución del recubrimiento 1-decanotiol.

Para realizar este estudio, se sintetizaron nanopartículas de CdS evaporado con recubrimiento de tiofenol, y se sumergieron en distintas disoluciones de metanol con 1-decanotiol, 0,05 M, 0,10 M, 0,15 M y 0,20 M. Se realizaron mediciones de absorción óptica y fotoluminiscencia a las distintas nanopartículas sumergidas en las distintas disoluciones cuando visiblemente se observaron cambios en las disoluciones.

CdS (C6 + C10)	Borde de Absorción	Emisión Pico	Diámetro (Bros)
0,05 M	3,977 eV 311,8 nm	599 nm	2,24 nm
0,10 M	3,982 eV 311,4 nm	601 nm	2,24 nm
0,15 M	3,997 eV 310,2 nm	599 nm	2,23 nm
0,20 M	4,055 eV 305,8 nm	598 nm	2,19 nm

**Tabla 8.4.** Resumen de la caracterización de las nanopartículas sumergidas en las disoluciones con diferentes concentraciones de 1-decanotiol en metanol.

Modificar la concentración de la disolución que se utiliza para realizar el baño químico, no altera la fotoluminiscencia. De la tabla 8.4., se desprende que el pico de máxima emisión de fotoluminiscencia no se ve afectado por la concentración de las disoluciones.



**Figura 8.5.** Fotoluminiscencia y fotoluminiscencia normalizada (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS evaporado con ambos recubrimientos, el tiofenol y el 1-decanotiol. Las muestras han sufrido distintos baños químicos con diferentes concentraciones (0,05 M, 0,10 M, 0,15 M y 0,20 M) de 1-decanotiol en metanol.

Estas modificaciones no alteran tampoco la intensidad de emisión, manteniéndose estable sea cual sea la concentración, como se justifica con la figura 8.5.a. También queda claro en esta imagen, que la concentración de 1-decanotiol no modifica la forma de la curva de la fotoluminiscencia. En la figura 8.5.a. se observa que todas las muestras medidas, presentan un pequeño pico localizado en bajas longitudes de onda, alrededor de 400 nm. Este pico corresponde al metanol, disolvente del baño químico. Normalmente, este pico no es visible, enmascarado por la emisión de las nanopartículas. En este caso, se manifiesta su influencia por la baja concentración de las nanopartículas en la disolución.

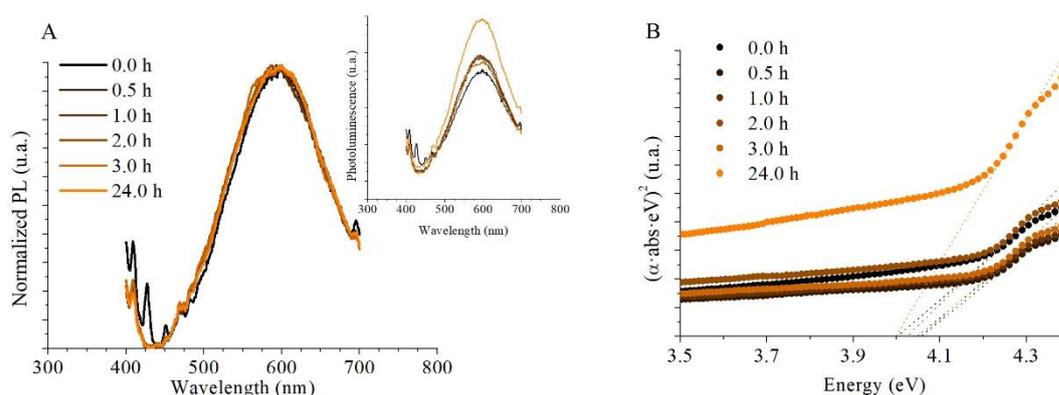
Como en casos anteriores de estudio, se aplicó la relación de Tauc para observar de manera más precisa la absorción óptica, como se detalla en la figura 8.5.b. En estas mediciones si se observan modificaciones en el borde de absorción para las nanopartículas de CdS que han sido sumergidas en la disolución con concentración 0,2 M de 1-decanotiol. También, con concentración de 0,2 M, las nanopartículas se disolvieron completamente. Por tanto, la concentración óptima, de entre las estudiadas, para realizar esta ruta de síntesis es de 0,2 M.

### 8.2.2. Estudio temporal del baño químico

Conocida la concentración idónea para realizar el baño químico, se realiza un estudio temporal para conocer el tiempo necesario para que la reacción se lleve a cabo. Para realizarlo, se elaboraron nanopartículas de CdS empleando la ampliación del método de descomposición de tiolatos explicado en esta tesis. Sintetizadas las nanopartículas de CdS, se preparó una disolución de 1-decanotiol en metanol al 0,2 M. Se sumergieron las nanopartículas en la disolución y se realizaron periódicas mediciones de la fotoluminiscencia y absorción óptica. La primera medida se llevó a cabo instantes después de la inmersión. Posteriormente, se realizaron medidas a 0,5 h, 1,0 h, 2,0 h, 3,0 h y 24,0 h. Cuyos resultados se pueden observar en la figura 8.6. y en la tabla 8.5.

CdS (C6 + C10)	Borde de Absorción		Emisión Pico	Diámetro (Brus)
0,0 h	4,001 eV	309,9 nm	596 nm	2,23 nm
0,5 h	4,057 eV	305,7 nm	594 nm	2,19 nm
1,0 h	4,047 eV	306,4 nm	593 nm	2,20 nm
2,0 h	4,024 eV	308,2 nm	594 nm	2,21 nm
3,0 h	4,055 eV	305,8 nm	593 nm	2,19 nm
24,0 h	3,998 eV	310,1 nm	595 nm	2,23 nm

**Tabla 8.5.** Resumen de la caracterización de la evolución temporal de las nanopartículas sumergidas en una disolución de 1-decanotiol en metanol al 0,2 M.



**Figura 8.6.** Estudio temporal de la fotoluminiscencia y fotoluminiscencia normalizada (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS evaporado con ambos recubrimientos, el tiofenol y el 1-decanotiol.

En las curvas de fotoluminiscencia, como ocurría en los apartados anteriores, no muestran diferencias sustanciales. Es más, estudiando el pico de máxima emisión de fotoluminiscencia de las curvas medidas, tabla 8.5., se observa que difiere 3 nm entre valores extremos, de 593 a 596 nm. Todas las muestras presentan a longitudes de onda bajas, picos que se corresponden con el disolvente, metanol. Al igual que en el apartado anterior, la influencia del disolvente en la fotoluminiscencia está presente debido a la baja concentración de nanopartículas en la disolución. En la absorción óptica los resultados son similares a los obtenidos mediante las mediciones de fotoluminiscencia, como se puede examinar en la figura 8.6.b. El borde de absorción no se ve afectado por la evolución temporal. En este caso, la energía del gap oscila entre valores extremos de 3,998 eV a 4,055 eV, (~0,06 eV). Esta variación energética se traduce, solucionando la ecuación de Brus, en 0,04 nm de diámetro.

De las medidas de absorción óptica y fotoluminiscencia se desprende que la reacción es muy rápida. Del estudio de la evolución temporal se concluye que no es necesario esperar determinado tiempo para que la reacción se lleve a cabo. Pero se observó que a partir de las 2 horas las nanopartículas en el baño químico presentan un cambio de color, hacia un amarillo más apagado. Por tanto, se esperará este tiempo determinado para ultimar la ruta de síntesis de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol y 1-decanotiol.

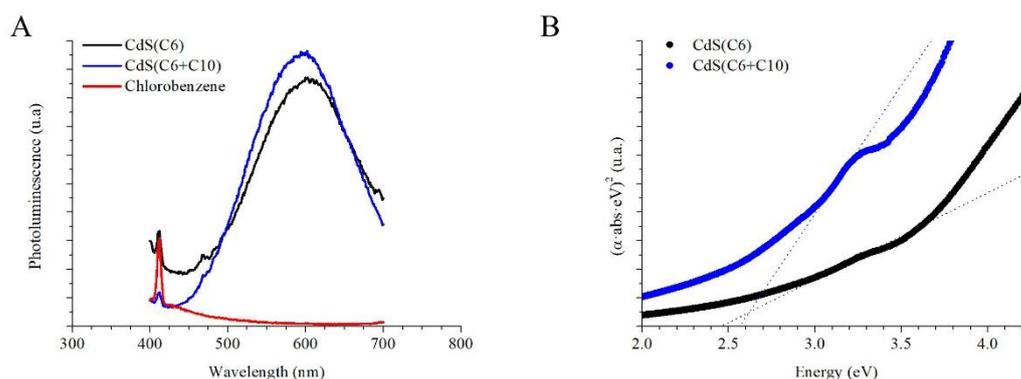
### 8.2.3. Síntesis de nanopartículas recubiertas con tiofenol y 1-decanotiol

Conocida la concentración idónea para realizar el baño químico (0,2 M) y el tiempo necesario que deben permanecer las nanopartículas en el baño (2 horas) se sintetizaron nanopartículas de CdS recubiertas de tiofenol y 1-decanotiol.

La ruta diseñada consiste en la síntesis de nanopartículas de CdS siguiendo en método de descomposición de tiolatos. Primero se sintetizó el precursor metálico con el ligando de tiofenol,  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ . Sintetizado el precursor, se disolvió en DMSO hasta que la disolución estuvo completamente homogénea y el tiofenolato de cadmio, bien disuelto. Después, se vertió sobre la disolución el azufre en tolueno al 1 % en peso, manteniendo la relación,  $V[\text{S}(1\%)] / m[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2] = 5 \text{ ml/gr}$ . El azufre hará crecer las nanopartículas hasta las dimensiones necesarias para su aplicación. Al añadir el azufre la disolución se tornó amarillenta, transformación que constata la síntesis de las nanopartículas de CdS. En esta etapa es donde termina la ruta de la descomposición de tiolatos.

El siguiente paso para la síntesis de nanopartículas con dos recubrimientos, es lo que se ha llamado en esta tesis como, ampliación del método de descomposición de tiolatos, (capítulo 3). Para ello, se calentó la disolución donde están disueltas las nanopartículas de CdS hasta 200 °C. De este modo, el DMSO de la disolución se evaporó sintetizándose el CdS en polvo, recubierto de tiofenol,  $\text{CdS}(\text{C}_6)$ . Redispersas en clorobenceno, se le realizaron mediciones de fotoluminiscencia y absorción óptica para compararlas con las nanopartículas de CdS con dos recubrimientos, figura 8.7. y tabla 8.6.

El último paso de esta ruta es el que origina la adhesión del estabilizador 1-decanotiol a las nanopartículas. Para ello, siguiendo los resultados obtenidos en el apartado 6.1., las nanopartículas  $\text{CdS}(\text{C}_6)$  se sumergieron en una disolución de 1-decanotiol en metanol con una concentración de 0,2 M durante 2 horas. Después, se emplearon técnicas de filtrado y el secado para limpiar de posibles restos las nanopartículas sintetizadas de CdS con dos ligandos, tiofenol y 1-decanotiol,  $\text{CdS}(\text{C}_6+\text{C}_{10})$ . Disueltas en clorobenceno, se le realizaron mediciones de fotoluminiscencia y absorción óptica, figura 8.7. y tabla 8.6.



**Figura 8.7.** Estudio de la fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de nanopartículas de CdS evaporado recubierto por tiofenol (negro) y nanopartículas de CdS recubierto de tiofenol y 1-decanotiol (azul).

	Borde de Absorción		Emisión Pico
<b>CdS(C6)</b>	2,46 eV	504,9 nm	601 nm
<b>CdS(C6+C10)</b>	2,56 eV	483,6 nm	595 nm

**Tabla 8.6.** Caracterización de las nanopartículas sintetizadas con un único estabilizador y nanopartículas con dos estabilizadores.

La fotoluminiscencia de las nanopartículas presenta un pico estrecho alrededor de los 400 nm, tanto en las recubiertas solamente por tiofenol como en las de dos estabilizadores, tiofenol y 1-decanotiol, figura 8.7.a. Este pequeño pico se corresponde con el clorobenceno, disolvente empleado para realizar las mediciones de fotoluminiscencia. No se suele observar este pico en las medidas de PL. En este caso, se muestra el pico debido a la concentración de las disoluciones. Esta fue muy baja porque las nanopartículas de CdS(C6) no se disuelven en clorobenceno, solo se dispersan. La disolución de CdS(C6+C10) si se disolvió en clorobenceno, gracias a la presencia del 1-decanotiol. Pero se mantuvo la misma concentración de la otra disolución para poder realizar la comparación entre ambas. También se desprende de la figura 8.7.a. que la intensidad de emisión es mayor con las CdS(C6+C10).

La diferencia de intensidad de emisión es debido a que estas nanopartículas si son solubles en el disolvente empleado. El CdS(C6) al no disolverse, está disperso en el clorobenceno. Aunque la redispersión se haga correctamente, y un soluto quede completamente en suspensión en un disolvente, siempre quedaran pequeñas aglomeraciones. En el caso de las nanopartículas de CdS(C6), estas pequeñas aglomeraciones originan que no todas las nanopartículas presenten fotoluminiscencia, reduciendo su intensidad de emisión respecto a las nanopartículas con los dos ligandos.

La fotoluminiscencia de ambas nanopartículas, muestra un pico dominante. En ella, se puede concluir que las formas de las curvas de ambas tienen una forma coincidente. Además, el máximo pico de la intensidad de emisión se localiza en 601 nm para el CdS(C6) y en 595 nm para el CdS(C6+C10), tabla 8.6. Estas posiciones son muy próximas entre sí, pero una posición más energética para el CdS(C6). Este dato concuerda con los valores del borde de absorción que se desprenden de la figura 8.7.b. Este se localiza en la posición 504,9 nm para nanopartículas con un recubrimiento y en

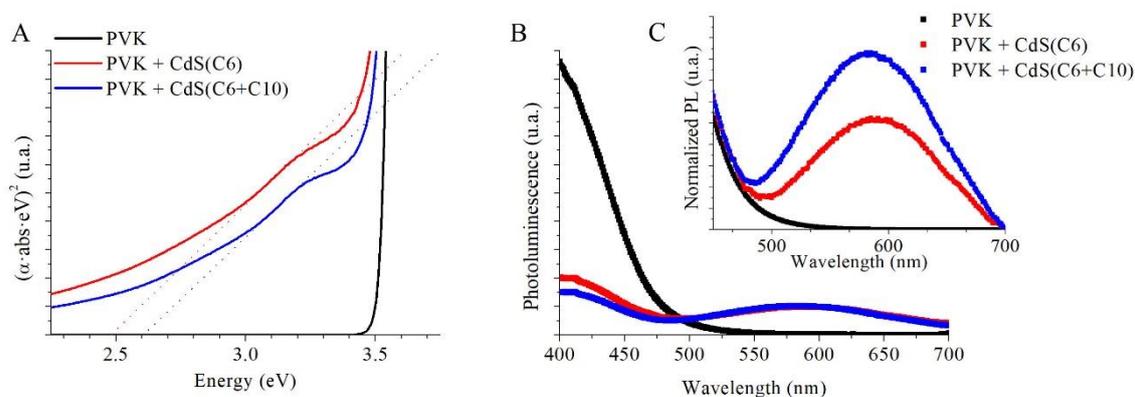
483,6 nm para las de dos recubrimientos. Se calculó las dimensiones mediante la ecuación de Brus [50]. Las nanopartículas CdS(C6) presentan un tamaño promedio de 8,42 nm y las nanopartículas de CdS(C6+C10) de 5,75 nm. La diferencia de tamaños entre ambas nanopartículas parece demasiado grande, comparada con la diferencia en el borde de absorción (2,46 eV frente 2,56 eV). Pero hay que recordar lo estudiado en el apartado 3.2., donde se especificó que para valores energéticos del borde absorción de las nanopartículas próximos a valores de las nanopartículas masivas, las ecuaciones teóricas para calcular las dimensiones de las nanopartículas, no son muy precisas.

### 8.3. FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS BASADOS EN PVK CON NANOPARTÍCULAS DE CdS CON DOS LIGANDOS

En el apartado anterior, se han estudiado cuales son las condiciones de síntesis de nanopartículas de CdS recubiertas de tiofenol y 1-decanotiol. Primero se sintetizaron las nanopartículas de CdS recubiertas de tiofenol y posterior evaporación del disolvente DMSO. Posteriormente, se realizó a las nanopartículas un baño químico durante 2 horas, en una disolución de 1-decanotiol en metanol al 0,2 M. Además, en el capítulo 4 se establecieron las condiciones de fabricación de los dispositivos LEDs basados en el PVK, (4000 rpm, como velocidad en el proceso de spin-coating y 3% en peso como concentración de la disolución que conformará la capa activa). Ahora se estudiará la fabricación dispositivos basados PVK y agregando estas nanopartículas de CdS.

#### 8.3.1. Caracterización óptica de la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS con dos ligandos

La composición de la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS con ambos recubrimientos fue la misma que la empleada en el apartado 4.2. Es decir, se prepara una disolución al 3% en peso de PVK, pero en este caso en clorobenceno, pues las nanopartículas con dos estabilizadores se disuelven en este disolvente. Se añaden las nanopartículas sintetizadas en el apartado 6.2. de esta tesis (figura 8.7. y tabla 8.6), manteniendo la relación [PVK:CdS(C6+C10)] = [1:1] en peso. En las disoluciones que conforman las capas activas se mantuvo la concentración de 3% en peso. Se realizaron las medidas de fotoluminiscencia y de absorción óptica de las disoluciones sintetizadas, con los siguientes resultados.



**Figura 8.8.** Absorción óptica (a), fotoluminiscencia (b) y fotoluminiscencia normalizada a la emisión del PVK (c) de las disoluciones compuestas por PVK y las nanopartículas de CdS. En negro la disolución de PVK sin nanopartículas, en rojo, la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS con tiofenol como único recubrimiento y en azul, la disolución de PVK dopada con nanopartículas de CdS con tiofenol y 1-decanotiol como recubrimientos.

	Borde de Absorción		Emisión Pico
PVK + CdS(C6)	2,48 eV	499,9 nm	588 nm
PVK + CdS(C6+C10)	2,61 eV	475,9 nm	584 nm

**Tabla 8.7.** Caracterización de las disoluciones compuestas por PVK dopado por nanopartículas sintetizadas con un único estabilizador y nanopartículas con dos estabilizadores.

En la figura 8.8.a, se muestra la absorción óptica de las disoluciones. La disolución de PVK sin nanopartículas presenta la absorción típica del PVK. Las dos otras disoluciones, exhiben una absorción a altas longitudes de onda, que se puede atribuir a la concentración de nanopartículas. En el caso de la disolución dopada con nanopartículas con ambos recubrimientos, la absorción de fondo es menor, debido a que el 1-decanotiol presente en el nanocrystal, hace que mejore la solubilidad en clorobenceno.

En la disolución dopada con CdS(C6), se localiza el frente de absorción a 499.9 nm (2,48 eV). En cambio, en la dopada con CdS(C6+C10) está en 475,9 nm (2,61 eV), tabla 8.7. Comparando estos resultados con los de las nanopartículas sin el polímero de PVK (tabla 8.6.), se desprende un desplazamiento hacia longitudes de onda menores. Se puede justificar por la presencia del PVK que modifica el frente de absorción.

Las medidas de fotoluminiscencia se realizaron con una longitud de onda de excitación de 365 nm. En la figura 8.8.b, todas las disoluciones medidas muestran un pico en longitudes de ondas bajas. Como en el caso de las disoluciones de PVK realizadas en el capítulo 4, este pico corresponde al PVK [149]. La presencia de las nanopartículas en las curvas azul y roja modifica ligeramente la emisión máxima del pico dominante realizando un desplazamiento al rojo y un pico ancho en longitudes de onda mayores, alrededor de 575 – 600 nm.

La intensidad de emisión del pico correspondiente al PVK en las disoluciones con nanopartículas presenta un claro descenso. Este descenso es debido a que parte de la emisión del PVK es absorbida por los nanocristales y a que, para mantener la concentración de la disolución al 3 %, se debe disminuir la masa del PVK para poder introducir el CdS. El segundo pico de emisión, en torno a los 590 nm, presente en las curvas con nanopartículas, presenta su máxima intensidad en longitudes de ondas ligeramente menores que el observado en las nanopartículas sin polímero. El desplazamiento a energías menores es debido a la presencia del PVK.

Si normalizamos la fotoluminiscencia de las disoluciones al pico corresponde al PVK, la influencia de las nanopartículas es mayor en las que están recubiertas por ambos ligandos, figura 8.8.c. Al igual que ocurre con las medidas de absorción, la presencia del 1-decanotiol mejora la solubilidad de las nanopartículas, disminuyendo los posibles agregados que se originan en las nanopartículas con tiofenol. Por tanto, un mayor número de nanopartículas contribuyen a la medida de la fotoluminiscencia.

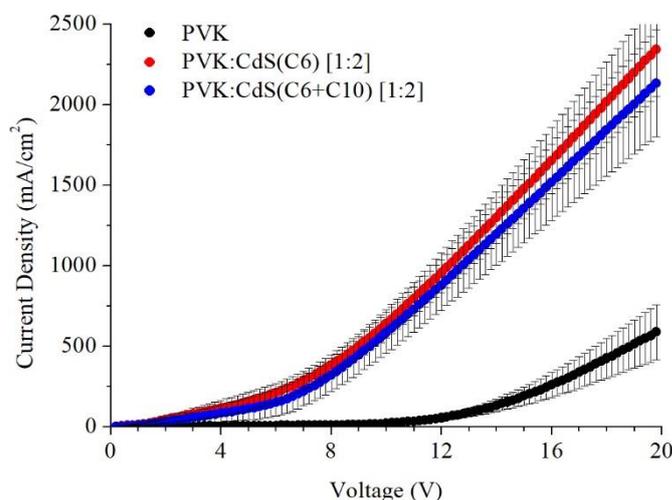
Los resultados de este apartado han sido publicados en el congreso Nanotech France 2019 – 5<sup>th</sup> Nanotech France 2019 International Conference and Exhibition, realizado el 26 de junio de 2019 en París, Francia. Con el título, Mixed Monolayer Semiconductor Nanocrystals for Optimized Nanocomposites [164].

### 8.3.2. Fabricación de LEDs basados en PVK dopados con nanopartículas de CdS con dos ligandos

Para observar con mayor precisión la influencia de las nanopartículas en los LEDs con base de PVK, se realizaron los dispositivos con la relación en masa, [PVK:CdS] = [1:2].

En esta sección se fabricaron LEDs dopados con nanopartículas, tanto con un único recubrimiento (CdS(C6)) como con ambos recubrimientos (CdS(C6+C10)). Además, también se fabricó un LED basado en PVK sin nanopartículas como muestra de referencia. Se emplearon las mismas condiciones de fabricación que en apartado 4.3.2. Es decir, velocidad de spin-coating a 4000 rpm.

Fabricados los dispositivos, se caracterizaron empleando las mediciones de la densidad de corriente frente la tensión (curvas J-V) y se estudió la electroluminiscencia de los LEDs.



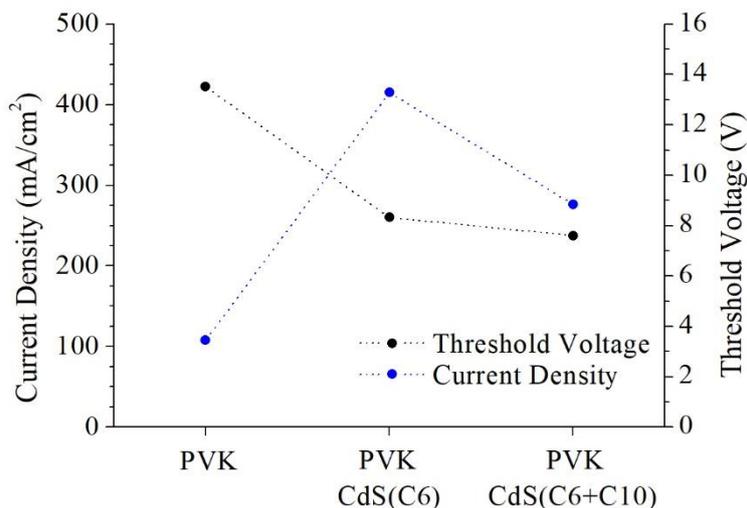
**Figura 8.9.** Curvas J-V de los LEDs fabricados. En negro, LEDs basados en PVK, en rojo, LEDs dopados con nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol con la relación [1:2] y en azul, LEDs dopados con nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol con la relación [1:2].

En la figura 8.9. se observa que, a iguales valores de tensión en las curvas J-V, LEDs con nanopartículas presentan una mayor densidad de corriente que los dispositivos que no están dopados.

El uso de nanopartículas de CdS con doble recubrimiento (tiofenol y 1-decanotiol), muestra menos densidad de corriente que con nanopartículas de CdS envueltas con tiofenol únicamente. La presencia de 1-decanotiol, al ser un alcano no conjugado, no facilita el transporte de cargas, produciendo que a mismos valores de tensión presente menos densidad de corriente, tabla 8.8. y figura 8.10.

LEDs	Tensión umbral	Densidad de corriente
PVK	13,51 V	107,69 mA/cm <sup>2</sup>
PVK:CdS(C6)	8,32 V	414,92 mA/cm <sup>2</sup>
PVK:CdS(C6+C10)	7,60 V	276,40 mA/cm <sup>2</sup>

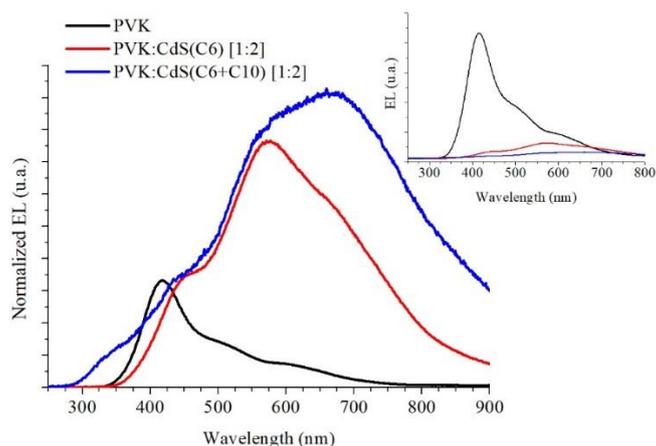
**Tabla 8.8.** Relación de los valores de tensión umbral (V) y densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>) medida a la tensión umbral de los LEDs fabricados, tanto el de referencia como los de PVK dopados con nanopartículas recubiertas de tiofenol y dopados con nanopartículas envueltas de tiofenol y 1-decanotiol.



**Figura 8.10.** Tensión umbral (V) y densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>) medida a la tensión umbral de los LEDs fabricados, tanto el de referencia como los de PVK dopados con nanopartículas recubiertas de tiofenol y dopados con nanopartículas envueltas de tiofenol y 1-decanotiol.

En el capítulo 4 se estudió que la inclusión de nanopartículas de CdS envueltas únicamente en tiofenol, libres del disolvente DMSO, crean caminos entre el HOMO y el LUMO del polímero de PVK donde los portadores de carga encuentran menos dificultades para realizar el transporte. En el caso de las nanopartículas de CdS con ligandos de tiofenol y 1-decanotiol, estos caminos se vuelven a originar. Pero, en este caso, la presencia del 1-decanotiol empeora el transporte por la longitud de su larga cadena de carbonos (diez enlaces simples de carbonos) y el hecho de que los enlaces de la cadena son simples, es decir, el 1-decanotiol es un polímero no conjugado que actúa como aislante.

Se tomaron también medidas de electroluminiscencia de los dispositivos fabricados. Todas ellas, se llevaron a cabo mediante las mismas condiciones y con el mismo valor de tensión.

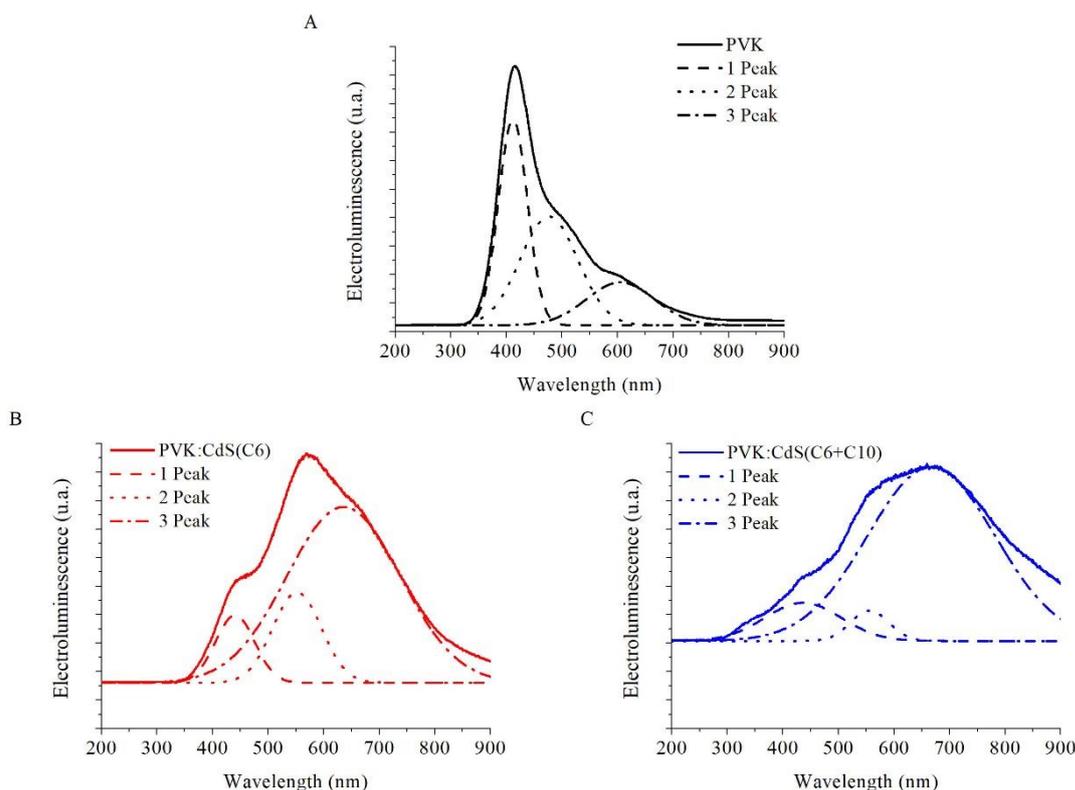


**Figura 8.11.** Electroluminiscencia normalizada de los LEDs con PVK dopados con nanopartículas recubiertas de tiofenol y dopados con nanopartículas envueltas de tiofenol y 1-decanotiol con CdS evaporado.

En el inserto de la figura 8.11. se observa que la inclusión de las nanopartículas disminuye la intensidad de emisión de electroluminiscencia y especialmente del pico de PVK. Además, el hecho de emplear las nanopartículas de CdS con tiofenol y 1-decanotiol presentan menor intensidad que con las nanopartículas de tiofenol.

La electroluminiscencia del dispositivo de referencia de PVK presenta un pico dominante a longitudes de onda bajas. Como se ha comentado en el capítulo 4, el pico de mayor intensidad de emisión es originado por el PVK. El hombro en 477 nm, es consecuencia de la emisión fosforescente del PVK y el hombro localizado en altas longitudes de onda es debido al electrómetro del polímero.

Los dispositivos con nanopartículas muestran tres picos diferenciados (figura 8.12.b. y c.). Para estudiar el significado de cada uno, se realizó la descomposición gaussiana de la electroluminiscencia, al igual que de la electroluminiscencia del PVK.



**Figura 8.12.** Descomposición gaussiana de los espectros de electroluminiscencia de los LEDs de PVK y de los dopados con nanopartículas. (a) Referencia, (b) PVK:CdS(C6) y (c) PVK:CdS(C6+C10).

En los espectros con nanopartículas, el pico con mayor intensidad de emisión (3 peak en la figura 8.12.b y c) corresponde a las nanopartículas al igual que el hombro que se localiza en sus proximidades. Se observa dos diferencias claras entre los dispositivos con nanopartículas. El más patente es debido a que las nanopartículas con dos recubrimientos se disuelven mejor que las nanopartículas recubiertas sólo de tiofenol. Este hecho implica que su fotoluminiscencia aumente respecto al pico correspondiente al PVK.

Observando la descomposición gaussiana de la electroluminiscencia de las curvas con nanopartículas, se puede ver que en caso de PVK dopado con CdS(C6), el máximo de intensidad de emisión está localizado a 552 nm y en el caso de PVK dopado con CdS(C6+C10) está localizado a 677 nm, tabla 8.9.

LEDs	Longitud de onda de máxima emisión		
PVK	412 nm	477 nm	606 nm
PVK:CdS(C6)	441 nm	552 nm	636 nm
PVK:CdS(C6+C10)	437 nm	556 nm	667 nm

**Tabla 8.9.** Posición de la emisión máxima de cada pico de los dispositivos, desde el LED de PVK de referencia a los dopados con nanopartículas. Las longitudes de onda fueron calculadas mediante la descomposición gaussiana de los espectros.

En el capítulo 7 se llegó a que una posible explicación sobre la doble emisión de las nanopartículas es la presencia de dos estructuras cristalinas, la estructura cúbica y la estructura hexagonal. En el caso de las nanopartículas libres de DMSO con tiofenol como

único ligando, se estudió que el CdS experimentó una transición de fase, cambiando de estructura cúbica a hexagonal. Y se pudo vincular la emisión con mayor intensidad a la estructura hexagonal y la contribución más débil se relacionó con la estructura cúbica.

Para las nanopartículas con doble recubrimiento, el hombro de emisión más débil se identifica en 556 nm, atribuible a nanopartículas con estructura cúbica o menor tamaño siguiendo el razonamiento que aplicamos en el capítulo 7. En las nanopartículas con doble ligando, se aprecia una disminución de la contribución de las nanopartículas con estructura cúbica (2 Peak) a la electroluminiscencia total del dispositivo. La contribución predominante sigue viniendo de las nanopartículas más grandes con estructura hexagonal.

Podría parecer en un principio que este hecho estuviera en contradicción con lo visto anteriormente relativo al desplazamiento hacia longitudes de onda menores de la figura 6.7. y la tabla 8.6. del borde de absorción de las nanopartículas con tiofenol y 1-decanotiol respecto a las nanopartículas con tiofenol. Una menor energía en el borde de absorción se traduce en un menor tamaño de nanopartículas y aparentemente la electroluminiscencia en estos dispositivos con nanopartículas de CdS con recubrimiento mixto procede en su mayoría de nanopartículas más grandes. Sin embargo, debemos recordar que las nanopartículas que hayan perdido parte de su recubrimiento de tiofenol para sustituirlo por el de 1-decanotiol serán precisamente las que dejen de contribuir a la electroluminiscencia, ya que el 1-decanotiol posee una muy baja conductividad eléctrica debido a su larga cadena de carbonos sin conjugar.

Las demostraciones de las hipótesis planteadas en este apartado están aún en fase de realización y no ha dado tiempo a extraer resultados más concluyentes para presentar en esta memoria.

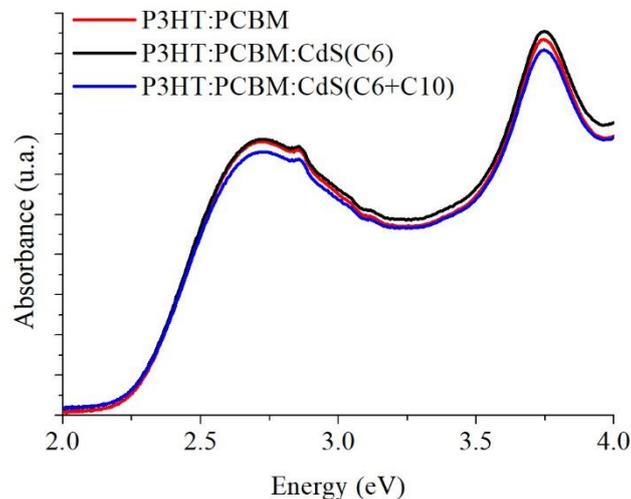
### 8.3.3. Caracterización óptica de la disolución de P3HT:PCBM dopada con nanopartículas de CdS con dos ligandos

Empleando las nanopartículas sintetizadas en el apartado 8.2. se prepararon las disoluciones de P3HT:PCBM para conformar las capas activas de células solares. Estas disoluciones se prepararon de igual modo que se realizó en el apartado 4.3. de esta tesis. Por tanto, teniendo en cuenta el apartado 4.3.3. y el artículo de Imran et al. [94] se prepararon tres disoluciones, [P3HT:PCBM] = [1:0,9], [P3HT:PCBM:CdS(C6)] = [1:0,9:0,4] y [P3HT:PCBM:CdS(C6+C10)] = [1:0,9:0,4]. La primera se empleó como referencia y la segunda y tercera para evaluar la influencia de las nanopartículas en el P3HT:PCBM y poder realizar una comparación entre nanopartículas.

Se realizaron las medidas de absorción de las capas activas sintetizadas. Para poder comparar las disoluciones entre sí se empleó la misma concentración en todas las disoluciones. Los resultados de dichas mediciones se grafican en la figura 8.13.

Las formas de las curvas no muestran diferencias significativas entre ellas. Se deduce que las nanopartículas no presentan influencias en la absorción de la capa activa. Las nanopartículas que se han empleado tienen sus bordes de absorción localizado en

2,46 eV para CdS(C6) y en 2,56 eV para las nanopartículas de CdS(C6+C10). Estos valores energéticos se encuentran entre 2,3 eV y 2,7 eV, lugar donde empieza la absorción de la mezcla de P3HT:PCBM. La influencia de las nanopartículas queda enmascarada para ambos casos por el comienzo de la absorción del P3HT:PCBM.

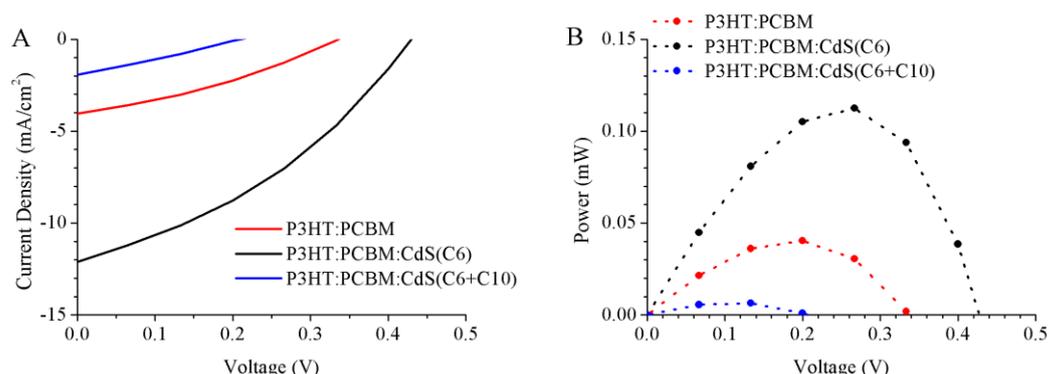


**Figura 8.13.** Espectros de absorción de las disoluciones de las capas activas. En rojo, la absorción de la mezcla P3HT:PCBM, en negro, la absorción de la capa activa dopada con nanopartículas de CdS(C6) y en azul la absorción de la capa activa dopada con nanopartículas de CdS(C6+C10).

#### 8.3.4. Fabricación de células solares basadas en P3HT:PCBM dopadas con nanopartículas de CdS con dos ligandos

Conocidas la caracterización de las nanopartículas de CdS recubiertas con tiofenol y 1-decanotiol y la absorción de la capa activa conformada por P3HT:PCBM: CdS(C6+C10) se empleó la disolución del apartado 8.3.3. como capa activa para fabricar células solares. Además, también se fabricó una celda de control usando P3HT:PCBM como capa activa. A continuación, se realizó la comparación entre las células solares dopadas con nanopartículas de CdS con un estabilizador, dispositivos fotovoltaicos fabricados en esta investigación y celdas dopadas con nanopartículas de CdS con ambos ligados.

Las condiciones de fabricación fueron las mismas que las utilizadas en el apartado 7.3.4. La estructura de los dispositivos fue ITO / ZnO / P3HT:PCBM: CdS(C6+C10) / Au. El sustrato de ITO fue limpiado mediante baños químicos (1-2-4 triclorobenceno, acetona y alcohol isopropílico) en ultrasonidos. Se depositó el ZnO mediante spin-coating a 800 rpm durante dos minutos y la capa activa se depositó también mediante spin-coating estático a 800 rpm durante dos minutos. Se empleó oro como última capa. Se realizaron medidas de I-V, con los resultados mostrados en la figura 8.14. y tabla 8.10.



**Figura 8.14.** Caracterización eléctrica de las células solares fabricadas (a) y la potencia de las mismas (b). En rojo, las células con capa activa compuesta por la mezcla P3HT:PCBM, en azul los dispositivos con nanopartículas de CdS(C6) y en negro, las células con la misma capa activa pero dopada por nanopartículas de CdS(C6+C10).

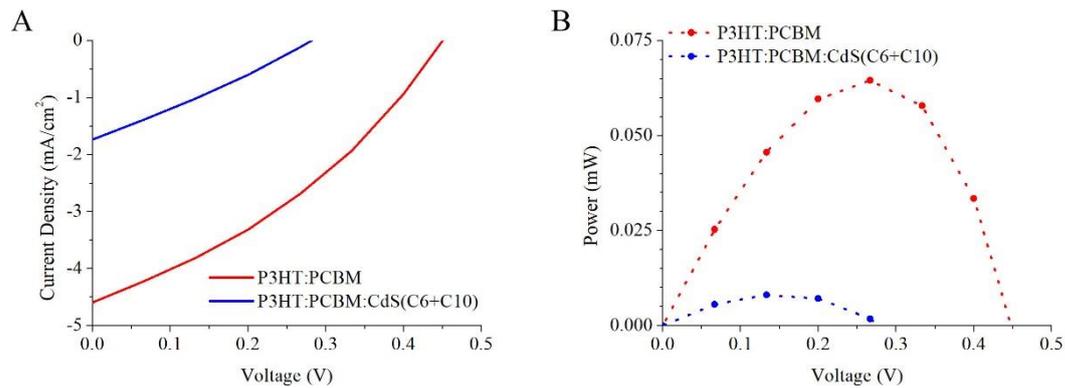
	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$P_{MPP}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>P3HT:PCBM</b>	4,04 mA/cm <sup>2</sup>	0,34 V	0,0404 mW	33,00 %	0,45 %
<b>P3HT:PCBM:CdS(C6)</b>	12,12 mA/cm <sup>2</sup>	0,43 V	0,1124 mW	35,97 %	1,87 %
<b>P3HT:PCBM:CdS(C6+C10)</b>	1,94 mA/cm <sup>2</sup>	0,21 V	0,0064 mW	26,86 %	0,11 %

**Tabla 8.10.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de las células dopadas con nanopartículas de CdS con un único recubrimiento, tiofenol y con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol.

La inclusión de las nanopartículas con ambos estabilizadores no mejora ningún parámetro eléctrico en las células solares. Se producen caídas considerables en el punto de máxima potencia, 84,16 % menos, y reduciendo la eficiencia hasta un 0,11 %, es decir, 75,56 % menos. Las nanopartículas con presencia de 1-decanotiol empeoran el funcionamiento de las celdas solares. En la figura 8.14 y en la tabla 8.10, se advierte que todos los parámetros presentan un decaimiento respecto a las nanopartículas recubiertas únicamente con tiofenol.

Este efecto es debido a que, como se ha comentado en secciones anteriores, el 1-decanotiol es una molécula orgánica no conjugada, luego actúa como aislante. La presencia de este estabilizador dificulta que los pares electrón-hueco alcancen el núcleo de las nanopartículas, no pudiendo emplear los caminos que crea el CdS que facilitan el transporte de las cargas. Es más, su presencia, no solo altera la posibilidad de un mejor transporte permitido por los nanocristales, sino que también dificulta la movilidad de las cargas por la capa activa de P3HT:PCBM, entorpeciendo el transporte de los portadores, no sólo a través de las nanopartículas sino por toda la capa activa.

También se realizó un estudio temporal de estas células solares. Se volvieron a realizar las mediciones después de siete días de la fabricación de las mismas, figura 8.15 y tabla 8.11.



**Figura 8.15.** Caracterización eléctrica de las células solares fabricadas (a) y la potencia de las mismas (b) después de una semana del día de fabricación. En rojo, las células con capa activa compuesta por la mezcla P3HT:PCBM y en azul, las celdas con la misma capa activa pero dopada por nanopartículas de CdS(C6+C10).

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$P_{MPP}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>P3HT:PCBM</b>	4,59 mA/cm <sup>2</sup>	0,45 V	0,0645 mW	34,71 %	0,72 %
<b>P3HT:PCBM:CdS(C6+C10)</b>	1,73 mA/cm <sup>2</sup>	0,28 V	0,0084 mW	27,77 %	0,13 %
<b>MEJORA (%)</b>	-62,31 %	-37,78 %	-86,98 %	-19,99 %	-81,94 %

**Tabla 8.11.** Parámetros eléctricos de la célula de referencia y de la célula dopada con nanopartículas de CdS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol después de una semana del día de fabricación de los dispositivos.

Como ocurría en la semana anterior, los dispositivos fotovoltaicos con nanopartículas de CdS(C6+C10) siguen presentando un empeoramiento de los parámetros eléctricos respecto a las células de control. Incluso las diferencias entre ambas células solares se amplía. Aunque el tiempo mejora la mayoría de los parámetros eléctricos de ambos tipos de células solares con y sin nanopartículas (a excepción de la densidad de corriente de cortocircuito de las células con nanopartículas con dos ligandos), de la tabla 8.11. se desprende que las diferencias entre las características eléctricas.

Las nanopartículas de CdS con ambos recubrimientos, aunque a simple vista presentan una mejor uniformidad de las capas no mejoran las propiedades eléctricas de las células de referencia.

## 8.4. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PbS CON DISOLVENTE EVAPORADO

Para la síntesis de nanopartículas de PbS con recubrimiento de tiofenol, evaporando el disolvente, DMSO, se siguieron los puntos seguidos para la síntesis de nanocristales de sulfuro de cadmio con tiofenol y 1-decanotiol.

### 8.4.1. Síntesis de nanopartículas de PbS con un único recubrimiento

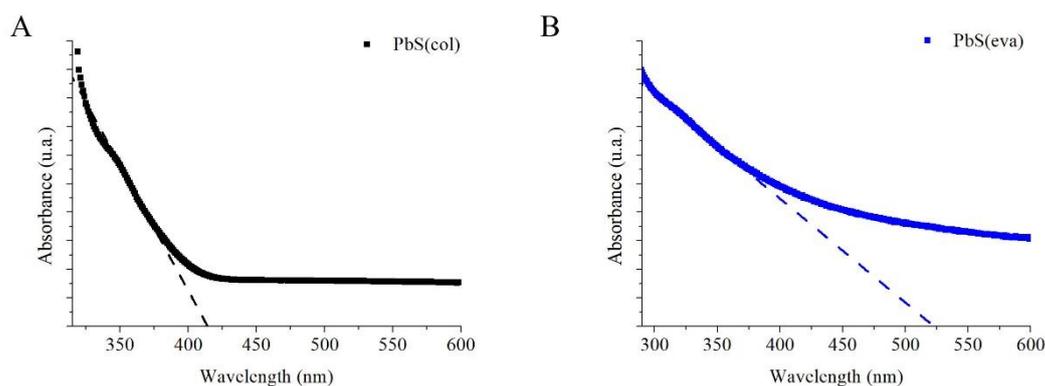
Las nanopartículas de PbS se elaboraron con el precursor metálico, nitrato de plomo,  $Pb(NO_3)_2$ , siguiendo la ruta de descomposición de tiolatos [56]. En una primera instancia, se sintetizó el tiofenolato de plomo ( $Pb(C_6H_5S)_2$ ), con las cantidades empleadas fueron descritas en la tabla 8.12.

	Concentración	Moles	Masa	Volumen
<b>Metal salt solution</b>	0,1 M	3 mmol de $Pb(NO_3)_2$	0,99363 gr de $Pb(NO_3)_2$	15 ml $H_2O$ + 15 ml metanol
<b>Ligand solution</b>	0,2 M	6 mmol de $C_6H_5-SH$	0,6161 ml de $C_6H_5-SH$	30 ml metanol

**Tabla 8.12.** Resumen de las cantidades empleadas para la síntesis del precursor de las nanopartículas de PbS,  $Pb(C_6H_5S)_2$ .

Después de sintetizar el tiofenolato de plomo, se limpió y secó el producto de la reacción. Se disolvió el  $Pb(C_6H_5S)_2$  en DMSO guardando la relación de solubilidad conocida  $m[Pb(C_6H_5S)_2]/V[DMSO] = 10$  mg/ml. Bien disuelta y homogénea la disolución, se añadió el azufre disuelto en tolueno, siguiendo la ratio  $V[S(1\%)]/m(Pb(C_6H_5S)_2) = 1$  ml/gr. Sintetizado el tiofenolato de plomo y añadido el volumen de azufre disuelto en tolueno, se sintetizaron las nanopartículas de PbS disueltas en DMSO, con su color marrón-negro característico. Una vez sintetizadas se caracterizaron midiendo su absorción óptica, calculando el tamaño de las nanopartículas empleando la ecuación de Brus [50]. En este caso, hay que tener en cuenta que las condiciones que se emplean a la hora de aplicar la fórmula sugerida por Brus, deben ser las propias para el PbS, ( $E_G = 0,41$  eV,  $m_e^* = m_h^* = 0,085 \cdot m_0$  y  $\epsilon = 17,2$ ) [138].

En la figura 8.16.a. se observa el hombro característico de las nanopartículas de PbS en valores mayores al PbS masivo, energéticamente hablando. El borde de absorción se localiza a 414,33 nm (2,99 eV). Se resolvió la ecuación de Brus con los parámetros propios para nanocristales de PbS. Como resultado se concreta que las nanopartículas sintetizadas tienen un tamaño promedio de 3,6 nm, tabla 8.13.



**Figura 8.16.** Estudio de la absorción óptica de las nanopartículas de PbS sintetizadas en DMSO con el recubrimiento de tiofenol, PbS(col) (a) y de las nanopartículas de PbS con el disolvente evaporado, PbS (eva) (b) redispersas en clorobenceno.

Borde de Absorción		
<b>PbS(col)</b>	414,33 nm	2,99 eV
<b>PbS(eva)</b>	522,95 nm	2,37 eV

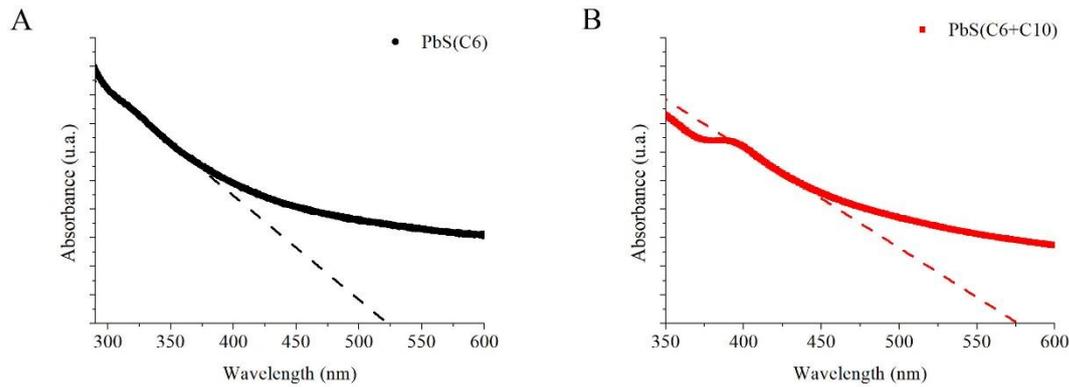
**Tabla 8.13.** Borde de absorción y tamaño de las nanopartículas PbS sintetizadas en DMSO con el recubrimiento de tiofenol, PbS(col) y de las nanopartículas de PbS con el disolvente evaporado, PbS (eva).

Como en el capítulo 4 se indica, se evaporó el disolvente DMSO donde las nanopartículas están disueltas, empleando una placa calefactora a 200 °C. Sintetizadas las nanopartículas de PbS con el disolvente evaporado, se dispersaron en clorobenceno y se volvieron a caracterizar midiendo su absorción óptica.

Como con el CdS, la aportación del calor en el proceso de evaporación, origina una disminución del borde de absorción, figura 8.16.b. El PbS modifica el borde de absorción. Como se comentó para el sulfuro de cadmio, esta modificación puede ser debido a la pérdida de cadenas de tiofenol adheridas al nanocrystal en el proceso de evaporación y la posterior aglomeración de los cristales.

#### 8.4.2. Síntesis de nanopartículas de PbS con dos recubrimientos

Sintetizadas las nanopartículas de PbS en polvo, el siguiente paso fue la elaboración de nanopartículas con dos ligandos, siguiendo la ruta del apartado 8.2. Para ello, se sumergieron las nanopartículas en un baño químico. Este baño consistió en una disolución al 0,2 M de 1-decanotiol en 5 ml de metanol. Las nanopartículas estuvieron en el baño durante dos horas. Posteriormente, al igual que se realizó en el apartado 6.4.1. se realizaron las medidas de absorción óptica y el cálculo del diámetro de las nanopartículas empleando la ecuación de Brus.



**Figura 8.17.** Estudio de la absorción óptica de las nanopartículas de PbS sintetizadas con un único recubrimiento (tiofenol) en polvo, PbS(C6) (a) y de las nanopartículas de PbS con dos recubrimientos (tiofenol y 1-decanotiol), PbS (C6+C10) (b).

	Borde de Absorción		Díámetro (Brus)
<b>PbS(C6)</b>	522,95 nm	2,37 eV	4,1 nm
<b>PbS(C6+C10)</b>	576,55 nm	2,15 eV	4,6 nm

**Tabla 8.14.** Borde de absorción y tamaño de las nanopartículas PbS sintetizadas en DMSO con el recubrimiento de tiofenol, PbS(col) y de las nanopartículas de PbS con el disolvente evaporado, PbS (eva).

La absorción de las nanopartículas medidas, figura 8.17., indica que el borde de absorción del PbS recubiertas únicamente por tiofenol, está localizado alrededor de 525 nm (2,37 eV). Empleando la ecuación de Brus [50], se calcula que el tamaño de estas nanopartículas sintetizadas es de 4,1 nm, tabla 8.14. Las nanopartículas con doble recubrimiento presentan el borde de absorción alrededor de 575 nm. Energéticamente hablando, el borde está localizado en 2,15 eV y resolviendo la ecuación de Brus, las nanopartículas tienen un diámetro de 4,6 nm.

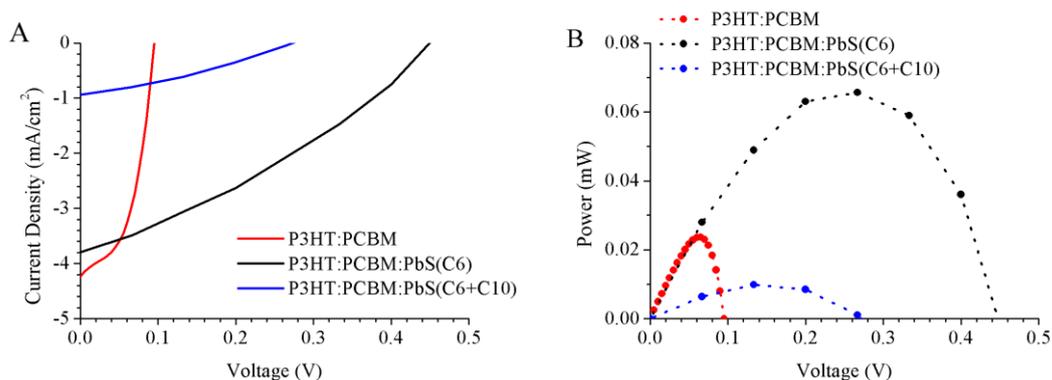
## 8.5. FABRICACIÓN DE CÉLULAS SOLARES BASADAS EN P3HT:PCBM DOPADO CON NANOPARTÍCULAS DE PbS

La síntesis de nanopartículas de sulfuro de plomo recubiertas de tiofenol y las recubiertas de tiofenol y 1-decanotiol se realizó satisfactoriamente. En este apartado se incluyen las nanopartículas en células solares con capa activa compuesta por P3HT:PCBM.

### 8.5.1. Fabricación de células solares basados en P3HT:PCBM dopado con nanopartículas de PbS con un único recubrimiento y con dos recubrimientos

Se fabricaron células solares siguiendo los pasos del apartado 7.3.4. Es decir, la estructura del dispositivo es ITO / ZnO / capa activa / Ag. En este caso, se cambió la capa de oro por plata por dos consideraciones. La primera es meramente económica, la plata es menos costosa que el oro. La segunda es que el empleo de la capa de plata ha sido reportado en bibliografía con buenos resultados [165-167]. Después de la limpieza del sustrato se depositó la capa de ZnO a 800 rpm durante dos minutos y la capa activa a 800 rpm durante 120 segundos. Se diseñaron dos dispositivos. En el primero, se empleó como capa activa la mezcla habitual de P3HT:PCBM, utilizando esta célula solar como referencia y el segundo, se empleó para conocer el efecto de las nanopartículas de PbS en los dispositivos. La capa activa de este, estaba formada por P3HT:PCBM:PbS(C6) con la relación en peso siguiente, 1:0,9:0,4. Las nanopartículas empleadas fueron las de sulfuro de plomo con tiofenol como único recubrimiento, libres de DMSO. Además, se fabricaron dispositivos con la capa activa conformada por la mezcla conocida de P3HT:PCBM con nanopartículas de PbS con recubrimiento de tiofenol y 1-decanotiol, sintetizadas en el apartado anterior de esta tesis.

Los dispositivos fueron medidos, y conocidas sus curvas de densidad de corriente frente a tensión, se calcularon su potencia generada y los parámetros eléctricos característicos de las células solares, figura 8.18. y tabla 8.15.



**Figura 8.18.** Curva J-V (a) y potencia (b) de la célula solar de referencia, curva roja, de la célula solar dopada con nanopartículas de PbS sintetizadas con un único recubrimiento (tiofenol) en polvo, curva negra y de la célula solar dopada con nanopartículas de PbS sintetizadas con dos recubrimientos (tiofenol y 1-decanotiol) en polvo, curva azul.

	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$P_{MPP}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>P3HT:PCBM</b>	4,23 mA/cm <sup>2</sup>	0,0950 V	0,0236 mW	48,96 %	0,20 %
<b>P3HT:PCBM:PbS(C6)</b>	3,79 mA/cm <sup>2</sup>	0,4495 V	0,0656 mW	32,08 %	0,55 %
<b>P3HT:PCBM:PbS(C6+C10)</b>	0,94 mA/cm <sup>2</sup>	0,2736 V	0,0098 mW	31,85 %	0,08 %

**Tabla 8.15.** Parámetros eléctricos de la célula conformada por P3HT:PCBM y de la célula dopada con nanopartículas de PbS con recubrimiento de tiofenol, P3HT:PCBM:PbS(C6) con estructura invertida.

Aunque los parámetros de la célula de control presentan unos valores bajos, los dispositivos se fabricaron con la misma disolución para su capa activa. Por tanto, es factible realizar una comparación entre ellas. En esta comparación se puede observar que la inclusión de las nanopartículas recubiertas en tiofenol produce efectos beneficiosos en los dispositivos. La eficiencia de las células mejora en 177,78 % (de 0,20 % a 0,55 %). En gran parte debido al ascenso en la tensión de circuito abierto, los nanocristales con tiofenol elevan la tensión de 0,0950 a 0,4495 V (373,19%). La potencia generada también se ve afectada por el incremento de la Voc. La célula de control genera una potencia de 0,0236 mW y la inclusión de PbS(C6) se traduce en que las celdas generen 0,0656 mW, siendo una mejora del 177,78 %. En cambio, el factor de forma disminuye. Este problema, puede ser debido a un aumento de la resistencia en paralelo de las celdas con PbS(C6) que vendría motivado por que la inclusión de nanopartículas puede generar pequeñas imperfecciones en la capa activa elevando considerablemente esta resistencia.

Las nanopartículas de PbS con ambos recubrimientos, aunque a simple vista presentan una mejor uniformidad de las capas no mejoran las propiedades eléctricas de las células de referencia. De todos los parámetros medidos, únicamente la tensión de circuito abierto es la que refleja una mejora considerable superior al 188%. Sin embargo, esta mejora no es capaz de compensar las pérdidas que experimentan otros parámetros y la eficiencia final de las células fabricadas con NPs de PbS recubiertas con tiofenol y decanotiol como recubrimientos es inferior a la que presentan las células sin nanopartículas.

En la comparación entre las células solares dopadas con nanopartículas de PbS con tiofenol y celdas dopadas con nanopartículas de PbS con ambos ligados, dispositivos fabricados en este capítulo de la investigación.

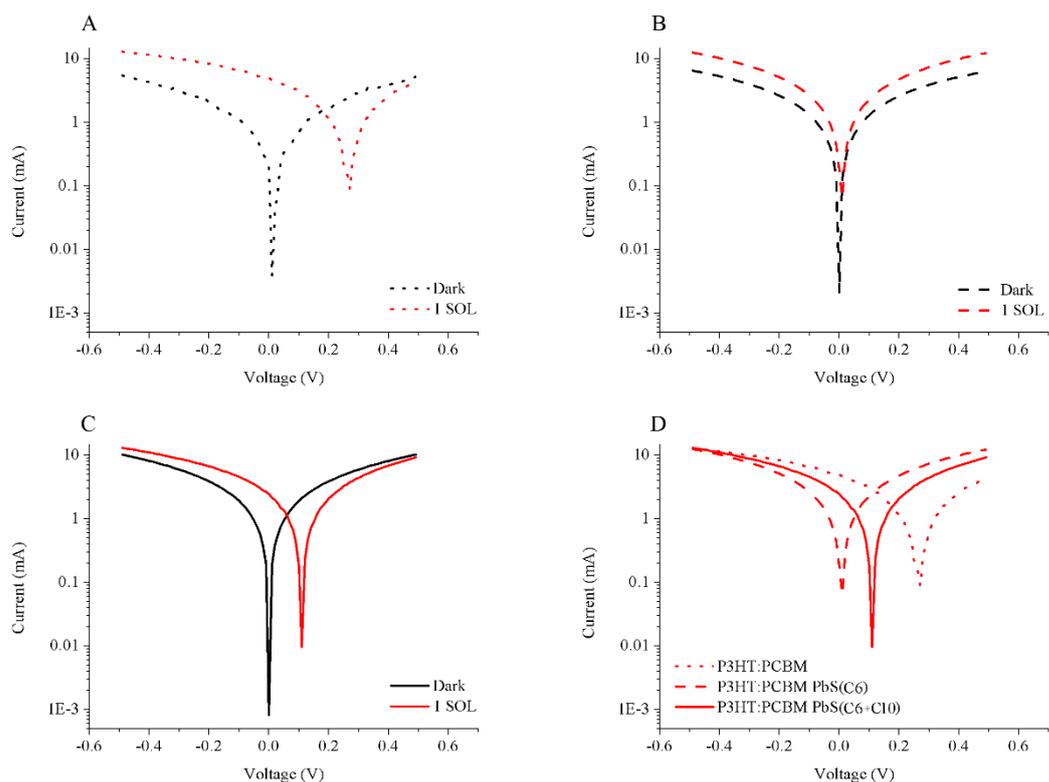
Los dispositivos con nanopartículas de PbS con dos ligandos, presentan un empeoramiento en las características eléctricas en comparación con las células solares dopadas con nanocristales recubiertas en exclusivamente en tiofenol, tabla 8.15. Destaca la pérdida de eficiencia de las células solares. La inclusión de las moléculas orgánicas de 1-decanotiol justifica este descenso en las prestaciones de los dispositivos, pues estos ligandos están formados por cadenas largas de carbonos no conjugados, dificultando el transporte de portadores entre las nanopartículas y los polímeros donde están embebidas.

Igualmente, se realizó el mismo experimento, pero con una arquitectura no invertida [168]. La estructura de los dispositivos fue ITO / PEDOT:PSS / Capa activa / Al. Donde la capa activa estaba compuesta, en un primer caso por P3HT:PCBM y los siguientes dispositivos estaban dopados por nanocristales de PbS con un único

recubrimiento y con los dos recubrimientos. Fabricados las células, fueron medidas sus curvas I-V (figura 8.19) y calculados sus parámetros característicos, tabla 8.16.

	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	$P_{MPP}$ (mW)	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>P3HT:PCBM</b>	1,18 mA/cm <sup>2</sup>	0,2628 V	0,3352 mW	27,34 %	0,084 %
<b>P3HT:PCBM:PbS(C6)</b>	0,11 mA/cm <sup>2</sup>	0,0535 V	0,0062 mW	25,89 %	0,001 %
<b>P3HT:PCBM:PbS(C6+C10)</b>	0,68 mA/cm <sup>2</sup>	0,1071 V	0,0837 mW	28,80 %	0,021 %

**Tabla 8.16.** Parámetros eléctricos de la célula conformada por P3HT:PCBM y de la célula dopada con nanopartículas de PbS con recubrimiento de tiofenol, P3HT:PCBM:PbS(C6) con estructura no invertida.



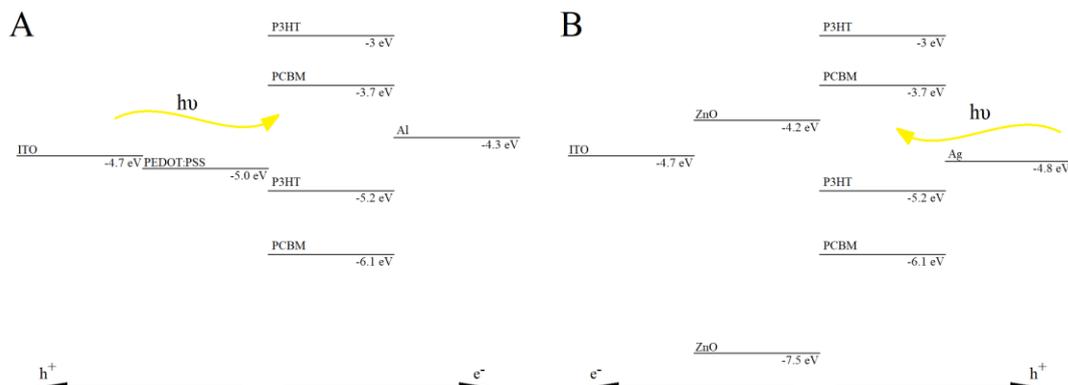
**Figura 8.19.** Curva I-V de la célula solar de referencia (a), de la célula solar dopada con nanopartículas de PbS sintetizadas con un único recubrimiento (tiofenol) en polvo (b) y de la célula solar dopada con nanopartículas de PbS sintetizadas con dos recubrimientos (tiofenol y 1-decanotiol) en polvo (c). Siendo la curva negra, las células solares en oscuridad y en rojo en condiciones de luz. Comparación de las células en condiciones de luz (d).

Las células dopadas con PbS (ya sea recubiertas únicamente por tiofenol o por tiofenol y 1-decanotiol), no presenta ninguna mejora en ningún parámetro eléctrico. Pero es destacable que, la inclusión de nanopartículas con ambos recubrimientos incrementa las características eléctricas respecto a los nanocristales con tiofenol. Ambas células generaron fotocorriente, figura 8.19. La intensidad de cortocircuito de los dispositivos con dos ligandos, aumenta hasta cinco veces la de P3HT:PCBM:PbS(C6). También mejora la tensión en abierto de 0,05 V a 0,11 V y la eficiencia de 0,001 % a 0,021 %. Pero siempre menor que la célula de referencia, tabla 8.16.

Los experimentos comentados en este apartado fueron expuestos en junio de 2019, en el congreso llamado NanoMaten 2019 – 5<sup>th</sup> nanomaterials for Energy and Environment 2019 en París, Francia [168].

## 8.6. COMPARACIÓN ENTRE ARQUITECTURAS DE CÉLULAS SOLARES ORGÁNICAS

En este capítulo de esta tesis, se han fabricado células solares con capa activa de P3HT:PCBM con diferentes arquitecturas. Se han empleado la estructura invertida y la no invertida o directa, figura 8.20. Asimismo, dentro de la invertida se han empleado diferentes metales, como el oro o la plata.



**Figura 8.20.** Diagrama energético de una célula solar con estructura no invertida (a) y con estructura invertida (b).

Comparando las células de referencia con diferentes estructuras, se observa que las no invertidas presentan peores parámetros eléctricos. Por ejemplo, la eficiencia de las células no invertidas de P3HT:PCBM tienen una eficiencia de 0,084 % (tabla 8.16) y aumenta hasta 0,20 % (tabla 8.15) para el caso de estructuras invertidas. Dentro de este tipo de arquitectura se probaron el oro y la plata como diferentes ánodos. Cuando se empleó el oro, se produjo un incremento en la eficiencia, llegando hasta 0,45% (tabla 8.10). Más del doble que con plata como ánodo. Este ascenso es debido al ascenso de la tensión en abierto, donde la célula con oro tiene 0,34 V (tabla 8.10) y con plata de 0,095 V (tabla 8.15), manteniéndose más o menos en los mismos valores la densidad de cortocircuito.

Dentro de la arquitectura invertida, la inclusión de nanopartículas recubiertas de tiofenol mejoran las propiedades de sus referencias. En cambio, la adición del ligando 1-decanotiol empeora el comportamiento eléctrico de los dispositivos. Aunque como se ha comentado, este ligando mejora las condiciones de solubilidad de los nanocristales, la presencia del 1-decanotiol perjudica el transporte de las cargas debido a su longitud de la cadena de carbonos no conjugados.

### CONCLUSIONES

- Se fabricaron satisfactoriamente células solares dopadas de nanopartículas de PbS recubiertas de tiofenol y con nanopartículas de PbS envueltas en dos ligandos, tiofenol y 1-decanotiol.
- La inclusión de las nanopartículas recubiertas únicamente por tiofenol, mejoran los parámetros de los dispositivos, salvo el factor de llenado. La eficiencia en

estas células alcanza incrementos porcentuales de 177 % respecto las células de referencia.

- Las células solares invertidas con nanopartículas de PbS con recubrimiento mixto de tiofenol y decanotiol no presentan mejoras respecto a las células de control sin nanopartículas.
- Los dispositivos con estructura invertida presentan mejoras eléctricas respecto a las células con estructura directa, siempre y cuando, estos dispositivos no estén dopados con nanopartículas.
- Se ha comprobado que el ligando 1-decanotiol es más propenso a recubrir las nanopartículas que el tiofenol.
- Se consiguió realizar baños de metanol a las nanopartículas de CdS evaporado. Además, se eliminó de una manera sencilla, sin aportes energéticos el metanol de las nanopartículas, obteniendo nanopartículas en polvo después de los baños de metanol.
- Las nanopartículas de CdS libres de disolvente que han sufrido los baños de metanol, no presentan cambios sustanciales en la fotoluminiscencia y en la absorción óptica. Por tanto, los baños no modifican las nanopartículas.
- Los LEDs dopados con nanopartículas con dos recubrimientos, presentan comportamientos eléctricos similares que los LEDs dopados con tiofenol exclusivamente.
- Respecto a la electroluminiscencia, en los dispositivos LED con CdS recubiertos por tiofenol y 1-decanotiol, es menor que la que presentan los LEDs sin nanopartículas o con nanopartículas de CdS recubiertas sólo con tiofenol. La influencia de las nanopartículas de mayor tamaño es la dominante, al igual que en los dispositivos con nanopartículas recubiertas por un único ligando.
- La inclusión de nanopartículas envueltas de ambos recubrimientos en células solares con estructura no invertida, mejora sus prestaciones comparadas con las de las células dopadas con nanopartículas de CdS recubiertas sólo de tiofenol, pero no consiguen mejorar a la célula de referencia.
- La configuración de célula solar que produce una eficiencia más alta es la arquitectura invertida con ánodo de oro.



## CAPÍTULO 9. INFLUENCIA DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN LEDs ORGÁNICOS

Desde 2004 [32], el grafeno y sus derivados han generado altas expectativas en varias áreas, como en células solares [33], transistores [34], electrocatalizadores [169], electrodos transparentes [57], transistores de grafeno [170]... El grafeno tiene excelentes propiedades que hacen posible su participación en las áreas anteriores, como una excelente conductividad térmica [36], alta movilidad de electrones [37] y transparencia [38]. El proceso más simple para sintetizar el grafeno consiste en la oxidación y exfoliación del grafito. Mediante procesos de oxidación se transforma el grafito en óxido de grafeno (GO). Para después, por un proceso de reducción y según su grado el óxido de grafeno se transforma en grafeno o el óxido de grafeno reducido (rGO).

No todas las propiedades del grafeno son extensibles a sus derivados (GO o rGO), en el caso de óxido de grafeno reducido, ciertas propiedades se mantienen, pero en menor medida, como una conductividad de 200 S / m. En este capítulo, se estudiará la posibilidad de fabricar LEDs orgánicos incorporando derivados de grafeno. Normalmente, en estos dispositivos, la capa de transporte de huecos está formada por PEDOT: PSS, pero en este análisis, esta capa se dopará con diferentes proporciones de rGO. El óxido de grafeno reducido se ha elegido por su banda de energía (-5,2 eV ~ -4,9 eV) [39], valor muy próximo al PEDOT:PSS, (-5,1 ~ -5 eV) [39]. Además, es posible dispersar el rGO en agua, de la misma forma que el PEDOT:PSS, eliminando los posibles problemas que puede causar la presencia de distintos disolventes en la técnica de spin-coating. Por lo tanto, se analiza la posibilidad de dopar la capa PEDOT:PSS con rGO.

Por otro lado, se estudiará en este capítulo la fabricación de dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido y las nanopartículas de CdS evaporadas, sintetizadas a lo largo de esta tesis, comparando con el funcionamiento de los dispositivos orgánicos de referencia.

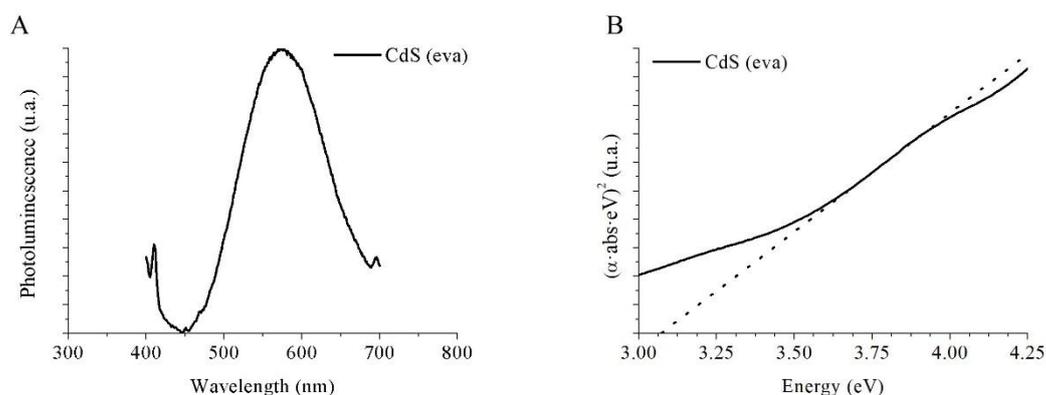
## 9.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DISOLUCIONES DOPADAS CON CdS Y rGO

En este apartado se detallan los pasos que se siguieron para elaborar las disoluciones que formarán las capas de los dispositivos LEDs. Para ello se dopó el PEDOT:PSS con óxido de grafeno reducido redispersado en agua destilada y el polímero PVK con nanopartículas de CdS con disolvente evaporado. Posteriormente se caracterizaron las capas y las nanopartículas sintetizadas.

### 9.1.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de CdS evaporadas

Se sintetizaron nanopartículas de CdS siguiendo la ampliación del método de descomposición de tiolatos que se ha explicado en el capítulo 4 de esta investigación. Se disolvió tiolato de cadmio en DMSO, manteniendo la ratio de 40 ml de DMSO por cada gramo de tiolato. Una vez disuelto, se añadió azufre en tolueno al 1%, guardando la relación de 1 ml de azufre por cada gramo de tiolato. Después, se calentaron a 200 °C hasta que el DMSO fue evaporado.

A continuación, se realizaron las mediciones de absorción óptica y de fotoluminiscencia redispersando las nanopartículas en polvo en tolueno para caracterizarlas en disolución. Para la fotoluminiscencia se empleó 365 nm como longitud de onda de excitación.

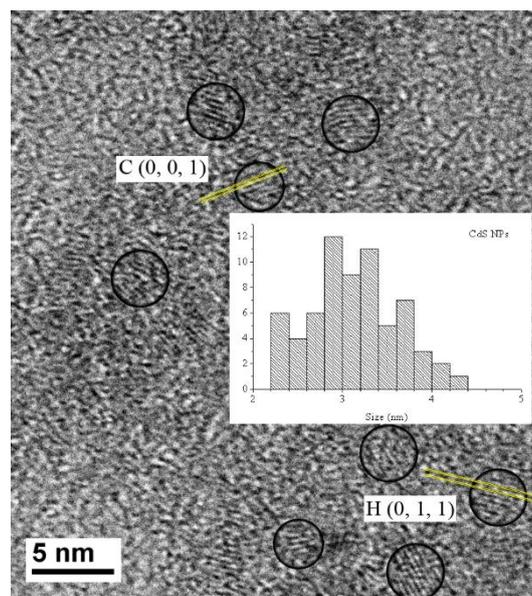


**Figura 9.1.** Absorción óptica (a) y fotoluminiscencia (b) de nanopartículas con recubrimientos de tiofenol sintetizadas por descomposición de tiolatos, evaporadas y redispersadas en tolueno.

En la figura 9.1.a, se muestra las mediciones de fotoluminiscencia de las nanopartículas sintetizadas. En ella, destaca un pico estrecho a bajas longitudes de onda, el máximo del pico comentado tiene una longitud de onda de 411 nm. Este pico corresponde con el pico máximo de fotoluminiscencia del disolvente empleado para realizar la medición. Se empleó el tolueno pues es el disolvente utilizado para fabricar las disoluciones que conformarán la capa activa. Los picos de los disolventes no se observan generalmente en los espectros de fotoluminiscencia, porque la intensidad de emisión de las nanopartículas normalmente oculta la intensidad de emisión de los solventes. En este caso estudiado, el tolueno estaba presente en la curva que describe la fotoluminiscencia del CdS porque la concentración de la solución medida era muy baja. Como consecuencia de la baja concentración, la intensidad de emisión de las

nanopartículas fue menor. La baja concentración también puede explicar el ruido que se observó en la fotoluminiscencia de CdS. En este espectro PL, también se distinguió un pico en la zona del amarillo, cuya posición del máximo pico de emisión es 576 nm. La longitud de onda concuerda con la emisión de las nanopartículas de CdS, como se ha observado durante esta tesis.

Para observar correctamente el borde de absorción, la relación de Tauc [122] se aplicó en la figura 9.1.b. Esta relación nos ayudó a encontrar la energía del gap de las nanopartículas. En la figura 9.1.b, se representan gráficamente  $(\alpha h\nu)^2$  frente a  $h\nu$ . Al realizar esta modificación, se produce un cambio de variable, de longitud de onda a energía. Una vez realizado, se observó claramente un hombro excitónico, que indica el borde de absorción que se señala mediante una línea de puntos en la imagen. El valor resultante de la energía del gap es 3,07 eV (403,7 nm). El máximo del espectro de luminiscencia de las NPs de CdS debería estar en longitudes de onda más bajas, cerca del borde de absorción. Este cambio hacia longitudes de onda más altas se debe a que la emisión registrada no procede de transiciones entre banda de valencia y banda de conducción, sino que procede de estados en el gap de las nanopartículas. Estas emisiones son producidas por estados superficiales originados por los defectos en la superficie del nanocrystal.



**Figura 9.2.** Imagen TEM y el histograma de la distribución de tamaños correspondiente a las nanopartículas de CdS evaporadas.

Para terminar de caracterizar las nanopartículas de CdS, debemos conocer su tamaño. En la figura 9.2, se observa el estudio TEM que se realizó para conocer el tamaño y la estructura de las nanopartículas.

	<b>Borde de Absorción</b>	<b>Emisión de Pico</b>	<b>Diámetro (TEM)</b>
<b>CdS NPs</b>	3,1 eV	576 nm	3,20 ± 0,06 nm

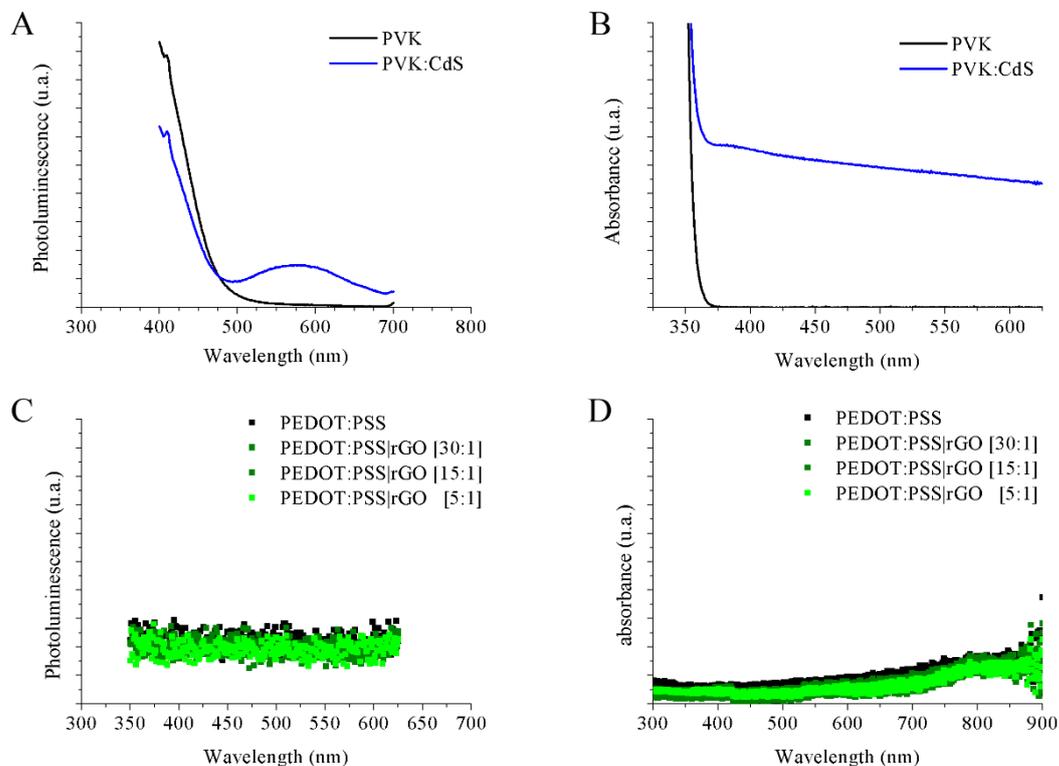
**Tabla 9.1.** Resumen de la caracterización de las nanopartículas de CdS. Borde de absorción, pico máximo de emisión y dimensiones calculadas.

En las imágenes TEM se localizaron diferentes tamaños de nanopartículas. Se midieron más de cincuenta nanopartículas. Como resultado se realizó el histograma que se indica en la figura 9.2. El tamaño medio obtenido de las imágenes fue de  $3,20 \pm 0,06$  nm. Es de destacar, que en la imagen TEM se observan dos tipos distintos de nanopartículas. Concretamente, se localizan nanopartículas con dos tipos distintos de distancia interplanar. Fueron localizadas nanopartículas con  $\{001\}$  y distancia interplanar de  $5,05 \text{ \AA}$  correspondiente a la estructura cúbica y  $\{011\}$  y distancia  $3,1 \text{ \AA}$  identificada con la estructura cristalina hexagonal. Este análisis coincide con el capítulo 4 de la tesis, donde se indica que el proceso de evaporación, se aporta calor suficiente para que parte de las nanopartículas modifiquen su estructura cristalina de cúbica tipo zinc-blenda a hexagonal tipo wurzita [140, 142-144].

### 9.1.2. Caracterización de disoluciones dopadas con nanopartículas de CdS evaporadas y óxido de grafeno reducido

Para evaluar la influencia del óxido de grafeno en la capa de PEDOT:PSS y la influencia de las nanopartículas de CdS en la capa de PVK de los dispositivos, se preparó una solución de PVK dopada con nanopartículas de CdS recubiertas de tiofenol y evaporadas y una disolución de PEDOT:PSS con óxido de grafeno reducido.

La disolución de PVK y CdS tenía una relación de masa PVK:CdS de 8:1 a 3% en peso. Además, también se preparó otra solución con PVK con una concentración del 3% en peso, como referencia. Las mediciones de absorción óptica y fotoluminiscencia de estas disoluciones se realizaron con los resultados obtenidos en la figura 9.3.a y la figura 9.3.b.



**Figura 9.3.** Fotoluminiscencia (a) y absorción óptica (b) de las disoluciones de referencia PVK y la de PVK dopada con nanopartículas y la fotoluminiscencia (c) y absorción óptica (d) de las disoluciones de PEDOT:PSS con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido.

Las curvas de fotoluminiscencia de la disolución que conformará la capa activa se representan en la figura 9.3.a. Como longitud de onda de excitación para las mediciones de fotoluminiscencia fue  $\lambda_{exc} = 365$  nm. Ambos espectros exhiben un pico principal correspondiente al polímero PVK. La influencia de las nanopartículas es claramente visible en la línea azul. El máximo del pico de la solución de PVK con nanopartículas se halla a 577 nm. El mismo valor de longitud de onda que se localizó en la figura 9.1.a, donde se midieron las nanopartículas de CdS sin PVK. La fotoluminiscencia de PVK dopado con CdS muestra la reducción típica de la influencia del PVK en la emisión. Esta disminución de intensidad de la emisión del pico de PVK, ya se ha comentado en anteriores apartados de esta tesis. Es debido en parte a que el contenido de polímero PVK se reduce en la solución híbrida para mantener constante la concentración de 3% en peso. Y, por otro lado, la extinción (o quenching) que sufre la fotoluminiscencia del PVK [151]. En la disolución con CdS evaporado, los electrones excitados del LUMO PVK pueden migrar a la banda de conducción de las nanopartículas. Esta migración produce una transferencia de carga, lo que reduce la intensidad de emisión radiativa proveniente del PVK [39].

En cuanto a la absorción óptica, se observó una absorción de fondo constante en el rango total de longitudes de onda (figura 9.1.b). Este fondo en la absorción, puede ser debido a que las nanopartículas están redispersadas, ya que no pueden disolverse en tolueno, siendo este el disolvente empleado para la correcta disolución del PVK. La influencia de las nanopartículas también es visible en la figura de la absorción óptica, pues se puede localizar un hombro en la curva alrededor de 400 nm.

Después, se evaluó la influencia del rGO (suministrado por la casa Graphenano) en la capa de PEDOT:PSS, donde el PEDOT:PSS está redispersado en agua al 1,7%. Para ello, se preparó una disolución de óxido de grafeno reducido con agua destilada, al 4% en peso. Cuando se dispersó correctamente, se mezcló con el PEDOT:PSS de acuerdo con las proporciones en volumen que se muestran en la tabla 9.2. Se empleó el agua destilada porque PEDOT:PSS está disuelto en ese mismo disolvente. En este sentido, se eliminaron los posibles problemas derivados de la colisión de diferentes disolventes.

	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS  rGO [30:1]	PEDOT:PSS  rGO [15:1]	PEDOT:PSS  rGO [5:1]
<b>PEDOT:PSS</b>	1,000 ml	1,000 ml	1,000 ml	1,000 ml
<b>rGO</b>	0,000 ml	0,033 ml	0,067 ml	0,200 ml

**Tabla 9.2.** Resumen de los volúmenes empleados para dopar las disoluciones de PEDOT:PSS con óxido de grafeno reducido que posteriormente se utilizarán como capa generadora de huecos.

Para observar si el óxido de grafeno reducido produce algún tipo de influencia en la absorción óptica o la fotoluminiscencia, se realizaron las medidas pertinentes para las muestras descritas en la tabla 9.2. que posteriormente se emplearán para fabricar los

dispositivos. La longitud de onda de excitación para las mediciones de fotoluminiscencia fue  $\lambda_{exc} = 365$  nm.

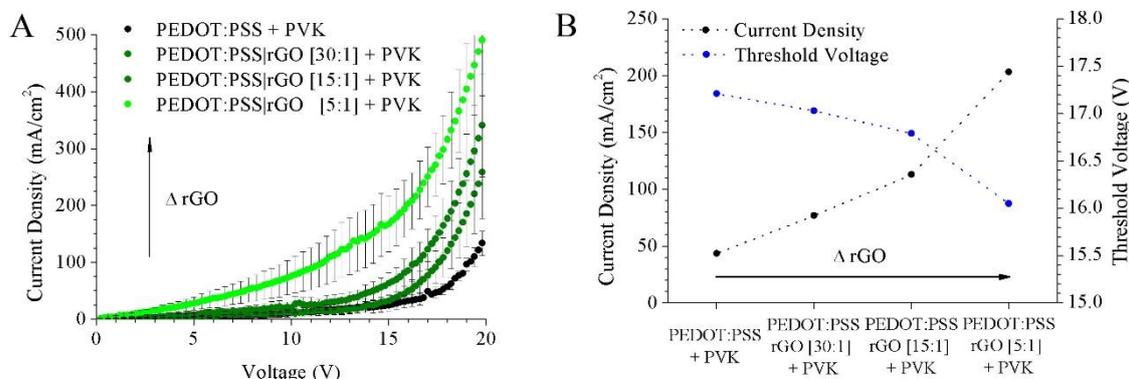
La fotoluminiscencia de las disoluciones de PEDOT:PSS con rGO, no mostró diferencias con la referencia de PEDOT:PSS sin dopar, figura 9.3.c. Tampoco hubo diferencia significativa en las mediciones de absorción óptica (figura 9.3.d). Entonces, la introducción de óxido de grafeno reducido en PEDOT:PSS, no influye en las características ópticas de esa disolución, por lo tanto, podemos suponer que no debe influir en las características ópticas de los LED híbridos.

## 9.2. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LEDs DE PVK CON LA INCLUSIÓN DE CdS Y rGO

Sintetizadas y caracterizadas las nanopartículas evaporadas de CdS y las diferentes disoluciones que conforman las capas de transporte de portadores y la capa activa en el apartado anterior, se utilizaron para fabricar LEDs orgánicos analizando la influencia de rGO y CdS en polvo en los dispositivos. La estructura de los LEDs empleada es la que se ha ido utilizando a lo largo de esta tesis: vidrio / ITO / PEDOT:PSS / Capa activa / Al. En la fabricación de dispositivos, se emplearon disoluciones medidas en la sección anterior. Además, se fabricó un dispositivo de referencia, donde se utilizó PEDOT:PSS como capa de transporte de huecos y el PVK como capa activa. Para todos los LEDs, se mantuvieron las mismas condiciones de fabricación para no alterar el proceso de spin-coating. La capa de transporte de huecos se depositó a 2000 rpm en el sustrato y se secó durante una hora a 100 °C. Las capas de emisión se depositaron a 4000 rpm y se secaron a 80 °C durante sesenta minutos.

### 9.2.1. Influencia del óxido de grafeno reducido en dispositivos LEDs con capa activa de PVK sin nanopartículas

Una vez fabricados los LEDs, se estudió primero la influencia del óxido de grafeno reducido en los dispositivos cuya capa activa está formada por PVK sin nanopartículas. Se realizaron las mediciones de densidad de corriente en función del voltaje (J-V), como indican las curvas que se muestran en la figura 9.4.



**Figura 9.4.** Curvas densidad de corriente vs tensión (a) y tensión umbral y densidad de corriente a la tensión umbral (b) de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido.

La densidad de corriente en la tensión de umbral se muestra en la figura 9.4.b. La tensión umbral ha sido calculada como se indica en la introducción de esta tesis. En los mismos niveles de tensión, los LEDs dopados con rGO muestran un aumento de en la conducción eléctrica respecto al LED de referencia. La densidad de corriente aumenta con la inclusión de rGO de manera proporcional. El incremento de la densidad es máximo en LED con mayor cantidad de óxido de grafeno reducido y mínimo en [PEDOT:PSS|rGO] ≡ [30:1], tabla 9.3. Por otro lado, la tensión de umbral se reduce por la presencia de rGO en la capa PEDOT:PSS.

	PEDOT:PSS + PVK	PEDOT:PSS rGO [30:1] + PVK	PEDOT:PSS rGO [15:1] + PVK	PEDOT:PSS rGO [5:1] + PVK
Densidad de Corriente	43,6 mA/cm <sup>2</sup>	77,0 mA/cm <sup>2</sup>	113,0 mA/cm <sup>2</sup>	203,2 mA/cm <sup>2</sup>
Tensión umbral	17,21 V	17,03 V	16,79 V	16,05 V

Tabla 9.3. Resumen de la tensión umbral y la densidad de corriente a esa tensión umbral de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido sin nanopartículas de CdS.

El comportamiento eléctrico en los LEDs indica que la inclusión de rGO en la capa PEDOT:PSS aumenta el transporte de huecos en la capa. La conducción eléctrica puede deberse a la estructura química de rGO. Su estructura es bidimensional donde hay distribuciones de grafeno. la reducción que sufre el material para transformarse en óxido de grafeno reducido elimina parte de la conducción del mismo. Por tanto, en esta estructura solo están presentes regiones conductoras pequeñas de grafeno donde los electrones pueden saltar de una distribución conductora a otra [171]. En estas distribuciones, el enlace  $\pi$  (C=C) y el enlace  $\sigma$  (C-H) se alternan, generando trayectos óptimos para el transporte de huecos. Con el aumento del óxido de grafeno reducido, el número de distribuciones de grafeno aumenta dentro de la capa, lo que aumenta las rutas para un mejor transporte de portadores.

Hasta ahora se ha analizado el comportamiento eléctrico de los LEDs dopados con óxido de grafeno reducido y la fotoluminiscencia de estos dispositivos. Ahora, se estudiará la electroluminiscencia. En la figura 9.5., los espectros se normalizaron a la intensidad máxima de emisión del pico dominante. Cabe destacar, que todas las curvas de electroluminiscencia muestran la misma morfología, sin influir la cantidad de óxido de grafeno reducido presente en el dispositivo. En todas las medidas se observa un pico estrecho y dos hombros a longitudes de onda superiores, se realizó la descomposición gaussiana de los espectros, como indican las líneas no sólidas en la figura.

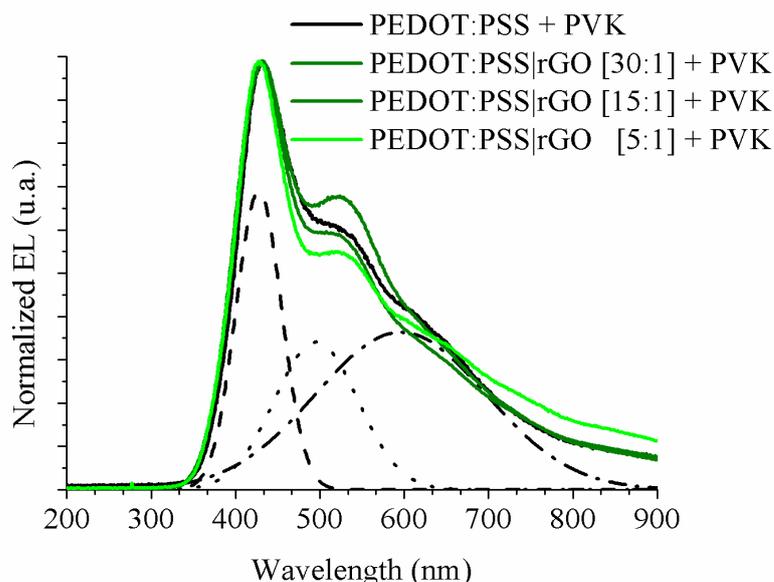


Figura 9.5. Electroluminiscencia de los dispositivos con la capa de PEDOT:PSS dopada con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido.

Como se ha comentado en apartados anteriores de esta investigación, tanto el pico dominante de las curvas de electroluminiscencia y los dos hombros presentes están claramente localizados e identificados en el espectro de electroluminiscencia del polímero PVK.

En la referencia de PVK, la longitud de onda máxima del pico estrecho fue de 428 nm y los dos hombros están a 495 y 595 nm. El pico a 428 nm corresponde al pico f-PVK porque a temperatura ambiente, la emisión de p-PVK disminuye tanto que queda enmascarada por el f-PVK. Los dos hombros no tienen correspondencia con la fotoluminiscencia de la disolución que conformó la capa. Como se ha comentado, estos dos picos corresponden a las emisiones de los estados tripletes [92].

En la curva PL de PVK, la posición del pico estrecho fue de 428 nm. Con los LEDs dopados con rGO, la posición del pico dominante no varía. Además, los dos hombros que mostraban las curvas EL de los LED dopados con óxido de grafeno reducido no sufren variaciones en la longitud de onda con respecto a la referencia de PVK. Por lo tanto, el rGO modificó la intensidad de emisión de los espectros EL, pero no altera de manera significativa, la forma de las curvas electroluminiscencia y la longitud de onda de las tres aportaciones diferenciadas en que son observables en la figura 9.5, como queda reflejado en la tabla 9.4.

	Longitud de onda del máximo de emisión			Incremento en la emisión respecto al pico normalizado	
PEDOT:PSS + PVK	428 nm	495 nm	596 nm	49,5 %	52,7 %
PEDOT:PSS rGO [30:1] + PVK	427 nm	512 nm	602 nm	50,7 %	44,1 %
PEDOT:PSS rGO [15:1] + PVK	425 nm	506 nm	594 nm	46,6 %	38,4 %
PEDOT:PSS rGO [5:1] + PVK	425 nm	505 nm	597 nm	39,0 %	42,5 %

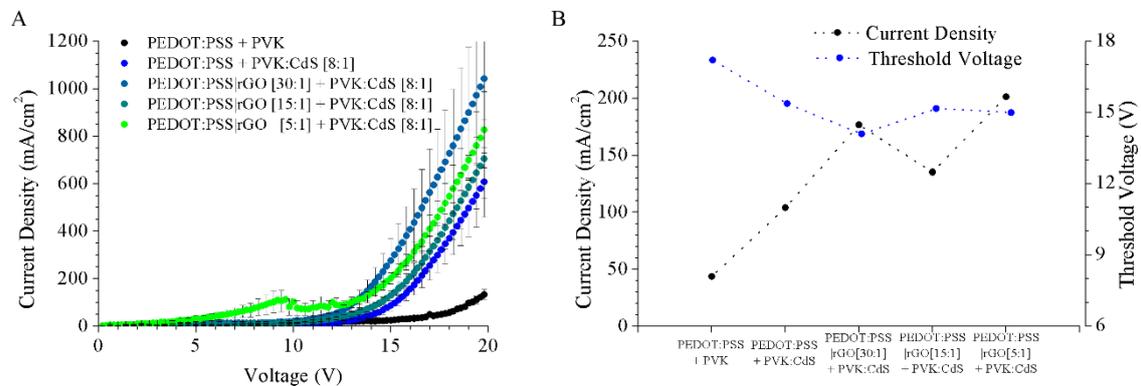
**Tabla 9.4.** Intensidad máxima de los picos de emisión de la electroluminiscencia medida de los dispositivos de PVk dopados con óxido de grafeno reducido. Estos datos son el resultado de la descomposición gaussiana de las curvas EL. Estos datos son el resultado de la descomposición gaussiana de las curvas EL. También se muestra el incremento o decaimiento en la intensidad de emisión de los picos respecto al pico normalizado en la figura 9.5.

Al observar las medidas de electroluminiscencia, con respecto a la intensidad de emisión, los LEDs dopados con rGO mostraron diversidad respecto a la intensidad de emisión. Aunque se esperaba que la inclusión del dopante incrementase la intensidad de emisión de los dispositivos respecto a la referencia, [172-173], no se repitió en todos los LEDs debido a la dificultad de redispersar correctamente el rGO. La pobre redispersión de rGO genera aglomeraciones en la capa donde los pares de electrón-hueco encuentran en estas acumulaciones mayor facilidad de movimiento. Al centrar su camino hacia estos hacinamientos, los pares electrón-hueco no se distribuyen en la totalidad del área del dispositivo, reduciendo la intensidad de emisión de los LEDs.

### 9.2.2. Influencia del óxido de grafeno reducido en dispositivos LEDs con capa activa de PVK con nanopartículas de CdS evaporadas

Conocido el comportamiento eléctrico y la electroluminiscencia debido a la inclusión de rGO, se estudia en esta sección, la influencia del óxido de grafeno reducido en los LEDs dopados con nanopartículas de CdS con disolvente evaporado. En la figura

9.6., se trazan las curvas J-V. En estas curvas se puede observar que, a mismos valores de tensión, la densidad de corriente es mayor en los LEDs dopados (con cualquier dopante, rGO o CdS) que en el LED de referencia de PVK.



**Figura 9.6.** Curvas densidad de corriente vs tensión (a) y tensión umbral y densidad de corriente a la tensión umbral (b) de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de CdS evaporado.

En dispositivos sin rGO, la inclusión de CdS con el disolvente evaporado, elevó considerablemente la conducción eléctrica, ratificando los resultados del capítulo 5. La inclusión de nanopartículas de CdS en la capa activa genera distribuciones donde la barrera potencial disminuye, favoreciendo el transporte de electrones. La banda de conducción de CdS está más cerca del aluminio que el LUMO del PVK. Por lo tanto, algunos electrones ocuparán la banda de conducción de las nanopartículas de CdS, produciendo las modificaciones en el comportamiento eléctrico. Además, los LED dopados con rGO y su capa activa compuesta de PVK con nanopartículas CdS también aumentaron la densidad de corriente del LED de referencia. Con el mismo voltaje, las nanopartículas elevan la conducción de los LED fabricados anteriormente. Este comportamiento eléctrico se puede justificar por un aumento del transporte de los huecos. Pero en este caso, la influencia en el transporte de huecos no es el único factor presente. A la presencia del rGO se agrega la influencia de las nanopartículas, que reducen la barrera potencial de inyección de electrones. Ambos factores originan que no se produzca una relación proporcional como ocurría en los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido, pero sin nanopartículas.

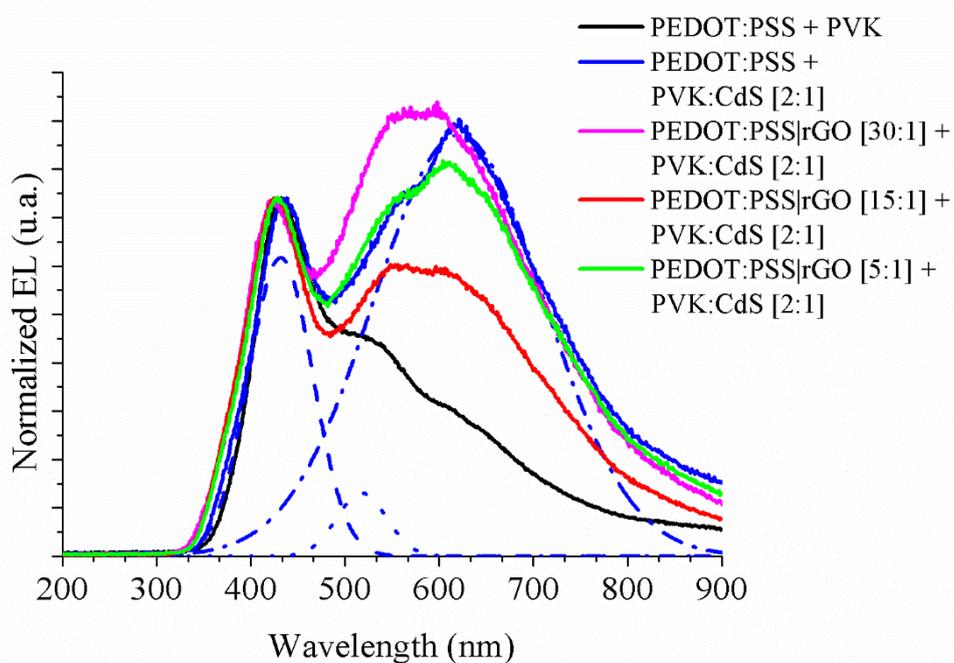
En LEDs dopados con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de CdS, figura 9.6 y tabla 9.5., se esperaba que la conducción eléctrica se incrementaría con el aumento de rGO, porque hay más áreas de óxido de grafeno reducido presentes, pero como indica la figura 9.6.b, este resultado no siempre se produjo. La inclusión de nanopartículas de CdS produce una mejora eléctrica más significativa que la inclusión de rGO. Además, la conducción eléctrica es mayor en los LED con dos dopantes que en los dispositivos con un solo dopante.

	Densidad de corriente	Tensión umbral
PEDOT:PSS + PVK	43,6 mA/cm <sup>2</sup>	17,21 V
PEDOT:PSS + PVK:CdS	103,8 mA/cm <sup>2</sup>	15,37 V
PEDOT:PSS rGO [30:1] + PVK:CdS	176,6 mA/cm <sup>2</sup>	14,10 V
PEDOT:PSS rGO [15:1] + PVK:CdS	135,1 mA/cm <sup>2</sup>	15,17 V
PEDOT:PSS rGO [5:1] + PVK:CdS	201,2 mA/cm <sup>2</sup>	15,00 V

**Tabla 9.5.** Resumen de la tensión umbral y la densidad de corriente a esa tensión umbral de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido con nanopartículas de CdS.

Se ha analizado el comportamiento eléctrico de los LED dopados con rGO y nanopartículas de CdS evaporado y la fotoluminiscencia de las disoluciones que conformaron sus capas. Ahora, se estudiará su electroluminiscencia. Se realizaron mediciones de electroluminiscencia de diferentes LEDs, LEDs dopados con rGO y CdS y uno sin dopantes como referencia. Para observar con mayor claridad la influencia de las nanopartículas en los espectros EL, la proporción de las nanopartículas de CdS evaporado frente al PVK se incrementó su proporción a [PVK:CdS] = [2:1], en peso. Gracias a este aumento, la influencia de CdS fue más evidente.

Al igual que en los dispositivos dopados exclusivamente con rGO, las intensidades de emisión no tuvieron relaciones constantes. Debido a las aglomeraciones de grafeno, los resultados fueron dispares. Por tanto, las curvas de electroluminiscencia de los LEDs híbridos dopados con rGO y CdS, se normalizaron. Todos los resultados se representaron en la figura 9.7. También se realizó la descomposición gaussiana para ubicar las posiciones de los picos de máxima emisión de los espectros.



**Figura 9.7.** Electroluminiscencia de los dispositivos con la capa de PEDOT:PSS dopada con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido y la capa activa dopada por nanopartículas de CdS evaporada.

Los espectros de la electroluminiscencia de los dispositivos dopados con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de CdS presentan un pico ubicado a bajas longitudes de onda (tabla 9.6.), como se ha comentado a lo largo de la investigación, este pico estrecho se identifica con el PVK (428 nm). El amplio pico de los LEDs híbridos con CdS Nps y rGO es la suma de dos aportaciones diferenciadas. Observando las imágenes de TEM y lo indicado en el capítulo 4, se corrobora la presencia de dos tipos de nanopartículas. En el proceso de evaporación del disolvente, la energía modifica la estructura de algunas nanopartículas transformándolas de estructura cúbica a hexagonal. No se aprecia en la descomposición gaussiana de la electroluminiscencia de estos LEDs una contribución claramente atribuible a la presencia de rGO en los dispositivos.

	Longitud de onda del máximo de emisión			Incremento en la emisión respecto al pico normalizado	
PEDOT:PSS + PVK	428 nm	495 nm	596 nm	49,5 %	52,7 %
PEDOT:PSS + PVK:CdS [2:1]	431 nm	517 nm	620 nm	21,2 %	141,2%
PEDOT:PSS/rGO [30:1] + PVK:CdS [2:1]	417 nm	527 nm	611 nm	42,0 %	155,8 %
PEDOT:PSS/rGO [15:1] + PVK:CdS [2:1]	422 nm	526 nm	613 nm	24,9 %	91,4 %
PEDOT:PSS/rGO [5:1] + PVK:CdS [2:1]	423 nm	521 nm	611 nm	17,7 %	141,5 %

**Tabla 9.6.** Intensidad máxima de los picos de emisión de la electroluminiscencia medida de los dispositivos de PVK dopados con óxido de grafeno reducido y nanopartículas de CdS evaporado. Estos datos son el resultado de la descomposición gaussiana de las curvas EL. También se muestra el incremento o decaimiento en la intensidad de emisión de los picos respecto al pico normalizado en la figura 9.7.

## CONCLUSIONES

- Se sintetizaron nanopartículas de CdS en polvo y se redispersaron correctamente en una disolución de PVK, pues se puede observar su presencia en la fotoluminiscencia y absorción óptica realizadas.
- Se incluyó óxido de grafeno reducido en disoluciones de PEDOT:PSS en diferentes proporciones. Además, se comprobó que el rGO no afecta a las propiedades fotoluminiscentes ni a la absorción óptica del PEDOT:PSS.
- Se fabricaron satisfactoriamente dispositivos LEDs dopados con óxido de grafeno reducido en su capa de PEDOT:PSS.
- Estos dispositivos presentan diferencias en su comportamiento eléctrico. El rGO causa una disminución en la tensión de umbral y un aumento en la densidad de corriente de la tensión de umbral.
- Se fabricaron de manera satisfactoria dispositivos LEDs dopados con rGO en la capa de PEDOT:PSS y dopados con nanopartículas de CdS en su capa activa de PVK.
- Los LEDs dopados con rGO y CdS también presentan modificaciones en su comportamiento eléctrico. Aunque, la inclusión de CdS elimina la dependencia proporcional con la cantidad de rGO.
- Respecto a la electroluminiscencia, la inclusión de rGO no modifica la longitud de onda de los picos, luego rGO no modifica la electroluminiscencia, pero si influye en la conductividad eléctrica proporcionalmente.

- En los dispositivos dopados con rGO y CdS, ocurre un fenómeno similar, la electroluminiscencia no se modifica, pero sí la conductividad eléctrica, pero en este caso, la proporcionalidad de rGO desaparece.



**CONCLUSIONES Y  
TRABAJOS FUTUROS**

---

**PARTE III**



## CONCLUSIONES

Para finalizar se presenta un resumen de las principales conclusiones extraídas durante el desarrollo de esta tesis doctoral. Se han sintetizado nanopartículas de CdS y PbS con un único recubrimiento y con dos recubrimientos, empleando diferentes rutas de síntesis. Además, se ha evaluado la influencia de los nanocristales sintetizados en dispositivos optoelectrónicos. En su inclusión en LEDs y células fotovoltaicas orgánicas se ha observado sus características ópticas y eléctricas.

- Se han ensayado dos métodos de síntesis: Ruta sintética de Herron y descomposición de tiolatos asistida por adición de azufre. La ruta de síntesis de Herron es más efectiva para sintetizar PbS que CdS debido a su diferencia en el primer potencial de ionización. El hecho de que la sal  $\text{Na}_2\text{S}$  presente afinidad hacia la humedad del ambiente, dificulta el control de la cantidad de azufre involucrada en la ruta de síntesis de Herron. Este factor genera que no se pueda asegurar una correcta síntesis de nanopartículas de CdS con doble recubrimiento mediante la adaptación del método de Herron. Debido a esto, durante el desarrollo de esta tesis, se descartó el método de Herron para la síntesis de nanopartículas con doble recubrimiento.
- Se ha controlado el tamaño de las nanopartículas a través de la cantidad de azufre en la síntesis por descomposición de tiolatos. La adición de azufre origina un desplazamiento al rojo del máximo de fotoluminiscencia de las nanopartículas, y un desplazamiento del borde de absorción hacia valores energéticos menores, todo ello originado por un aumento en el diámetro de las nanopartículas.
- Se han comparado diferentes modelos teóricos para estimar el tamaño de los nanocristales de CdS. El método que más se ajusta a los tamaños obtenidos a partir de las imágenes TEM es el modelo descrito por Brus. Por otro lado, se comprobó que para energías de gap próximas a la energía de bulk del material a estudiar, aumenta el error de los tamaños estimados por los distintos métodos analizados en esta tesis.
- Utilizando la ruta de síntesis de descomposición de tiolatos empleada en esta investigación, las nanopartículas sintetizadas por este proceso terminan en disolución en DMSO. Esto supone un gran inconveniente a la hora de incluirlas en dispositivos pues no se puede cuantificar la cantidad de nanopartículas que se están incorporando y, además la mezcla con los disolventes en que se encuentran disueltos los polímeros que actuarán como matriz, genera problemas durante el proceso de deposición de las capas. Mediante una modificación del método de descomposición de tiolatos, se ha conseguido sintetizar nanopartículas de CdS en polvo, eliminando el disolvente DMSO por medio de un proceso de evaporación.
- Como consecuencia del proceso de evaporación de disolvente, las nanopartículas absorben energía suficiente como para producir cambios estructurales. Se ha demostrado que en el caso de las NPs de CdS se produce una transición desde la

estructura cúbica tipo zinc-blenda a la hexagonal wurzita, deducida de la medida de las distancias interplanares en las imágenes TEM.

- En los dispositivos LED conformados con la disolución de PVK con nanopartículas de CdS coloidales no se consiguió observar la electroluminiscencia, presentando un comportamiento resistivo. Tras analizar la capa activa de los dispositivos LEDs mediante AFM se observó su falta de uniformidad y la aparición de cráteres y aglomeraciones de nanopartículas debidas a la mezcla de disolventes presentes en la disolución que da origen a la capa activa. Los problemas en el proceso de deposición de capas debido a los diferentes disolventes, fueron la consecuencia de la eliminación del DMSO en la ruta de síntesis.
- LEDs dopados con nanopartículas de CdS, libres de disolvente tras su tratamiento térmico, tienen una emisión electrolumínica que abarca desde aproximadamente 400 nm hasta 800 nm. La emisión de luz relacionada con los nanocristales de CdS mostró dos fuentes diferentes. El análisis de descomposición gaussiana junto con TEM y la caracterización óptica nos permitieron atribuir cada contribución a uno de los dos tipos de nanocristales de CdS: estructura cúbica de tipo zinc-blenda y estructura de hexagonal tipo wurzita, respectivamente. Se demuestra la electroluminiscencia simultánea proveniente de nanocristales cúbicos y hexagonales embebidos en una única capa activa de un dispositivo LED.
- Los LEDs dopados con nanopartículas de CdS con dos recubrimientos, presentan comportamientos eléctricos similares a los LEDs dopados con nanopartículas de CdS con un solo recubrimiento. Respecto a la electroluminiscencia, disminuye ligeramente en los dispositivos LED con CdS recubierto por tiofenol y 1-decanotiol, ya que probablemente las nanopartículas con parte de sus ligandos de decanotiol contribuyen menos por sus peores características de transporte electrónico.
- Se fabricaron satisfactoriamente células solares dopadas con nanopartículas de PbS recubiertas de tiofenol y con nanopartículas de PbS envueltas en dos ligandos, tiofenol y 1-decanotiol. La inclusión de las nanopartículas recubiertas únicamente por tiofenol, mejoran los parámetros de los dispositivos fotovoltaicos, salvo el factor de llenado. La eficiencia en estas células alcanza incrementos porcentuales de 177 % respecto a las células de referencia que no contienen nanopartículas.
- Se consiguió mejorar la eficiencia de células solares de tipo “bulk-heterojunction” con la inclusión en la capa activa de P3HT:PCBM de nanopartículas de PbS con supuestamente doble recubrimiento, sintetizadas por el método de Herron, con una proporción de 25% en peso de la capa activa.
- Se han fabricado células fotovoltaicas con estructura invertida compuesta por ITO / ZnO / P3HT:PCBM / Au. La inclusión de nanopartículas de CdS evaporadas, recubiertas de tiofenol, en la capa activa produce un incremento en

todos los parámetros característicos de las células solares, aumentando los valores de eficiencia más de un 300 %.

- Los dispositivos fotovoltaicos con estructura invertida por ITO / ZnO / P3HT:PCBM / Au presentan mejoras eléctricas respecto a las células con estructura directa ITO/ PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/ Al, siempre y cuando, estos dispositivos no estén dopados con nanopartículas.
- La inclusión de nanopartículas envueltas con recubrimientos mixtos en células solares con estructura no invertida, mejora el comportamiento de las células solares dopadas con tiofenol, pero no mejoran a la referencia, tanto las de sulfuro de cadmio como las de plomo.
- Se incorporó óxido de grafeno reducido en disoluciones de PEDOT:PSS en diferentes proporciones y se comprobó que el rGO no afecta a las propiedades fotoluminiscentes ni a la absorción óptica del PEDOT:PSS. Se fabricaron satisfactoriamente dispositivos LEDs de PVK dopados con óxido de grafeno reducido en la capa de inyección de huecos de PEDOT:PSS. El rGO causa una disminución en la tensión umbral y un aumento en la densidad de corriente.
- Se fabricaron de manera satisfactoria dispositivos LEDs incorporando rGO en la capa de PEDOT:PSS y dopados con nanopartículas de CdS en su capa activa de PVK. Los LEDs dopados con rGO y CdS también presentan modificaciones en su comportamiento eléctrico. Aunque en general se observa que la inclusión de las nanopartículas de CdS elimina la dependencia proporcional con la cantidad de rGO.



## TRABAJOS FUTUROS

En el desarrollo de esta tesis, se ha conseguido sintetizar nanopartículas de CdS y PbS recubiertas de tiofenol y 1-decanotiol. Como trabajo futuro, se plantea la posibilidad de adaptar la ruta de síntesis descrita en esta tesis, para estandarizarla en la síntesis de nanocristales basados en otros calcogenuros (seleniuros y telurios) con otros metales.

Dentro del abanico de recubrimientos [174-175], se plantea la posibilidad de buscar nuevas moléculas orgánicas surfactantes que compartan las propiedades de solubilidad del 1-decanotiol y que, además, faciliten el transporte de carga entre el nanocristal y el polímero donde estén embebidos. Además, se van a realizar más experimentos para buscar el porcentaje de 1-decanotiol y tiofenol óptimo donde los dispositivos presenten uniformidad en la morfología de su capa activa y no se reduzcan las posibles mejoras en su comportamiento eléctrico. Para evaluar la cantidad de recubrimiento presente en las nanopartículas, se prevé realizar más estudios de FTIR-ATR y de Termogravimetría.

Respecto a la aplicación de las nanopartículas en dispositivos, se prevén dos posibilidades de ampliación de la investigación. La primera sería dopar nanopartículas en diferentes dispositivos no explorados en esta tesis, tales como sensores orgánicos. En el transcurso de esta tesis, como trabajo transversal, se fabricaron fotodetectores orgánicos basados en P3HT:PCBM para su utilización en sistemas de comunicación por luz, con la finalidad de transmitir texto [176]. Se está estudiando la posibilidad de incluir las nanopartículas sintetizadas en esta tesis para analizar su influencia en el sistema. Como segunda propuesta, se pretenden estudiar con más detalle, diferentes arquitecturas para células solares, con el fin de mejorar las características eléctricas de sus dispositivos.



**PUBLICACIONES**

---

**PARTE IV**



## PUBLICACIONES

### COMUNICACIONES A CONGRESOS

**Congreso:** 6<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MULTIFUNCTIONAL, HYBRID AND NANOMATERIALS

**Lugar:** Sitges, España

**Fecha:** 11/03/2019

**Autor(es):** Rodríguez-Mas, F., Fernández de Avila, S., Ferrer, J.C., Alonso Serrano, J.L.

**Comunicación:** *Size control of semiconductor nanoparticles by addition of sulphur for integration into light-emitting diodes*

**Congreso:** NANOTECH FRANCE 2019-5<sup>TH</sup> NANOTECH FRANCE 2019 INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION

**Lugar:** París, Francia

**Fecha:** 26/06/2019

**Autor(es):** Fernández de Avila, S., Rodríguez-Mas, F., Ferrer, J.C., Alonso Serrano, J.L.

**Comunicación:** *Mixed Monolayer Semiconductor Nanocrystals for Optimized Nanocomposites*

**Congreso:** NANOMATEN 2019-5<sup>TH</sup> NANOMATERIALS FOR ENERGY AND ENVIRONMENT 2019

**Lugar:** París, Francia

**Fecha:** 26/06/2019

**Autor(es):** Rodríguez-Mas, F., Fernández de Avila, S., Ferrer, J.C., Alonso Serrano, J.L.

**Comunicación:** *Handling ligands on PbS nanoparticle surface for optimization of photovoltaic devices*

### ARTÍCULOS

**Autor(es):** Alonso Serrano, J.L., Ferrer, J.C., Rodríguez-Mas, F., Fernández de Avila, S.

**Título:** *Improved P3HT:PCBM photovoltaic cells with two-fold stabilized PbS nanoparticles*

**Revista:** OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS 2016. 10(9-10), 634 – 639.

**Autor(es):** Rodríguez-Mas, F., Ferrer, J.C., Alonso Serrano, J.L., Fernández de Avila, S.

**Título:** *Expanded Electroluminescence in High Load CdS Nanocrystals PVK-Based LEDs*

**Revista:** NANOMATERIALS 2019. 9(9), 1212

**Autor(es):** Corral, P., Rodríguez-Mas, F., Alonso Serrano, J.L., Ferrer, J.C., Fernández de Avila, S.

**Título:** *A Low-Cost IEEE 802.15.7. Communication System Based on Organic Photodetection for Device-to-Device Connections*

**Revista:** SENSORS 2020. 20(3), 714

**Autor(es):** Rodríguez-Mas, F., Ferrer, J.C., Alonso, J.L., Valiente, D., Fernández de Ávila, S.

**Título:** *A Comparative Study of Theoretical Methods to Estimate Semiconductor Nanoparticles' Size.*

**Revista:** CRYSTALS 2020. 10(3), 266.



# SIZE CONTROL OF SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES BY THE ADDITION OF SULPHUR FOR INTEGRATION INTO LIGHT-EMITTING DIODES

F Rodríguez-Mas\*; S Fernández de Ávila\*; J C Ferrer\*; j L Alonso\*.

Department of Communications Engineering, Miguel Hernández University, Elche. Spain

Fernando.rodriquezm@umh.es

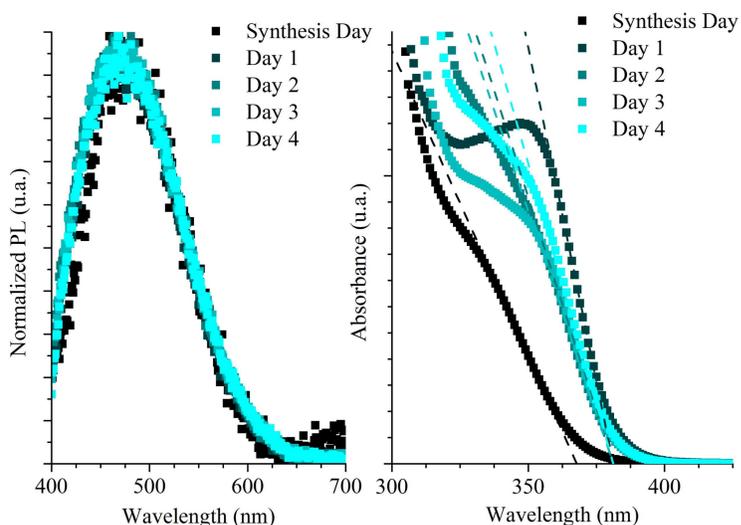
## SYNTHESIS OF COLLOIDAL CdS NANOPARTICLES

- Cadmium sulfide nanoparticles were synthesized by thiolates decomposition method.
- Cadmium thiophenolate ( $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH})_2$ ) was synthesized and dissolved in DMSO.
- The  $m[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-S})_2]/V[\text{DMSO}] = 40 \text{ mg/ml}$  ratio was employed. The contribution of sulfur to the synthesis route was performed through a sulfur solution, 1% in weight.
- When  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH})_2$  was synthesized and homogenized, S(1%) was added. We used a relation of 5 ml of sulfur solution S(1%) for each gram of  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH})_2$ ;  $V[\text{S}(1\%)]/m[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH})_2] = 5 \text{ ml/g}$ .
- These nanoparticles evolve in solution, thus a temporary study of the absorption and photoluminescence (PL) was performed.

## TEMPORAL EVOLUTION OF CdS NANOPARTICLES

- The evolution of the luminescent emission of these NPs in DMSO solution showed that the intensity of emission was very low the day of synthesis.
- No shift in the wavelength of the peak maximum can be detected for the PL curves.
- The position of the CdS peak maximum is 480 nm for every day after the experiment was performed.
- From that day onwards, the photoluminescence peak maximum maintains its position and only a negligible intensity increase can still be observed in the following days studied.

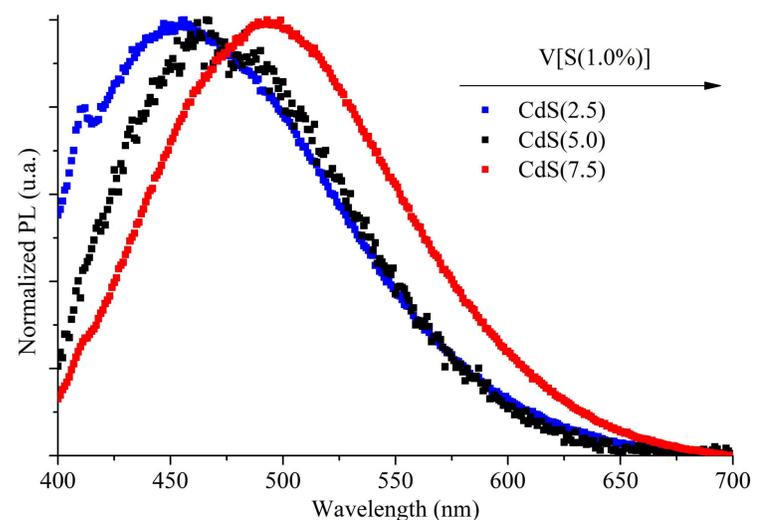
Figure 1. Time evolution of the normalized photoluminescence and absorbance spectra for CdS. The temporal evolution is taken the synthesis day and the following four days



- For synthesis day, the absorption edge is 3.372 eV (367 nm).
- The next day (Day 1) the absorption edge had shifted to longer wavelength. A value of 3.253 eV (381.17 nm) was obtained for that day.
- From then on, the situation is similar to that of photoluminescence spectra, and the absorption edge position does not evolve with time

## SIZE CONTROL BY SULPHUR IN TOLUENE

Figure 2. Normalized PL spectra of CdS NPs synthesized with 2.5; 5.0 and 7.5 ml of Sulphur per gram of cadmium thiophenolate



- NPs with different volumes of sulphur dissolved in toluene were synthesized.  $V[\text{S}(1\%)]/m[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH})_2] = 2.5, 5.0 \text{ and } 7.5 \text{ ml/g}$
- The data presented here correspond to day 1 after synthesis.
- The increase in sulphur shifts absorption and photoluminescence to higher wavelengths. This is an indication of an increase of the nanocrystals size.

Figure 3. Absorbance spectra of CdS NPs synthesized with 2.5; 5.0 and 7.5 ml of Sulphur per gram of cadmium thiophenolate

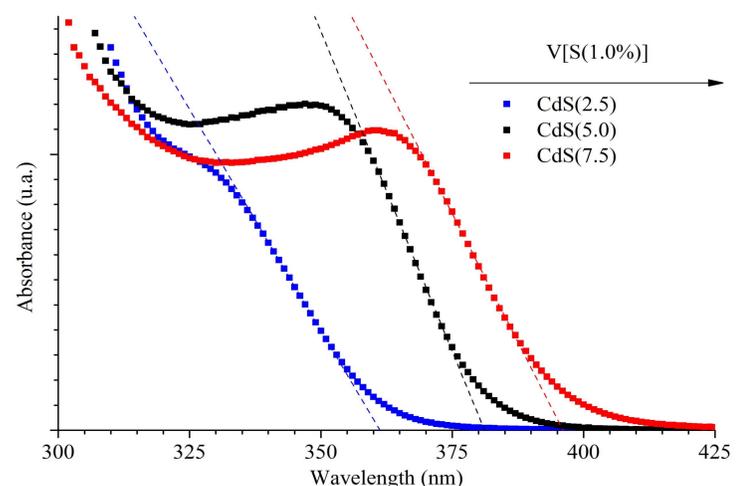


Table 1. Absorption edge values, wavelength of the maximum emission peak and diameter of the nanoparticles calculated by the Brus equation of CdS nanoparticles

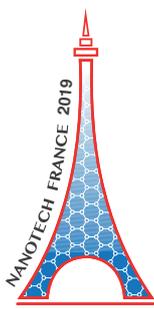
CdS	Absorption Edge	Emission Peak	Size (Brus)
CdS(2.5)	3.43 eV 361.2 nm	456 nm	2.6 nm
CdS(5.0)	3.25 eV 381.2 nm	480 nm	2.9 nm
CdS(7.5)	3.13 eV 396.1 nm	495 nm	3.2 nm

## CONCLUSION

- In view of the results obtained for the absorption edge and the photoluminescence, it seems to be suitable to use the NPs for the fabrication of LEDs.
- The increase in sulphur causes a redshift of photoluminescence and optical absorption.
- The sulphur content causes the growth of CdS nanoparticles

This research was supported financially by the Conselleria d'Educació, Investigació, Cultura i Esport from Generalitat Valenciana under the projects GV/2017/012 and AICO/2017/148





**Nanotech France 2019**

**NanoMaterials for Energy & Environment**

**NanoMatEn 2019 – NanoMetrology 2019**

**Joint International Conferences and Exhibition**

**26 – 28 June 2019**

**Palais des Congrès d'Issy**

**Issy-Les-Moulineaux, Paris, France**

**Book of Abstracts**

Organizer



**SETCOR**  
Conferences & Exhibitions

# Mixed Monolayer Semiconductor Nanocrystals for Optimized Nanocomposites

S. Fernández de Ávila<sup>1,\*</sup>, F. Rodríguez-Mas<sup>1</sup>, J.C. Ferrer<sup>1</sup>, J.L. Alonso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University Miguel Hernández, Department of Communications Engineering, Elche, Alicante, Spain.

## Abstract:

This contribution reports on the synthesis of semiconductor nanocrystals (NCs) functionalized with two mixed organic ligands, thiophenol and decanethiol, with variable ratios, and their influence on the optical properties of nanocomposites obtained from the integration of these NCs into a polymer matrix.

Hybrid nanocomposites consisting of organic polymers hosting inorganic semiconducting nanocrystals combine the ease of polymers processing, and the stability and properties of NCs, such as size dependent optical absorption and light emission, and improved electronic characteristics. However, the optimal integration of the NCs in the hosting polymer as well as the optical and electrical properties, and morphology of the resulting nanocomposite strongly depend on the ligands used to stabilize the nanocrystals.

We report here the results obtained with two ligands with very distinct characteristics:

Decanethiol is an organic radical with isolating nature which length hinders the charge transfer from the NCs to the surrounding material. Nevertheless, this ligand is soluble in toluene or chlorobenzene as most of the polymers often used as semiconducting matrix.

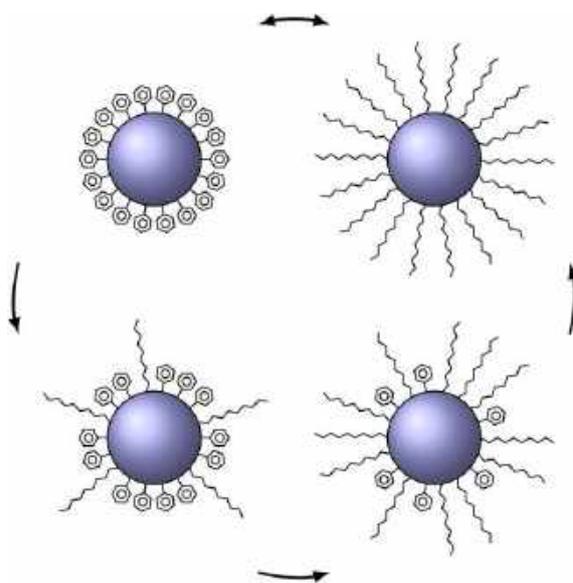
Thiophenol, instead, is a shorter molecule more suitable when charge transport is required, but unfortunately, thiophenol stabilized NCs are insoluble in most of the polymer compatible solvents.

Mixed monolayer PbS and CdS nanocrystals have been synthesized following different chemical routes with several combinations of both organic ligands. Influence of the composition of the mixed monolayer on the optical properties of nanocrystals is presented.

Nanocomposites prepared blending these mixed monolayer NCs with polymer solutions are also studied to evaluate their potential for integration in optoelectronic devices.

**Keywords:** semiconducting nanocrystals, chalcogenides, hybrid nanocomposites, organic

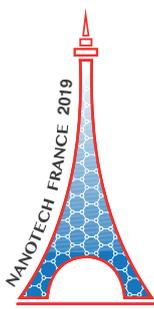
ligands, optical properties, optoelectronic applications.



**Figure 1:** Figure illustrating several Nanocrystals with decreasing ratio of thiophenol ligands. Identical NCs with only thiophenol or decanethiol ligands (upper part) and mixed monolayer NCs (lower part)

## References:

1. Merg, A.D., Zhou, Y., Smith, A.M., Millstone, J.E., Rosi, N.L. (2017) Ligand exchange for controlling the surface chemistry and properties of nanoparticle superstructures, *Chem. Nano. Mat.*, 3, 745-749.
2. Bousquet, A., Hiorns, R. C., Dagron-Lartigau, C. and Billon, L. (2017). Hybrid Conjugated Polymer–Inorganic Objects: Elaboration of Novel Organic Electronic Materials. In *Hybrid Organic-Inorganic Interfaces* (eds M. Delville and A. Taubert). doi: [10.1002/9783527807130.ch6](https://doi.org/10.1002/9783527807130.ch6).



**Nanotech France 2019**

**NanoMaterials for Energy & Environment**

**NanoMatEn 2019 – NanoMetrology 2019**

**Joint International Conferences and Exhibition**

**26 – 28 June 2019**

**Palais des Congrès d'Issy**

**Issy-Les-Moulineaux, Paris, France**

**Book of Abstracts**

Organizer



**SETCOR**  
Conferences & Exhibitions

# Handling ligands on PbS nanoparticle surface for optimization of photovoltaic devices

F. Rodríguez-Mas<sup>1</sup>, S. Fernández de Ávila<sup>1</sup>, J.C. Ferrer<sup>1</sup>, J.L. Alonso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University Miguel Hernández, Department of Communications Engineering, Elche, Alicante, Spain.

## Abstract:

It is well known the essential role that ligands on the surface of nanoparticles (NPs) have. Ligands can control the size and solubility of the NPs in addition to influence charge transport between the NPs and their surrounding media.

The combination of several ligands on the surface of the nanoparticle would allow to tailor some of these properties in order to optimize different NPs for potential applications.

Mixed monolayer lead sulfide nanoparticles (NPs) have been synthesized following a new synthesis route. Thiophenol and 1-decanethiol have been used as ligands for the PbS NPs as shown in Figure 1. This route starts from the synthesis of PbS coated in thiophenol. Subsequently, by chemical baths, 1-decanethiol was incorporated into the nanoparticles. Thereby, nanocrystals with a combination of two ligands were synthesized (figure 1).

In this contribution we study the incorporation of mixed monolayer PbS NPs into bulk heterojunction photovoltaic devices to compare their performance with that found for hybrid devices with only thiophenol capped PbS NPs. Solar cells with structure ITO / PEDOT:PSS / PCBM:P3HT:PbS NPs / Al have been fabricated and characterized under dark and 1 sun of illumination.

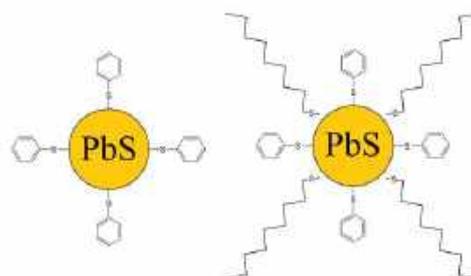
Hybrid photovoltaic devices with PbS nanoparticles coated only with thiophenol are used as reference.

The incorporation of mixed monolayer PbS nanoparticles in the active layer (poly (3-hexylthiophene) : phenyl -C61- butyric acid methyl ester) was favoured by 1-decanethiol, because this helps to the solubility of the nanoparticles in toluene. Thereby, the nanoparticles with two ligands were correctly embedded into the P3HT:PCBM layer. An improvement of the electrical parameters for these solar cells, in comparison with the results obtained from the reference cells is observed (Figure 2).

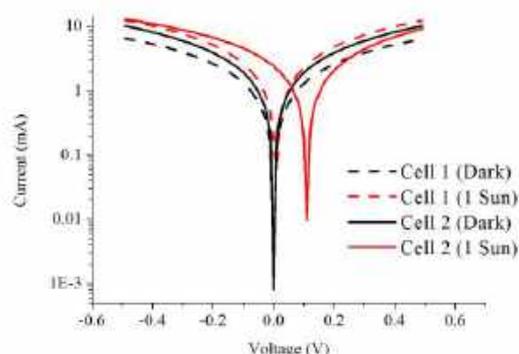
Thus, this contribution reports the observed effects of the integration of mixed monolayer

PbS NPs in bulk heterojunction photovoltaic devices.

**Keywords:** hybrid solar cells, nanoparticles, lead sulfide, mixed monolayer, synthesis, quantum dot.



**Figure 1:** Lead sulfide nanoparticle coated by thiophenol and lead sulfide nanoparticle coated by thiophenol and 1-decanethiol.



**Figure 2:** Comparative I-V curves for hybrid solar cell 1 (with thiophenol only ligands PbS NPs) and cell 2 (with mixed thiophenol and 1-decanethiol ligands PbS NPs).

## References:

1. Taylor, R., Coulombe, S., Otanicar, T., Phelan, P., Gunawan, A. (2013), Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids, *J. Appl. Phys.*, 113, 011301.
2. Kim, Y. J., Yang, Y. S., Ha, S., Cho, S. M., Kim, Y. S., Kim, H. Y., Yang, H., Kim Y. T. (2005), Mixed-ligand nanoparticles of chlorobenzene methanethiol and n-octanethiol as chemical sensors, *Sens. Actuator B*. 106, 189-198.

# Improved P3HT:PCBM photovoltaic cells with two-fold stabilized PbS nanoparticles

J. L. ALONSO\*, J. C. FERRER, F. RODRÍGUEZ-MAS, S. FERNÁNDEZ DE ÁVILA

*Universidad Miguel Hernández, Communications Engineering Department, Av. Universidad, s/n, Ed. Innova, 03202, Elche, Spain*

Lead sulfide nanoparticles have been synthesized by a simple, low-temperature method, using thiophenol and decanethiol as stabilizing agents. Transmission electron microscopy characterization shows nanocrystals with an average size of 4.5 nm. Optical absorption spectroscopy suggests that strong quantum confinement of charge carriers has been achieved. The nanoparticles have been easily incorporated into a poly(3-hexylthiophene):phenyl-C61-butyric acid methyl ester in chlorobenzene solution. A photovoltaic cell has been fabricated using this mixture as active layer and compared to a reference cell without nanoparticles. Electrical measurements show a significant improvement of the electrical characteristics of the photovoltaic cell based on the hybrid material.

(Received October 29, 2015; accepted September 29, 2016)

*Keywords:* Nanoparticles, Quantum dots, PbS, Polymer devices, Solar cells

## 1. Introduction

Photovoltaic cells based on bulk heterojunctions of semiconducting polymers have focused the attention of researchers due to several potential advantages over their inorganic counterparts [1]. The technology employed for the manufacturing of polymer-based devices is attractive because of its simplicity, low cost and ability to process large-area devices even on flexible substrates. Among the different candidates to be used as active material in photovoltaic cells, the mixture of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) has been probably the most extensively studied system. P3HT is a solution processable semiconducting polymer well known for its interesting electrical properties: high mobility of holes ranging from  $1.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $3.30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  depending on the molecular weight [2] and low width of the bandgap (1.9 eV) [3]. PCBM is a fullerene derivative commonly used as electron acceptor material in blends with P3HT or other semiconducting polymers [4,5].

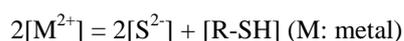
However, the inclusion of low-dimensional inorganic semiconductors in photovoltaic cells may be desirable [6]. Nanometer-sized semiconductor particles, or quantum dots, exhibit interesting properties due to quantum confinement, such as multiple exciton generation [7] or extended optical absorption bands [8], which may help to improve the efficiency of photovoltaic cells. Quantum dots intended for integration in organic devices are commonly synthesized by chemical routes which result in colloidal solutions of nanocrystals [9]. In this case, nanoparticles are capped with organic radicals, bonded to the surface, which play several roles: (i) During reaction of precursors and after formation of the nanoparticles the ligands act as stabilizers preventing the nanoparticles to collapse into

bulk material by Ostwald ripening [10], and are responsible for the size of the nanoparticles as explained later in this section. (ii) The solubility of the nanoparticles when introduced in a solvent depends on the interaction of the nanoparticles surface atoms with the solvent molecules. Thus, adequately choosing the organic radical for the capping layer, nanoparticles based on the same core material can be solubilized in mediums with different polarities. (iii) For quantum dots that are intended to be used in optoelectronic devices such as nanoparticle-doped organic light-emitting diodes or photovoltaic cells, the capping layer plays a critical role in the electrical characteristics of the devices since charge transfer between the quantum dots and the surrounding medium is affected by the band alignment and length of the ligands. This has led to several works focused on ligand exchange of the capping layer in order to improve the performance of optoelectronic devices in which the quantum dots are part of the active layers [11].

Decanethiol and thiophenol are organic radicals commonly used to stabilize quantum dots. However, the properties of nanoparticles differ depending on which radical is employed to cap the surface. Decanethiol is composed by a long carbon chain that solubilizes the nanoparticles in solvents like toluene or chlorobenzene. Thus, since both P3HT and PCBM are soluble in chlorobenzene, nanoparticles capped with this ligand may be solubilized along with these polymers with no risk of undergoing agglomerated or precipitated. However, poor charge transfer through the surface of the quantum dots is expected since the isolating carbon chain is significantly long. On the contrary, thiophenol is a short ligand with delocalized electrons. However, quantum dots capped with this ligand are soluble in dimethyl sulfoxide, which is an unsuitable solvent for the considered polymers.

In this work, PbS quantum dots have been synthesized by a simple method using a mixture of thiophenol and decanethiol as capping agents. The resulting nanoparticles in colloidal suspension in chlorobenzene have been mixed with a P3HT:PCBM polymer solution. The aim of this work is to present a simple method to synthesize PbS nanoparticles with two different stabilizers as well as to prove the improvement of the electrical characteristics of photovoltaic cells based on P3HT:PCBM blend when these PbS nanoparticles are included in the active layer.

The method of preparation of quantum dots capped with thiol radicals used in this work is based on the paper of Herron et al. [10] to synthesize CdS nanoparticles. In the work of Herron, CdS nanoparticles were synthesized by reaction of the metal precursor and two sources of chalcogen: a sulfur salt that provides for the sulfur atoms in the core of the quantum dot, and a thiol that supplies the sulfur atoms that will be bonded to the surface. Since the number of atoms at the surface of a nanoparticle is comparable to the number of atoms at the core, the size of the nanoparticles can be easily controlled by adjusting the molar ratio between the two types of sulfur precursors as follows:

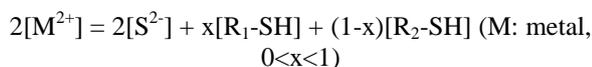


Thus, the size of the nanocrystals increases as the  $[S^{2-}]:[R-SH]$  ratio is raised, ranging from pure metal thiolate when  $[S^{2-}] = 0$  to bulk semiconductor when concentration of  $S^{2-}$  reaches certain limits [12].

One of the difficulties to be addressed when trying to fabricate solution-based polymer-nanoparticle hybrid devices is that solvent suitable for the polymer differs from the solvent in which the colloidal nanoparticles reside. The nanoparticles solvent may be different since they should be capped with organic radicals that are suitable for the charge transfer processes between the nanoparticle and the surrounding matrix.

Thus, a mixture of two types of solvents in several proportions should be used to spin cast the active layer of the devices. That could lead to some shifts of the I-V curves or odd behaviour of the devices as it has previously been reported in [13]. In the former the influence of the solvent used in the fabrication process was proved.

Instead of using a mixture of two solvents, nanoparticles may be capped with two different organic radicals: a radical ( $R_1$ ) which solubilizes the nanoparticles in the same solvent used to spin-cast the polymer and other radical ( $R_2$ ) which allows the charge transfer between the nanoparticle and the polymer matrix. In order to obtain such hybrid capping the original balance equation should be modified, taking into account the molar ratio between the two types of capping radicals  $R_1$  and  $R_2$ :



PbS nanoparticles having a mixture of thiophenol and decanethiol surfactants could be a route to avoid the use of two different solvents while presenting both advantages:

good solubility due to decanethiol and charge transfer through thiophenol capping agents.

In order to test the usefulness of dual capped PbS quantum dots, two different photovoltaic solar cells have been fabricated. Performance of solar cells having PbS nanoparticles embedded in P3HT:PCBM matrix has been compared to that of blend P3HT:PCBM reference devices.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Synthesis of nanoparticles

All reagents were purchased from Sigma-Aldrich and were used without further purification. The selected reagents are all soluble in water/methanol mixtures.  $Pb(NO_3)_2$  salt was used as metal precursor.  $Na_2S \cdot 9H_2O$  was selected to provide for the core sulfur atoms. Thiophenol,  $SH-C_6H_5$ , and decanethiol,  $SH-C_{10}H_{21}$ , were used as capping radicals. A  $[S^{2-}]:[SH-R] = 1:10$  molar ratio of core to surface sulfur atoms was chosen. This ratio was based on previous experiments in order to obtain nanoparticles of an average diameter of 4.5 nm [12]. A  $[Thiophenol]:[Decanethiol] = 1:4$  molar ratio was selected in order to guarantee the solubility of PbS nanoparticles in chlorobenzene. Following the work of Herron [10], two solutions were prepared. The weights of precursors were calculated to obtain 1 mmol of PbS nanocrystals and were prepared as follows: 331 mg of  $Pb(NO_3)_2$  were dissolved in a 5 ml water and 5 ml methanol (solution A); 13 mg of  $Na_2S$ , 43  $\mu$ l of thiophenol and 265  $\mu$ l of decanethiol were dissolved in 5 ml water and 5 ml methanol (solution B). Both solutions were agitated at room temperature during 30 minutes with a stir bar. Then, solution A was added slowly under continuous agitation to solution B resulting in a precipitate that was washed with methanol, centrifuged three times, and dried in a vacuum oven. The resulting nanoparticles were soluble in chlorobenzene.

### 2.2. Structural and optical characterization of nanoparticles

The PbS nanocrystals were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) and UV-visible absorption spectroscopy. TEM images were obtained with a JEOL 2010 microscope operating at 200 kV. Samples for TEM were prepared by deposition of a single drop of the quantum dot solution in chlorobenzene on a 300 mesh copper grid with a carbon supporting film, over a filter paper which absorbed excess solution. The copper grid with the quantum dots was allowed to dry at room temperature. Optical absorption measurements were performed with a T92+ UV/VIS spectrophotometer from PG instruments Ltd.

### 2.3. Devices fabrication

The structure of the devices is as follows: Glass/ITO/PEDOT:PSS/ACTIVE LAYER/Al. They were

fabricated starting with polished glass substrate coated with a thin (60 nm) semitransparent indium-tin oxide (ITO) layer (2.5 cm × 2.5 cm) of a resistivity of 60 Ohms cm, which will act as the anode of the devices. These substrates were put under a cleaning procedure consisting in dipping the substrates in a NaOH 10% aqueous solution in an ultrasonic bath for three minutes at a temperature of 55 °C. Then, they were rinsed with abundant deionized water for one minute approximately. Finally, they were dried by blowing N<sub>2</sub> onto the surface.

*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)* (PEDOT:PSS) was used in all devices as hole transporting layer. It was spin coated at 6,000 r.p.m. onto the ITO substrate reaching a thickness of about 75 nm from a 1.3 % PEDOT:PSS water solution (Sigma-Aldrich, grade electronic applications). Then, the layer was cured on a hot plate for an hour at 100 °C in order to enhance the evaporation of the solvent. This layer accomplishes two different goals, on one hand, it enhances the transport of holes from the active layer to the ITO anode, and on the other hand, it prevents the spikes of the ITO layer due to its rugosity touch the aluminium cathode and short-circuit the device.

To perform the active layers two starting solutions were prepared. Solution C consisting in 40.0 mg/ml of P3HT:PCBM (ratio 1:1 by mass) in chlorobenzene and solution D consisting in 40.0 mg/ml of PbS in chlorobenzene. After filtering solution C through a 0.45 µm porous size filter an aliquot of 0.30 ml was extracted and then added 0.90 ml of chlorobenzene resulting in a 10.0 mg/ml solution of P3HT:PCBM (ratio 1:1 by mass) in chlorobenzene. 0.30 ml of this solution were used to spin cast the active layer of the REF-CELL, enough to cover all the surface of the substrate (2.5 cm × 2.5 cm). The spinning velocity was adjusted to 500 r.p.m. in order to achieve the optimum thickness of the layer. Then, it was cured on a hot plate for an hour at 80 °C in order to enhance the evaporation of the solvent. All the products were purchased from Sigma-Aldrich.

Other aliquot of 0.30 ml was extracted from the filtered solution C. Then was added 0.10 ml of solution D and finally 0.80 ml of chlorobenzene. This gave us 1.20 ml of a chlorobenzene solution containing 12.0 mg of P3HT:PCBM and 4.0 mg of PbS. 0.30 ml of this mixture was taken to spin cast de active layer of the PbS-CELL, using identical spinning and curing conditions than our reference solar cell.

It is relevant to note that both solutions used to spin cast the active layer have identical final concentration of P3HT:PCBM in chlorobenzene (10.0 mg/ml) in order to establish good comparison between the two solar cells. This is crucial because it is fully known that the thickness of the layer depends on the concentration and therefore, so does the solar cell behaviour [14].

Finally, metallization of the devices was carried out employing aluminium through mask using Joule effect method in a Univex Oerlikon high vacuum chamber (10<sup>-6</sup> mmHg). The thicknesses reached were about 200 nm. After that, both cells were put through an annealing ramp process. Once the maximum temperature of 120 °C was

achieved, it was kept during two minutes and then it was let cool at room temperature. The solar cells active size was 2 cm × 2 cm.

#### 2.4. Devices characterization methods

A Keithley 2400 Sourcemeeter equipment was used to perform the electronic characterization of the solar cells in darkness and under light conditions. With the aim of avoiding the degradation of the polymeric samples, a pulsed voltage sweep was programmed via LabVIEW in order to control the duty cycle (0.7 %). Light conditions of one Sun (100 mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5G, 25 °C) were guaranteed by means of a Newport Solar Simulator consisting of a Xenon Arc lamp and AM1.5G filter and reference calibrated solar cell also from Newport (91150V). The Oriel model 91150V consists of a readout device and a 2 × 2 cm<sup>2</sup> calibrated solar cell made of monocrystalline silicon. The cell is also equipped with a thermocouple assembled in accordance with IEC 60904-2. The certification is accredited by NIST to the ISO-17025 standard and is traceable both to the National Renewable Energy Laboratory (NREL), and to the International System of Units (SI). It reads solar simulator irradiance in "sun" units.

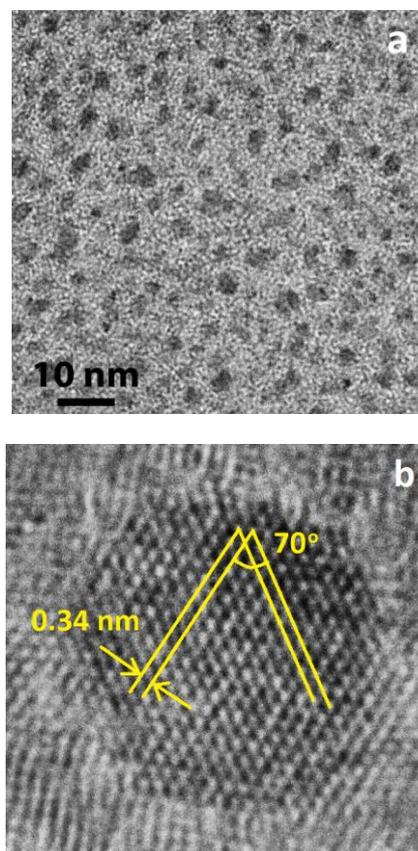


Fig. 1. TEM images of PbS nanocrystals showing homogeneous size and distribution (a) and a single nanoparticle of cubic PbS (b).

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Transmission electron microscopy

Fig. 1a shows a high resolution TEM image of a PbS nanoparticle collection on the amorphous carbon film. Nanocrystals are evenly distributed, without agglomerations. The size of quantum dots have been measured directly on TEM images and an average diameter of 4.5 nm has been obtained. Since the Bohr exciton radius of PbS is 20 nm [15], strong quantum confinement of charge carriers is expected for these nanoparticles

A closer inspection of the nanoparticles allows verifying their composition by measuring the distances and angles between atomic planes. The Fig. 1b shows a high resolution image of a representative single nanoparticle in which the atomic rows are clearly visible. The distance and the angle between nearest neighbor rows are 0.34 nm and  $70^\circ$  respectively, which match the theoretical values of {111} planes of cubic PbS observed from a  $\langle 110 \rangle$  zone axis.

#### 3.2. Optical absorption

Absorbance measurements were recorded after dispersion of nanocrystals in chlorobenzene using plain chlorobenzene as background signal. The spectrum of the solution, presented in Fig. 2, shows a long tail that could be due to defect states, particle size distribution or indirect transitions. The presence of this tail makes the precise determination of the band gap energy difficult, however, a rough estimation of this parameter from the absorption curve gives an effective bandgap  $E_g^* \sim 3.25$  eV, which is far from the bandgap energy of bulk PbS,  $E_g = 0.41$  eV [15]. This blue-shift may be explained as the consequence of the apparent difference between the Bohr exciton radius and the size of the nanoparticles found in the previous section. In the same figure is also presented the absorption spectrum of P3HT-PCBM in order to compare the absorption bands of the two phases.

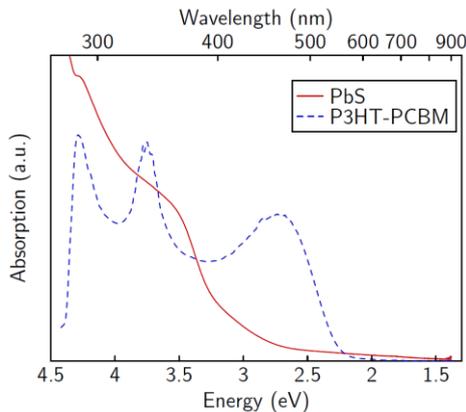


Fig. 2. Optical absorption spectrum of the PbS nanoparticles (red) and P3HT-PCBM (blue) dissolved in chlorobenzene. Absorption edge of PbS nanoparticles is blue-shifted compared to bulk PbS due to quantum confinement

#### 3.3. Electronic characterization of the solar cells

Two different active layers have been assayed, resulting in two different solar cells. One of them was based on the widely known donor-acceptor blend P3HT:PCBM. The solar cell based on this blend will be used as a reference cell, from now on, (REF-CELL). In order to establish comparisons, other active layer was used based on the former blend mixed with PbS quantum dots synthesized like explained below. The solar cell based on this active layer will be named from now on as (PbS-CELL). One of the advantages of using PbS nanoparticles arises on the fact that they have a broad absorbance spectra and a large excitonic radius, which allows to modulate the absorption edge from 3200 nm for the bulk, to 530 nm for very small clusters. Therefore, it is expected the nanoparticles harvest the infrared part of the solar spectrum where the polymeric blend is blind.

The electronic characterization of the solar cells has been carried out as it can be seen in Fig. 3. Particularly, Fig 3.a. shows the current versus voltage curve in darkness conditions and under illumination conditions of one Sun ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , AM1.5G,  $25^\circ\text{C}$ ) for the reference solar cell based on P3HT:PCBM. The analogous for the PbS-CELL based on P3HT:PCBM:PbS can be seen in Fig. 3.b. The comparison of the I-V curves of the two solar cells under illumination conditions of 1 Sun is established in Fig. 3.c. Furthermore, the power generated by the two solar cells is given in Fig. 3.d.

I-V curves were measured directly whereas the generated power curves were obtained indirectly as the product of the current and the voltage recorded. Typical characterization parameters of a solar cell like short circuit current,  $I_{sc}$ , open circuit voltage,  $V_{oc}$ , were read directly from the experimental data, while others like the fill factor,  $FF$ , or the efficiency,  $\eta$ , were calculated from the experimental data as follows:

$$FF = \frac{V_{MPP} I_{MPP}}{V_{OC} I_{SC}} \quad (1)$$

Where  $V_{MPP}$  and  $I_{MPP}$  represents the voltage and the current respectively of the point of the I-V curve where the cell delivers maximum power and is generally denoted as the *Maximum Power Point*. The power conversion efficiency, or simply, the efficiency is defined as follows:

$$\eta = \frac{P_{OUT}}{P_{IN}} = \frac{V_{MPP} I_{MPP}}{P_{IN}} = \frac{I_{SC} V_{OC} FF}{P_{IN}} \quad (2)$$

Where  $P_{IN}$  stands for the illumination power radiation seen by the cell. Due to our solar cells had an active area of  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  and were illuminated under 1 Sun conditions, the resultant incident light power was 0.40 W. The former parameters and its percentage comparison are summarized in Table 1.

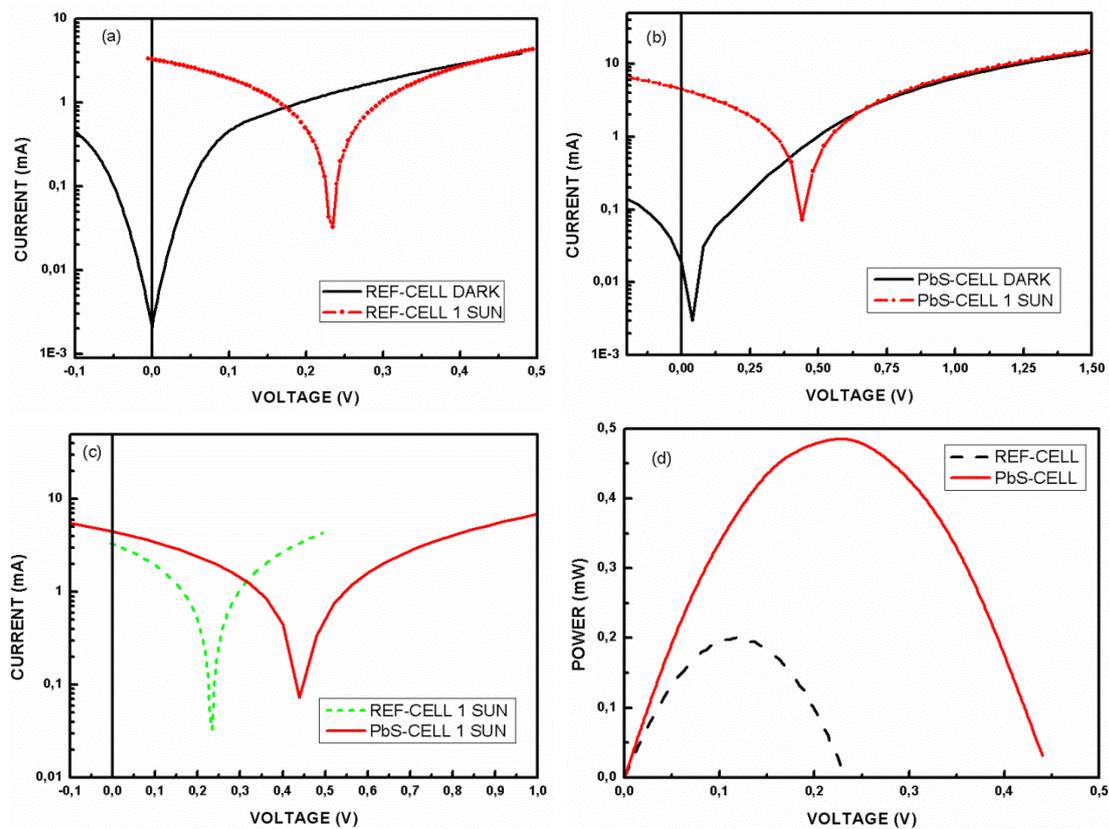


Fig. 3. Electronic characterization of the solar cells. (a) Current versus voltage curve in darkness conditions and under illumination conditions of one Sun ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , AM1.5G,  $25^\circ\text{C}$ ) for the reference solar cell based on P3HT:PCBM. (b) Current versus voltage curve in darkness conditions and under illumination conditions of one Sun ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , AM1.5G,  $25^\circ\text{C}$ ) for the hybrid solar cell based on P3HT:PCBM and PbS nanoparticles. (c) Comparison of the I-V curves of the two solar cells under illumination conditions of 1 Sun. (d) Power generated by the REF-CELL and the PbS-CELL

Table 1. Summary of the electronic parameters and its compared improvements for the REF-CELL and the PbS-CELL solar cells

CELL	ACTIVE LAYER	Short-circuit current $I_{sc}$ (mA)	Open Circuit Voltage $V_{oc}$ (V)	Maximum Power Point MPP (mW)	Fill Factor FF (%)	Power Efficiency $\eta$ (%)
REF-CELL	P3HT:PCBM	3.30	0.23	0.20	26.32	0.05
PbS-CELL	P3HT:PCBM:PbS	4.50	0.48	0.49	22.70	0.12
IMPROVEMENT (%)		36.36	108.70	145.00	-13.75	140.00

In view of the results obtained, the solar cell made up of hybrid materials -polymeric blend and PbS quantum dots- experiments a significant improvement compared to that without PbS nanoparticles. All the electronic parameters suffer a relevant increase except the fill factor that is nearly the same.

In particular, the short circuit current of the PbS-CELL is considerable greater than the one of REF-CELL, it goes from 3.30 mA to 4.50 mA. This means an

improvement of this crucial parameter of 36.36 %. Remarkably, the open circuit voltage of the hybrid cell suffers even a greater increase passing from 0.23 V to 0.48 V. Achieving in this case an improvement of 108.70 %. Concerning the maximum power point, it is not at all negligible the advantages showed by the PbS-CELL. The device increases its value from 0.20 mW to 0.49 mW, leading to an improvement of 145.00 %. Unfortunately, the fill factor does not grow as the other parameters do. It

passes from 26.32 % for the REF-CELL to 22.70 % for the analogous cell with PbS. In order to achieve a higher efficiency for a fixed incident light power, the fill factor parameter is not as relevant as long as the short circuit current, the open circuit voltage or maximum power point suffer a higher increase. This is deduced looking into the equation [eq. 2]. Therefore, simply having better short-circuit current and open circuit voltage will lead to a better power conversion efficiency regardless the fill factor. This is just what has been found, the power conversion efficiency goes from 0.05 % for the reference cell to 0.12 % for that with PbS quantum dots. This represents a remarkably efficiency improvement of 140.00 %. Comparing Fig. 3a and 3b in darkness conditions, the PbS-CELL shows a low photovoltaic effect, not showing this effect the REF-CELL at short-circuit conditions. This slight effect could be due to a noisy background in terms of light, especially from the other heat instruments of the room. As the response to light is remarkably higher in the PbS-CELL, this background could be negligible for the reference cell.

While it is true that in absolute terms the efficiencies found for the devices are poor, it is necessary to remark that this could be due to the lack of any encapsulation, since it could lead to degradation and consequently low efficiencies, as it is widely known [16]. All devices were fabricated at room temperature without any control of the atmosphere. Thus, the goal of this study was to establish comparisons and not to fabricate devices with the highest efficiency.

The improvement of the electrical parameters of the hybrid solar cells fabricated embedding twofold stabilized PbS nanoparticles in blend active layer indicates that this easy fabrication procedure has combined good charge transfer, through shorter thiophenol ligand, with improved solubility from decanethiol.

#### 4. Conclusions

PbS nanoparticles synthesized by a simple method using two stabilizing agents have shown good solubility in P3HT:PCBM polymer solution. TEM results show crystalline nanoparticles with an average size of 4.5 nm. The resulting compound has been used as the active layer for photovoltaic cells fabricated by spin-coating. Compared to cells based on bare P3HT:PCBM blend, hybrid photovoltaic cells exhibit an improvement of open voltage, short circuit, maximum power point and efficiency which suggests adequate electronic transport properties of the nanocomposite.

#### Conflicts of Interest

The authors declare that there is no conflicts of interest regarding the publication of this paper

#### Acknowledgments

This work has been partially supported by project MAT2012-37276 (Ministerio de Economía y Competitividad, Spain).

#### References

- [1] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **23**, 3597 (2011).
- [2] C. Goh, R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. M. J. Fréchet, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 122110 (2005).
- [3] L. J. A. Koster, V. D. Mihaileti, P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 093511 (2006).
- [4] C. M. Björström, A. Bernasik, J. Rysz, A. Budkowski, S. Nilsson, M. Svensson, M. R. Andersson, K. O Magnusson, E. Moons, *J. Phys-Condens. Mat.* **17**, L529 (2005).
- [5] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 841 (2001).
- [6] B. R. Saunders, M. L. Turner, *Adv. Colloid Interfac.* **138**, 1 (2008).
- [7] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L. Efros, *Nano Lett.* **5**, 865 (2005).
- [8] J. C. Ferrer, A. Salinas-Castillo, J. L. Alonso, S. Fernández de Ávila, R. Mallavia, *Mat. Chem. Phys.* **122**, 459 (2010).
- [9] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **437**, 664 (2005).
- [10] N. Herron, Y. Wang, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1322 (1990).
- [11] P. R. Brown, D. Kim, R. R. Lunt, N. Zhao, M. G. Bawendi, J. C. Grossman, V. Bulovic, *ACS Nano.* **8**, 5863 (2014).
- [12] J. C. Ferrer, S. Fernández de Ávila, J. L. Alonso, *Proc. 10th Conference on Electron Devices*, 1 (2015).
- [13] J. L. Alonso, J. C. Ferrer, A. Salinas-Castillo, R. Mallavia, S. Fernández de Ávila, *Solid-State Electron* **54**, 1269 (2010).
- [14] D. W. Sievers, V. Shrotriya, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **100**, 114509 (2006).
- [15] F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **33**, 773 (2000).
- [16] E. Vorosahzi, B. Verreet, T. Aernouts, P. Heremans, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1303 (2011).

\*Corresponding author: j.l.alonso@umh.es

Article

# Expanded Electroluminescence in High Load CdS Nanocrystals PVK-Based LEDs

Fernando Rodríguez-Mas \*, Juan Carlos Ferrer, José Luis Alonso and Susana Fernández de Ávila \*

Communications Engineering Department, Universidad Miguel Hernández, 03202 Elche, Spain

\* Correspondence: fernando.rodriguezmas@umh.es (F.R.-M.); s.fdezavila@umh.es (S.F.d.Á.);

Tel.: +34-966-658-719 (F.R.-M. &amp; S.F.d.Á.)

Received: 7 August 2019; Accepted: 24 August 2019; Published: 28 August 2019



**Abstract:** Immiscibility between dimethyl sulfoxide (DMSO) and polar solvents used for poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) solutions, leads to failed light-emitting diodes when colloidal cadmium sulfide (CdS) nanoparticles capped with thiophenol are incorporated to their active layer. To prevent this, a heat treatment is applied to the CdS nanoparticles in order to evaporate DMSO solvent. After evaporation most of the nanoparticles increased their size, and some of them show hexagonal crystalline structure instead of the original cubic zinc-blende observed in colloidal pre-treated nanoparticles. Nevertheless, enhanced electronic properties are measured in light-emitting devices when DMSO-free nanoparticles are embedded in the poly(*N*-vinylcarbazole) active layer. Light emission from these hybrid devices comprises the whole visible range of wavelengths as searched for white LEDs. Moreover, electroluminescence from both types of CdS nanoparticles (smaller cubic and bigger hexagonal) has been discriminated and interpreted through Gaussian deconvolution.

**Keywords:** cadmium sulfide; PVK; hybrid light-emitting device; electroluminescence; nanocrystals; solution process; QDs-LED

## 1. Introduction

During the last decade, organic light-emitting diodes (OLEDs) have been extensively studied by the international scientific community [1–4]. This kind of device has attracted great interest due to their adjustable optical and electrical properties [5,6], mechanical flexibility [7,8], low cost [8], and simple manufacturing processes [9].

A research area within the OLEDs is the inclusion of semiconductor nanoparticles [10,11]. The blend of organic polymers with inorganic semiconductor nanocrystals (NCs) presents potential advantages and the chance to design a device with the benefits of both, organic and inorganic materials [12–14].

Several deposition techniques, such as chemical vapor deposition (CVD) [15], ink-jet printing [16] or spin-coating [17], may be employed to grow the OLED devices, which have a basic structure consisting, from bottom to top, of transparent substrate and electrode, a hole injection layer, a polymer active layer and a cathode. In this paper, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) has been used as hole injection layer, and a hybrid organic-inorganic nanocomposite, composed by a blend of cadmium sulfide (CdS) nanoparticles in a matrix of poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK), as active layer.

The inclusion of nanoparticles has been demonstrated to improve the devices properties. A thin film of lead selenide (PbSe NCs) in a poly[(3-methoxy,5-octoxy)-1,4-phenylenevinylene] (MOOPV)-based device increased the current density from 0.068 to 0.309 mA/cm<sup>2</sup> [18]. The structure of indium tin oxide (ITO)/PbS NCs/[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)/Ag presented an enhancement in the fill factor due to the nanocrystals [19]. In particular, the CdS NCs are often used, but improvements are needed. In poly(3-octylthiophene) (POT)-based solar cells, the CdS NCs improved the power conversion

efficiency (PCE) from 0.086% to 0.581% [20] and, in poly(3-hexylthiophene) (P3HT):PCBM-based devices, nanocrystals enhanced the PCE from 2.95% to 4.41% [21]. Concerning LEDs, CdS nanoparticles can be used to modify the CIE 1931 coordinates of the light emission although it is usual to find reduced brightness of the emitted light and poor efficiency in simple structured hybrid LEDs [12]. Nevertheless, it is possible to improve efficiency of hybrid LEDs using a band-gap engineering method and multilayered structures [22]. Zinc oxide nanoparticles (ZnO NCs) in a PVK matrix have led to devices with improved charge transport because ZnO NCs helped the electron injection [23].

Hybrid LEDs with CdS NCs deposited as a separated layer on a PVK film have been reported showing light emission where the luminescence of PVK is absorbed and mitigated by the emission of the nanoparticles. Near-white LEDs are manufactured with this technique [12,24]. In contrast, hybrid PVK based LEDs with CdS NCs in the same layer will produce electroluminescence where emission of both PVK and nanoparticles are visible. In this way, hybrid LEDs with CIE coordinates closer to white could be manufactured.

In this paper we use a very basic layer structure avoiding the use of hole or electron injection layers or electron transport layers so the efficiency expected in these LEDs is low. Current efficiencies found in the literature for simple structure devices with blended hybrid active layer have values of 0.078 cd/A for a PVK-CdSe NCs LED [25] or 0.002 cd/A for PVK-near-IR dye-CdSe/CdS NCs LED [26].

We have used an easy technique for the synthesis of CdS NCs, via thiolate decomposition [27,28]. Thiophenol has been used as ligand because their aromatic rings enhance the transport of the excitons [29] towards surrounding polymers and NCs.

Due to the excellent solubility of thiophenol in dimethyl sulfoxide (DMSO), colloidal CdS nanoparticles synthesized by thiolate decomposition end up dissolved in DMSO. Having the nanoparticles dissolved in DMSO generates some inconveniences, because PVK cannot be dissolved in DMSO and, besides, this polymer is typically processed in solvents that are not miscible with DMSO. This fact leads to an inconvenience since two immiscible solvents must be blended to prepare the solution for casting the active layer doped with nanoparticles. This mixture causes homogeneity problems in the spin-coating process since DMSO is a solvent with higher viscosity and evaporation temperature than toluene. Most of the toluene is evaporated in the rotation process inherent to the spin-coating, but instead, DMSO remains in liquid state much longer dragging the nanoparticles to that phase. As a consequence, poor morphology of the films is observed and the fabrication of LEDs based on this process failed, as we show in Section 3.3. To achieve successful devices, we present in this paper a simple procedure to prepare free-DMSO CdS NCs through evaporation, helping to homogenize the blend for hybrid active layer (PVK:CdS NCs), as a necessary condition for good quality LEDs prepared by spin coating. After this evaporation treatment, the synthesized nanoparticles are obtained as a dry powder helping the control of the CdS amount incorporated to the devices.

We have studied the alterations observed in the CdS NCs after evaporation and fabricated a set of hybrid PVK-based LEDs with these CdS NCs embedded in the active layer. We have studied the electronic and electroluminescent properties of such devices, analyzing the influence of the quantity of nanoparticles in the devices, and correlating the results with the CdS NCs structural characteristics.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

Cadmium nitrate-tetrahydrate ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%), thiophenol (99%), sulfur powder (99.98%), poly(9-vinylcarbazole) (PVK, 98%), poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS, 1.3% water solution), toluene, methanol and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany) and used without further purification.

## 2.2. Synthesis of Colloidal CdS Nanoparticles in DMSO

CdS nanoparticles have been synthesized according to the thiolate decomposition method [18,19]. Cadmium thiophenolate,  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-S})_2$  was dissolved in DMSO. The  $m_{[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-S})_2]}/V_{[\text{DMSO}]} = 40 \text{ mg/mL}$  relationship is used. In another flask, 0.175 g of sulfur powder was dissolved in 20 mL of toluene, 1% in weight. When the first solution was homogenized, S (1%) was added. We prepared a first synthesis solution keeping a ratio of 5 mL of sulfur solution S (1%) for each gram of cadmium thiophenolate:  $V_{[\text{S}(1\%)]}/m_{[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-S})_2]} = 5 \text{ mL/g}$ . A couple of minutes after mixing, the solution changed to transparent blend indicating that CdS(col) nanoparticles had been synthesized in DMSO.

## 2.3. Hybrid LEDs Fabrication

Hybrid light-emitting diodes with a layer sequence of ITO/PEDOT:PSS/PVK:CdS/Al were fabricated by spin-coating. Commercial glass substrates covered with a semitransparent ITO layer, were routinely cleaned by sequential ultrasonication in 1,2,4-trichlorobenzene, acetone and isopropyl alcohol, and then dried with  $\text{N}_2$ .

Aqueous PEDOT:PSS dispersion was spin-coated (6000 rpm) on the clean ITO surface and then annealed at 100 °C for 60 min. Then, the active layers were spin-coated at 4000 rpm and dried at 80 °C for 60 min.

Finally, the metallization of the cathodes was performed evaporating aluminum in a high vacuum chamber ( $10^{-6}$  mbar) until 200 nm of thickness were achieved.

## 2.4. Characterization

The measurements of optical absorption were implemented with a T92+ UV/VIS spectrophotometer from PG instruments Ltd. (Lutterworth, United Kingdom) and the measurements of photoluminescence (PL) were performed with a Modular Spectrofluorometer Fluorolog-3 from Horiba Scientific (Madrid, Spain). In all the photoluminescence measurements, the excitation wavelength was fixed at  $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ .

Atomic Force Microscopy (AFM) was performed using a NTEGRA Probe NanoLaboratory (Limerick, Ireland) working in tapping mode.

Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were done using a Mettler-Toledo TGA/SDTA851e/SF/1100 (Barcelona, Spain).

Transmission electron microscopy (TEM) analysis was performed by Jeol 2010 (Tokyo, Japan) operating at 200 kV.

Current density vs. voltage (J–V) curves of the LEDs were measured using a Keithley 2400 Sourcemeter equipment (Bracknell, UK).

Electroluminescence (EL) characterization was performed with a Triax 190 monochromator (Madrid, Spain) and a multichannel thermoelectrically cooled CCD Symphony detector by Horiba Jobin Yvon (Madrid, Spain).

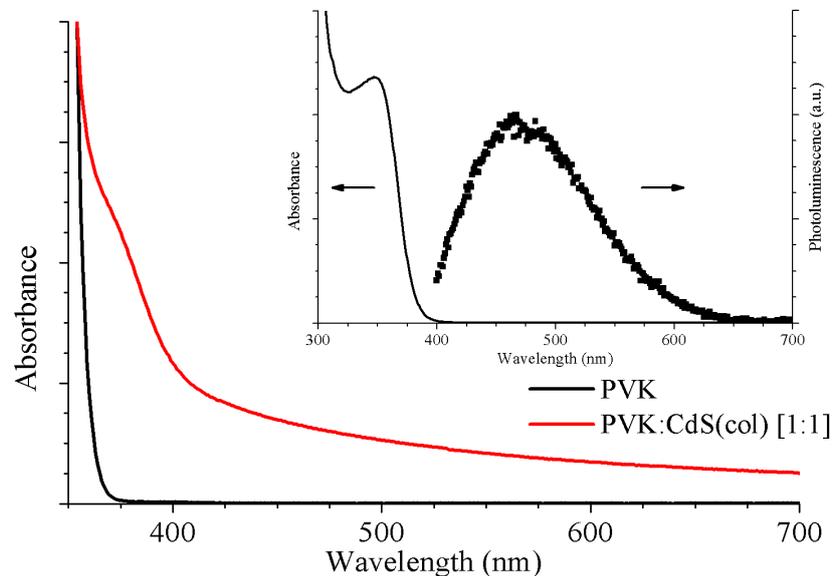
## 3. Results

### 3.1. Nanocomposites PVK-Colloidal CdS NCs

Our first goal was to incorporate the synthesized CdS NCs as part of the active layer in hybrid LEDs based in PVK polymer. To this purpose we prepared the active layer nanocomposite mixing the solution of colloidal CdS NCs in DMSO with a solution of PVK in toluene. The solution for LEDs active layers had a PVK:CdS mass ratio of 1:1 with a concentration of 3% by weight of the hybrid solution. In addition, a reference of PVK in toluene, without nanoparticles, was also prepared at 3 wt%. Optical absorption and PL measurements were carried out in these solutions.

Figure 1 shows the absorption curves corresponding to pristine PVK and hybrid PVK:CdS(col) solutions. We observed that the solution with nanoparticles exhibit an evident increase in absorbance with respect to the PVK sample for wavelengths above 370 nm. The background absorption at visible

wavelengths increases for the hybrid solution in the whole range. The absorption edge due to the presence of CdS NCs can be seen as a shoulder appearing around 400 nm. The inset in Figure 1 shows absorbance and PL spectra of a solution of colloidal CdS NCs in DMSO. A value of 3.253 eV (381.17 nm) was obtained for the absorption band edge. The maximum for light emission, with an excitation wavelength of 365 nm, is found at 480 nm.



**Figure 1.** The absorption spectra of the (black) PVK and (red) hybrid PVK:CdS(col) solutions. The inset shows UV-Vis absorbance and photoluminescence from CdS(col) NCs in DMSO.

For CdS NCs synthesized at low temperatures, it is common to observe broad photoluminescence emission bands attributed to trap emission from deep surface states primarily resulting from defects in the nanocrystals surface. The most frequent defects in CdS NCs are sulphur or cadmium vacancies, interstitial sulphur and cadmium atoms adsorbed on the NP surface [30]. The big distance between emission wavelength and absorption onset, close to 100 nm in the inset of Figure 1, is indicative of such emission from deep surface states in the NCs.

The size of the CdS nanoparticles can be estimated by the equation suggested by Brus [31]:

$$E_n = E_b + (\hbar^2\pi^2/2R^2) \times (1/m_e^* + 1/m_h^*) - 1.8e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon R), \quad (1)$$

where  $E_n$  is the energy gap of CdS nanoparticles, and  $E_b = 2.42$  eV is the energy gap of bulk material,  $\epsilon = 5.7$  is the dielectric constant,  $m_e^* = 0.19m_0$  is effective mass of electron, and  $m_h^* = 0.80m_0$  is effective mass of hole ( $m_0$  is the rest mass of electron).

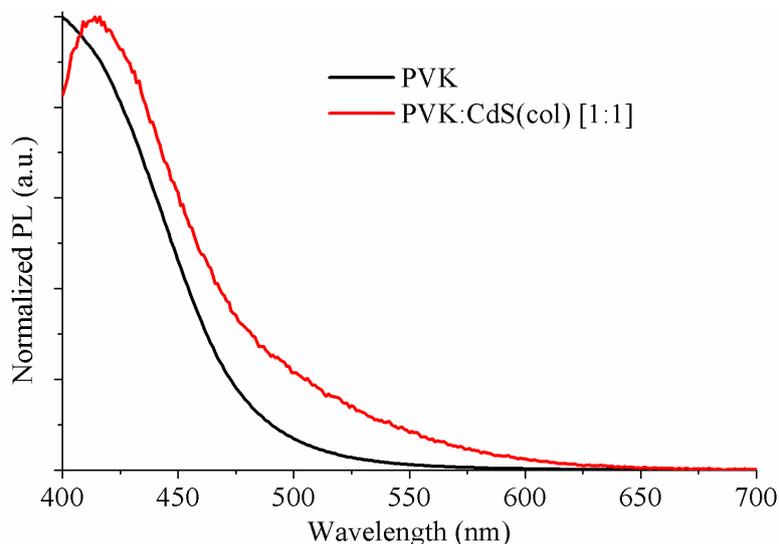
The estimated diameter of these colloidal CdS NCs is shown in Table 1.

**Table 1.** Comparison between colloidal CdS nanoparticles and evaporated CdS nanoparticles powder. Absorption edge values, wavelength of the maximum emission peak, diameter of the nanoparticles calculated by the Brus equation and measured from TEM images.

NCs	Absorption Edge		Emission Peak	Size (Brus)	Size (TEM)
CdS(col)	3.25 eV	381.2 nm	480 nm	2.9 nm	3.07 ± 0.07 nm
CdS(eva)	2.65 eV	467.6 nm	586 nm	4.9 nm	4.12 ± 0.12 nm

The normalized PL spectra of the pristine PVK and hybrid solutions are plotted in Figure 2. The excitation wavelength is  $\lambda_{exc} = 365$  nm. The hybrid curve (red) presents a main peak related to PVK emission and the influence of the CdS NCs can be perceived as a shoulder at longer wavelengths. The solution without CdS shows the PVK characteristic emission peak at 400 nm corresponding to

the excimer emission of PVK [13]. In the solution with nanoparticles, the PL is defined by a strong emission peak at approximately 415 nm related to the polymer emission. The red-shift in emission wavelength might be due to well-known dependence on solvent polarizability. DMSO is a highly polar solvent, so the distance between polymer molecules decreases, therefore increasing local polarization field and producing the shift observed with PVK emission [32].

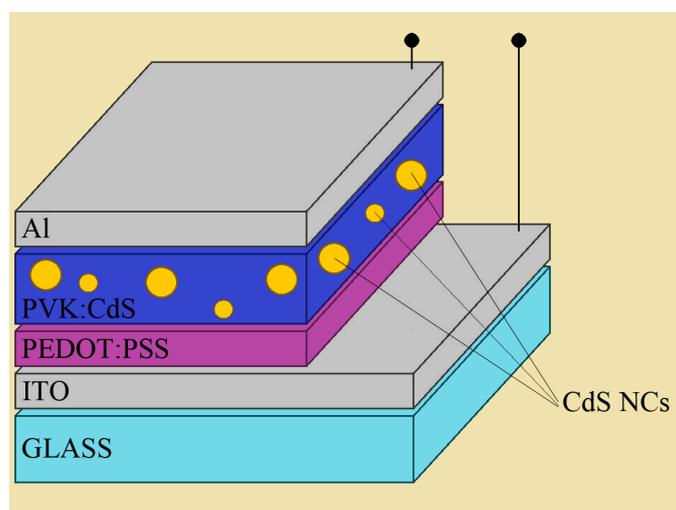


**Figure 2.** The normalized PL spectra of the active layer solutions: (black) PVK and (red) PVK:CdS(col) [1:1].

The asymmetry of the peak on the longer wavelength side is generated by the influence of the CdS nanoparticles. The emission intensity coming from the NCs is low and it is expected at wavelengths very close to the emission from the PVK, thus its effect is hidden for this ratio of NCs.

### 3.2. Hybrid LED with CdS Colloidal Nanoparticles

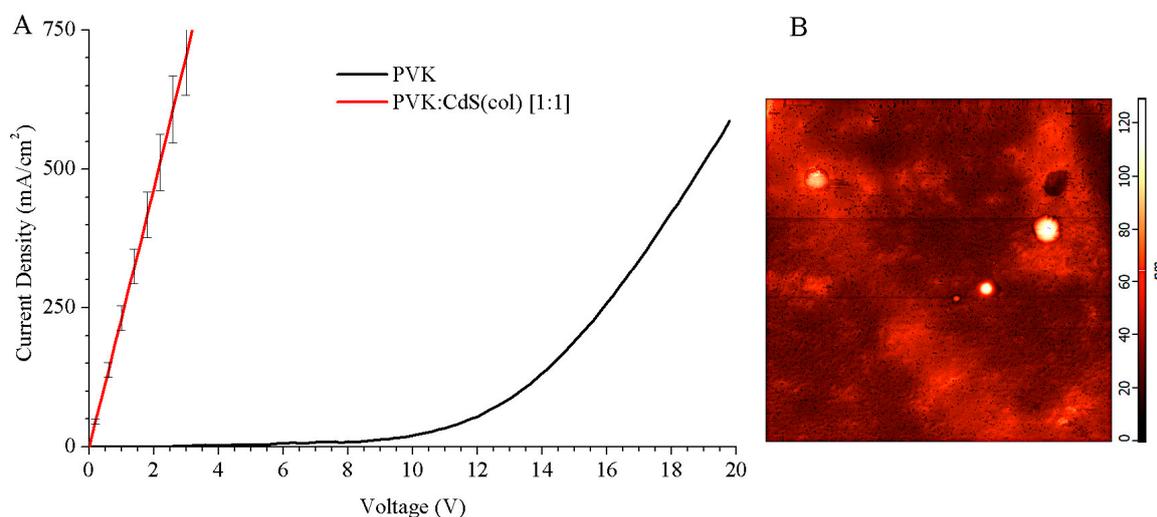
Hybrid light-emitting diodes with the configuration shown in Figure 3 were fabricated following the procedure described in Section 2.3. The previously characterized solutions were used as the starting material for the emissive layers. CdS NCs in DMSO were mixed with PVK dissolved in toluene with 1:1 mass ratio. The concentration of this solution was at 3 wt%.



**Figure 3.** Schematic structure of hybrid LED with PVK:CdS active layer.

Two types of LEDs were manufactured. The first one is the reference, organic LED with pristine PVK emissive layer. In the other one, the active layer consists of the mixture of PVK and CdS(col) NCs.

We measured the current density vs. voltage (J–V) curves of these LEDs. The results are shown in Figure 4A. Hybrid LEDs using CdS NCs in DMSO solution presented a resistive behaviour and they did not show any electroluminescence. Except for the pristine PVK LED, all the hybrid devices we fabricated using colloidal CdS NCs did not exhibit a uniform surface.



**Figure 4.** J–V curves of the OLEDs (A) and atomic force microscopy (AFM) image (area of  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) (B) corresponding to the hybrid LED with PVK:CdS(col) active layer. The color scale on the right indicates surface roughness.

Given the results of the J–V curves and the absence of light emission for these devices, characterization by atomic force microscope (AFM) was performed to observe in detail the surface of the hybrid devices (see Figure 4B).

In the spin-coating technique, the solvent is removed from the film due to the speed of rotation as well as the time used in the process. However, the density and viscosity of solvents are factors to take into account. In order to not modify the conditions of the manufacturing route, the rotation speed, and the time of spinning were exactly the same for all the fabricated devices.

In the spinning process, the solvents undergo the gravity and the centrifugal force, and a viscous force caused by the solvent viscosity. This viscous force is a friction force, contrary to the centrifugal force. The density of the solvent increases the gravity and centrifugal force and the viscosity increases the viscous force. The density/viscosity ratio conditions the spin-coating process. For toluene, this ratio is 1.47 whilst for DMSO it is only 0.55. In films where both solvents are present, the difference in these ratios produces artifacts in the active layer. The solvent with the highest density/viscosity ratio tends to remain in the lower part of the layer and/or it is quickly spelt out of the substrate. DMSO could prevent a proper elimination of toluene because its density/viscosity ratio is lower and disturbs toluene mobility, causing solvent areas of toluene that are not eliminated, remaining in the film under DMSO. On the other hand, DMSO with a lower density/viscosity ratio is prone to remain in the upper part of the liquid film and last longer over the film surface prior to be expelled from the substrate. Solvent areas could be eliminated by increasing the spin speed or time in the process, but increasing these parameters, the nanoparticles are probably blown away.

With subsequent heating, the solvent residues evaporate. The toluene areas are evaporated and very small bubbles remain in the active layer. When the toluene evaporates, the tiny craters (black spots) that we observe in Figure 4B are created. A statistical study has been performed and the craters have an average depth of  $12.5 \pm 0.6\ \text{nm}$ . During the evaporation of the cathode, aluminium is introduced into the craters, causing narrowing between anode and cathode and micro short circuits. This situation can

create the resistive behaviour that we have observed in the J–V curves, see Figure 4A, because electrons flow may have a preference for narrowing and not for the thicker active layer. This can also be a reason why these devices do not show electroluminescence.

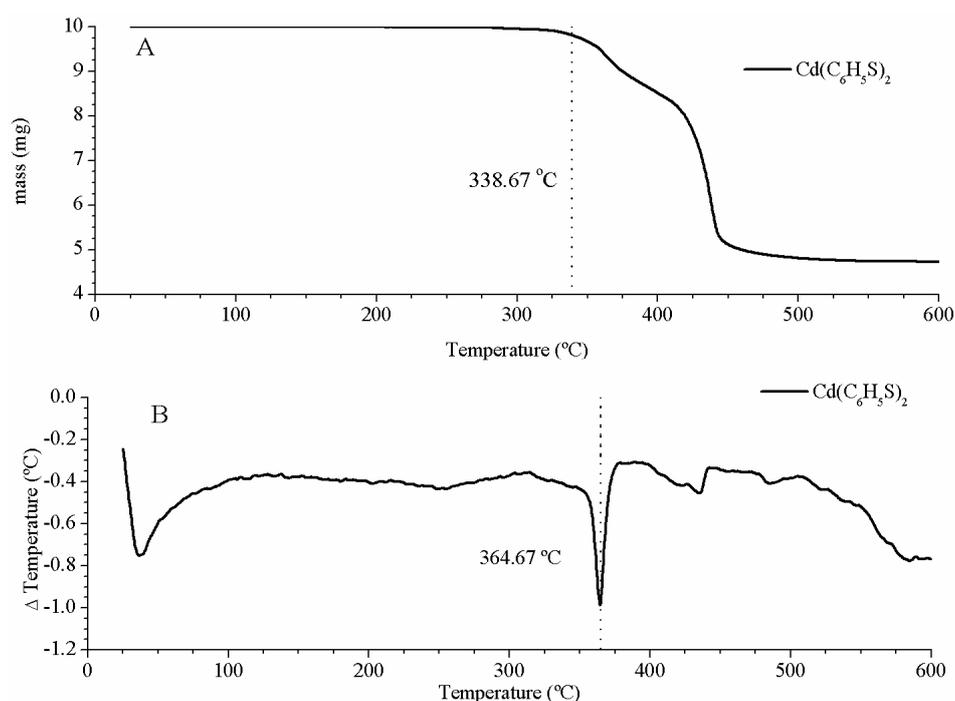
Furthermore, in Figure 4B, some isolated circular motticules, bright white spots of hundreds of nanometres diameter, are observed. These white protuberances, close to 100 nm height, can be agglomerations of nanoparticles because the nanoparticles surrounded with thiophenol ligands are soluble only in DMSO and they tend to remain in this solvent. If microscopic drops of DMSO hold on the surface of the sample after the spinning process, the solvent will evaporate by post-annealing and the NCs in DMSO will agglomerate forming these peaks on the top of the layer.

The confluence of high peaks of, presumably, CdS NCs, and tiny craters in the PVK matrix within a short distance, is probably the cause to these hybrid LEDs malfunction.

### 3.3. Preparation of Evaporated CdS Nanoparticles Powder

The inadequate morphology of the active layer, found in the devices manufactured in the previous section, is possibly due to the presence of two solvents with quite different properties. To eliminate the DMSO present in the active layer solution, we have tested a very simple method to obtain nanoparticles to embed in the PVK matrix. Instead of performing a complex, time consuming and more expensive ligand-exchange process to remove thiols from the NCs surface and replace them with other ligand soluble in toluene, we decided to simply evaporate the DMSO from colloidal CdS NCs solutions by heating.

Thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed to check the cadmium thiolate stability with the temperature. The results are displayed in Figure 5. To eliminate the solvent, a temperature of 200 °C was chosen, because this temperature does not produce changes of mass or state in  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$  (Figure 5) and is higher than DMSO boiling point (189 °C). For this experiment we used solutions of CdS NCs synthesized in DMSO, like the one studied in Section 2.2. CdS(col). One day after the synthesis process, the solution was heated at 200 °C on a heating plate. Once the solvent was evaporated, a yellow powder of CdS NCs is gathered in the bottom of the vessel. Dry evaporated CdS nanocrystals with their capping are obtained CdS(eva).

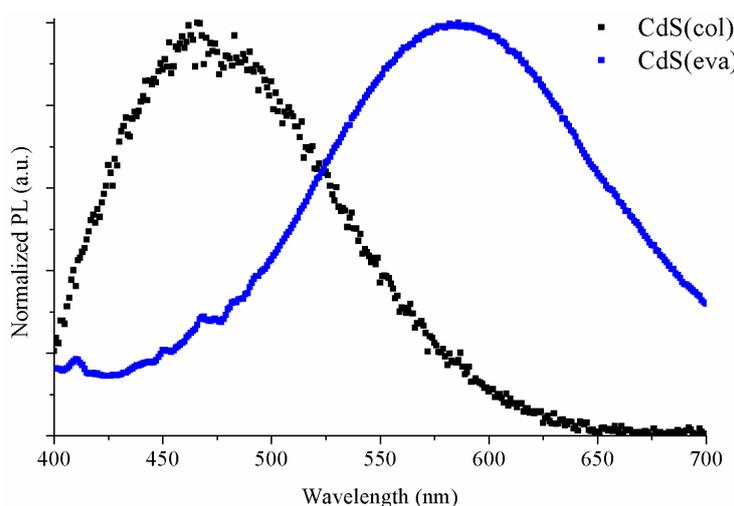


**Figure 5.**  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ —thermal gravimetric analysis (TGA) (A).  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ —differential scanning calorimetry (DSC) (B).

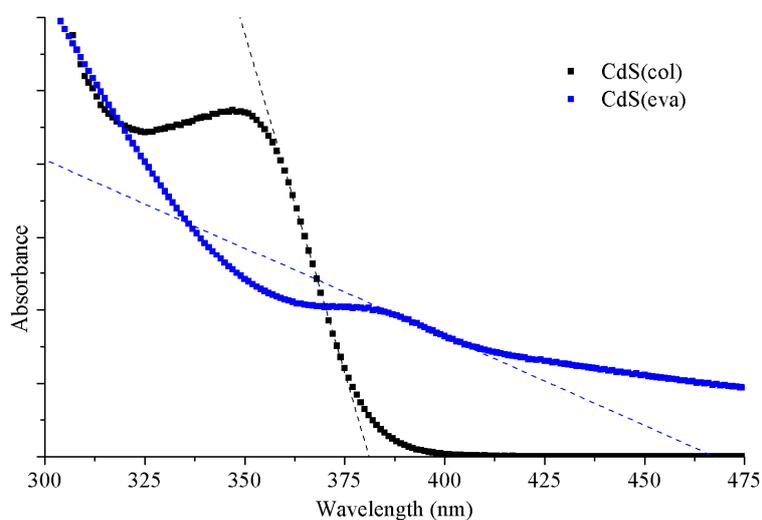
Powder of CdS (eva) NCs was redispersed in toluene and optical absorption and photoluminescence measurements were carried out and compared to CdS(col) measurements. According to Youssef et al. [33], the thermogravimetry of CdS nanoparticles shows that significant changes due to temperature occur at temperatures quite higher than 200 °C, mostly around 275 °C. Below that temperature it should be expected that heating does not modify the structure of the nanoparticles.

Nevertheless, in our experiment, the heating received during the evaporation causes the photoluminescence to be activated increasing photoluminescence intensity. In addition, a red shift of the maximum position of the CdS emission peak is observed.

Figure 6 shows the comparison between normalized PL emission of colloidal CdS NCs as synthesized in DMSO (black squares) and these dried CdS(eva) NCs redispersed in toluene (blue squares). The CdS emission peak shift is clearly seen. The colloidal CdS nanoparticles synthesized directly in DMSO have their maximum emission at 480 nm while for evaporated CdS NCs redispersed in toluene, the maximum is located at 586 nm. Moreover, a PL emission enhancement is clearly observed. This increased PL efficiency after heating has been previously reported in CdS NCs [34] and attributed to reduced local strain and nonradiative decay centres after annealing. Optical absorption was also registered for these evaporated NCs dispersed in toluene, and compared, in Figure 7, with the absorption of the NCs prior to evaporation.



**Figure 6.** CdS(col) and CdS(eva) NCs normalized PL spectra.



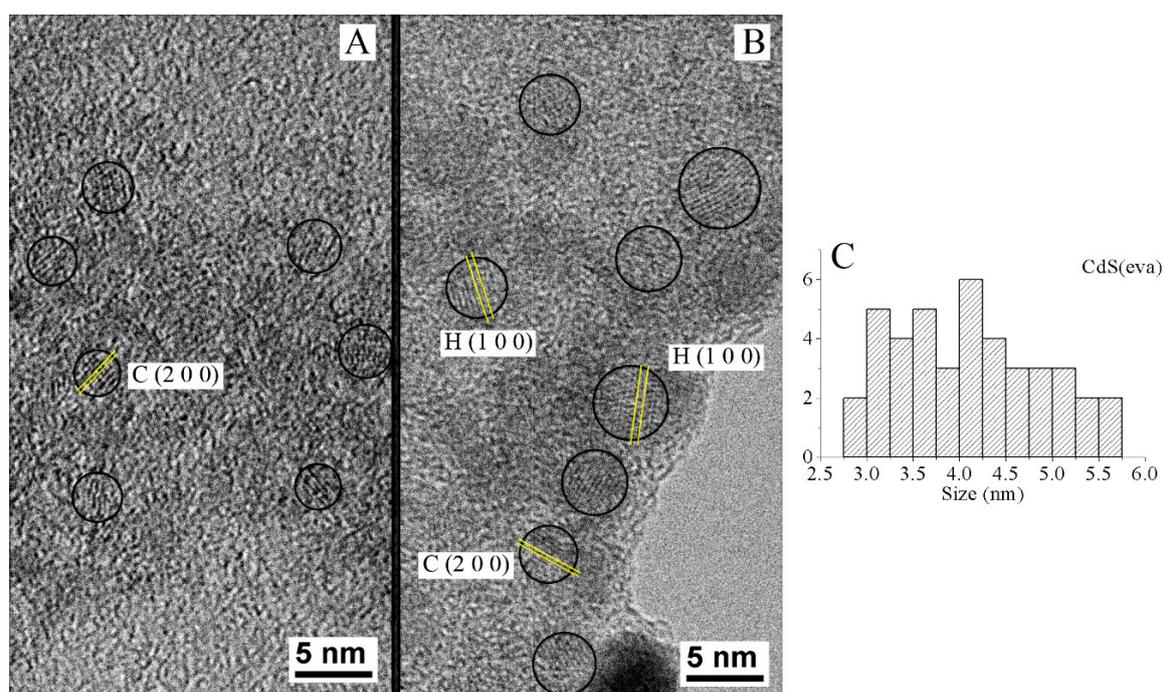
**Figure 7.** CdS(col) NCs (black) in DMSO and CdS(eva) NCs (blue) in toluene absorbance spectra.

Figure 7 corroborates that evaporation produces also a shift of absorption edge towards a longer wavelength and a lower energy gap. Comparative values of absorption edge for both types of NCs are collected in Table 1. The increase of absorbance observed for evaporated NCs, especially at longer wavelengths, is due to the fact that these NCs are dispersed in toluene, where they are not soluble, producing high scattering.

An estimation of the evaporated CdS NCs size is done using Brus Equation (1), and the results also included in Table 1. According to this, the evaporation of the DMSO solvent goes along with the increase in size of the NCs.

In order to check the different size of NCs before and after the evaporative heating, transmission electron microscopy (TEM) analysis has been performed. To perform TEM analysis, a drop of the NCs solution was deposited on a carbon grid and then dried at room temperature.

For the as synthesized CdS(col) NCs in DMSO a TEM study with more than 90 nanoparticles was conducted. An average size is calculated for these nanoparticles of  $3.07 \pm 0.07$  nm (sample in Figure 8A). In Figure 8B, the same study was performed for the DMSO-free cadmium sulfide NCs CdS(eva). In this case, the obtained average size is  $4.12 \pm 0.12$  nm. A wider size distribution is found in the samples with evaporated nanocrystals. Figure 8C shows the histogram correlating DMSO-free CdS(eva) NCs with their size measured by TEM. Besides a concentration of NCs with sizes around 3 nm of diameter we observed an appreciable number of CdS NCs with diameters above 4 nm in diameter.



**Figure 8.** TEM images corresponding to (A) CdS(col) NCs and (B) CdS(eva) NCs. (C) Histogram for the calculation of the mean size and particle size distribution for CdS (eva) NCs.

The heating of the nanoparticles produces a growth of their diameter from 2.9 to 4.9 nm, according to Brus equation (Table 1). This growth has been empirically demonstrated by the TEM analysis (Figure 8). The increased size also causes a shift of the PL emission and the absorption edge to higher wavelengths.

Although temperature below 200 °C has been used to carry out the evaporation of DMSO solvent and the drying of the NCs to obtain them in powder form, it is possible that several thiol chains have decomposed during the heating process. As a hypothesis, the loss of some thiol ligands around the NP surface would allow the coalescence of some of the original nanocrystals, producing the increased size

observed from the evaporated CdS NCs. Notwithstanding, evaporated CdS NCs are again perfectly soluble in DMSO, thus they keep their thiol capping layer after the treatment.

In addition to the size, we observed structural changes by measuring the interplanar distance of several NCs seen in TEM images. In Figure 8A, NCs present cubic blend-type crystalline structure and {200} planes with 2.9 Å separation are highlighted. In Figure 8B, corresponding to CdS NCs after evaporation process, a wider spread of sizes is registered (Figure 8C) and crystalline planes corresponding to hexagonal besides the cubic structure are measured. Planes {10 $\bar{1}$ 0} of hexagonal crystalline NCs are identified in Figure 8B with 3.58 Å lattice spacing.

Structural transformation of CdS NCs has been previously referenced linked to size variations. It is possible that the heat received during the evaporation gave enough energy to NCs to join between them and grow, producing stacking faults which might transform the initial and metastable cubic zinc blend structure into the more stable hexagonal wurzite-type as it has been previously reported [35,36].

#### 3.4. Nanocomposites PVK-Evaporated CdS NCs

In order to test the behavior of the evaporated CdS NCs once embedded in PVK, we prepared and characterized several hybrid solutions redispersing the NCs studied in Section 3.3 in a solution of PVK in toluene.

Four solutions were prepared as indicated in Table 2. Evaporated CdS NCs were mixed with the PVK with different proportions. Then the mixed solutes were dissolved in toluene providing a fixed concentration of 3 wt%.

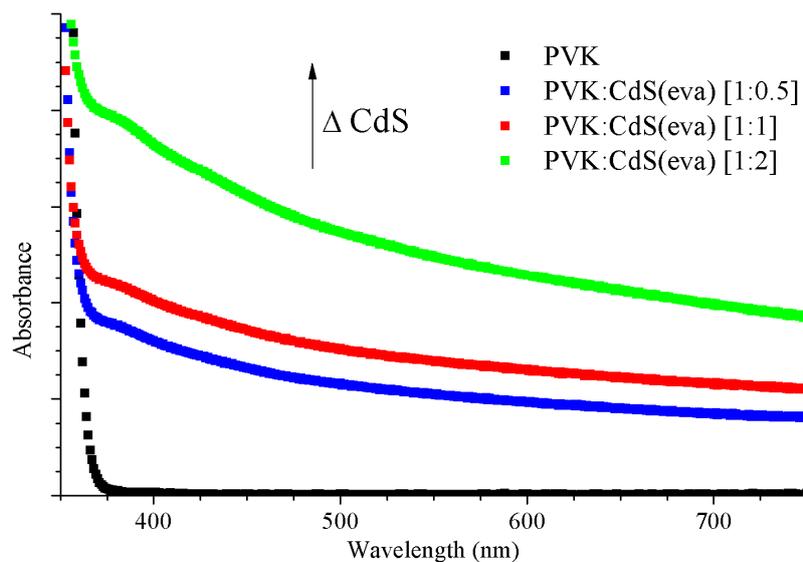
**Table 2.** Stoichiometry of hybrid solutions prepared with evaporated CdS nanoparticles.

PVK:CdS(eva)	PVK	CdS(eva)
1:0	0.0401 g	—
1:0.5	0.0268 g	0.0134 g
1:1	0.0201 g	0.0201 g
1:2	0.0134 g	0.0268 g

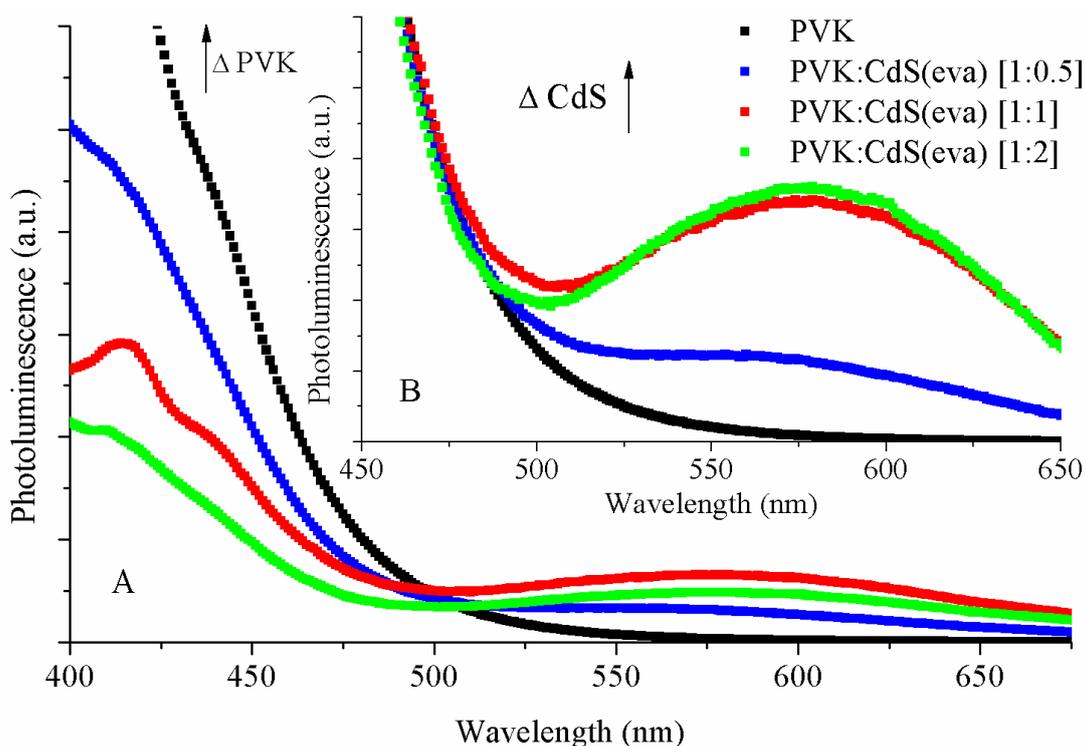
Figure 9 shows the absorption spectra of pristine PVK and PVK with evaporated CdS NCs solutions with different CdS contents. Absorption of the solution increases with the incorporation of CdS(eva) NCs. The ratio of CdS nanoparticles to PVK weight influences this increase. When CdS proportion in solutions increases, they evolve towards turbid solutions. This originates the raised optical absorption at the full range of wavelengths.

In Figure 9, we observe two successive shoulders: one around 380 nm and the other around 450 nm wavelength, in contrast to Figure 1 where only one step shoulder was observed at an approximately 380 nm wavelength. This observation supports the idea of CdS(eva) NCs with two different crystalline structures mixed in these hybrid solutions [35].

Figure 10 shows the PL spectra of PVK and the hybrid solutions. The habitual PVK photoluminescence quenching with increasing CdS NCs content is visible in Figure 10A. Besides the natural decrease in emission intensity due to the lowering content of the PVK polymer in the solutions, the quenching is attributed to charge transfer between the polymer and the CdS nanocrystals [14]. When photons are absorbed, electrons in PVK are excited into the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the polymer. When CdS NCs are added to the solution, these excited electrons in PVK can choose between returning to the polymer highest occupied molecular orbital (HOMO) through a radiative decay, or migrate from PVK to the conduction band of CdS NCs. Such possibility of charge transfer reduces the PVK luminescence [37].



**Figure 9.** The absorption spectra of the hybrid solutions with increasing CdS content: PVK (black), PVK:CdS [1:0.5] (blue), PVK:CdS [1:1] (red) and PVK:CdS [1:2] (green).



**Figure 10.** (A) The photoluminescence spectra and (B) the normalized PL spectra of the solutions: PVK (black), PVK:CdS(eva) [1:0.5] (blue), PVK:CdS(eva) [1:1] (red) and PVK:CdS(eva) [1:2] (green).

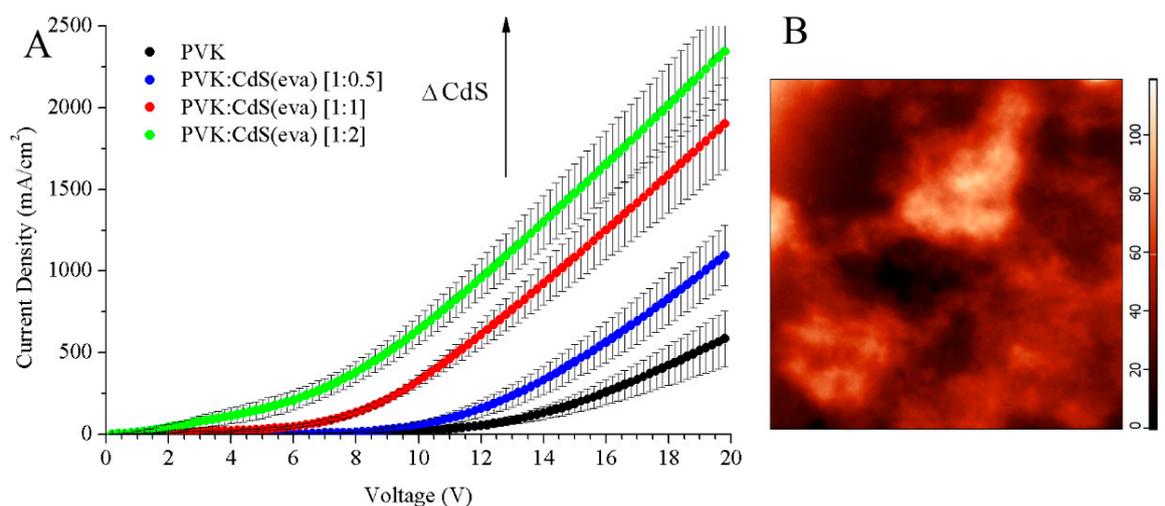
In the inset of Figure 10, we can see the photoluminescence of the CdS(eva) NCs normalized to the maximum of PVK emission. We observe that, even though the intensity of emission coming from CdS NCs is not directly proportional to their content in the solutions, the presence of these NCs in the solutions is responsible for the luminescence increasing around 575 nm wavelength. Similar results have been reported with increasing loading of CdSe/ZnS NCs in PVK matrix [38]. The shape and position of this broad peak, almost identical to the one observed for the evaporated CdS NCs without PVK, indicates that it is again emitted from deep traps located in the surface of the nanocrystals.

### 3.5. Hybrid LEDs Fabrication with Evaporated CdS Nanoparticles

Four types of LEDs were manufactured following the same procedure described in Section 3.3, with the layered structure shown in Figure 4. One control device was fabricated with a pristine PVK emissive layer, while the active layer for the other LEDs was spin casted from the hybrid solutions characterized in Section 3.5. This time, evaporated CdS nanocrystals were used to avoid the presence of DMSO. Toluene was the only solvent used for the emissive layer in all the LEDs of this experiment.

After device fabrication, we measured the current density—voltage (J–V) curves. In addition, electroluminescence (EL) characterization was performed.

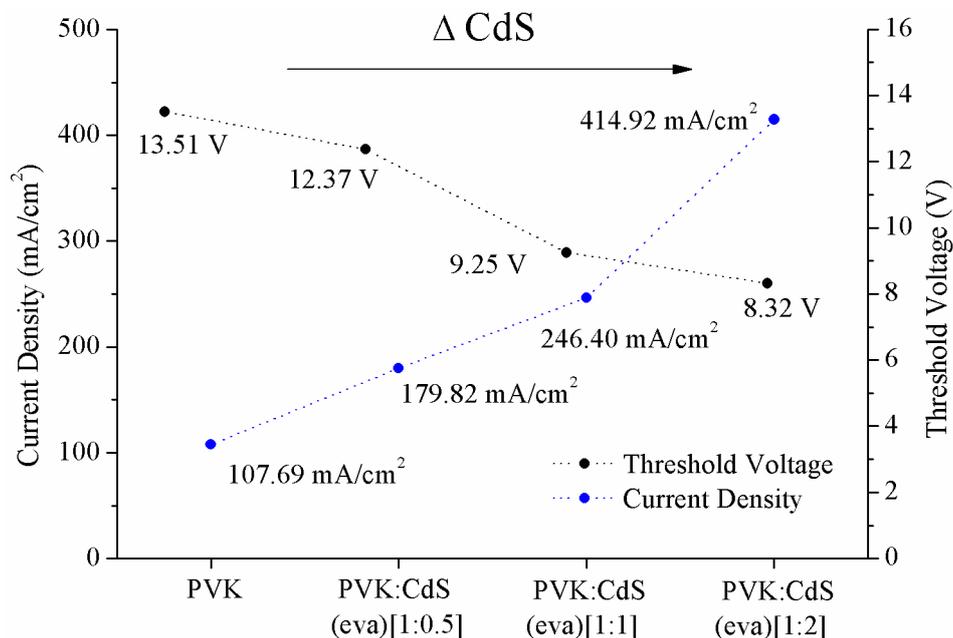
In the J–V curves (Figure 11A), it is observed that at the same voltage values, the current density increases with the inclusion of nanoparticles. The improvement is proportional to the nanoparticles increase. The evaporated CdS NCs reduce the threshold voltage (Figure 12) that is the lowest for the device with PVK:CdS ratio [1:2] and it is the highest for the LED without CdS NCs. At the same time, Figure 12 shows the current density measured at the threshold voltage. The electronic transport in these devices improves with the presence of nanoparticles.



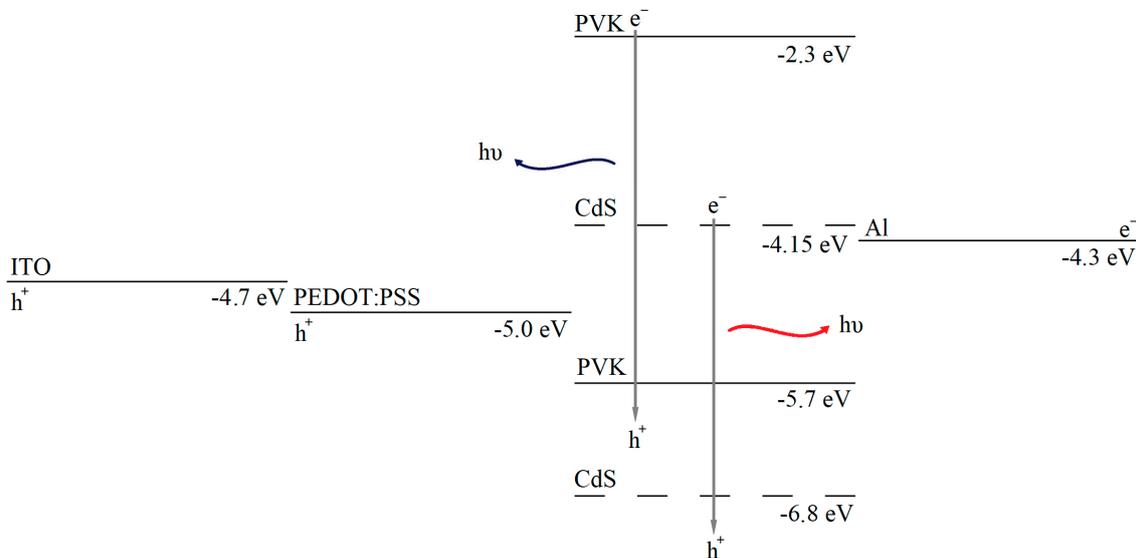
**Figure 11.** (A) J–V curves of the LEDs and (B) AFM image (area of  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) corresponding to the hybrid LED with PVK:CdS(eva) [1:2] active layer. The color scale on the right indicates surface roughness.

In devices with pristine PVK active layer, the potential barrier for electrons injection is 2 eV. As represented in Figure 13, the PVK lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is located at  $-2.3\ \text{eV}$  and for aluminium is  $-4.3\ \text{eV}$  [39]. Embedding CdS NCs in the polymer matrix decreases the energy barrier for electron injection. On the basis of the effective mass approximation the electron affinity of CdS NCs depends mostly on the energy of the conduction band edge. The band gap for the evaporated CdS NCs, calculated from optical absorption, is 2.65 eV (Table 1). If the valence band edge of CdS is set on  $-6.8\ \text{eV}$  relative to the vacuum level, then the energy level of the conduction band would shift up to  $-4.15\ \text{eV}$ , much closer to the aluminium work function than the PVK LUMO. This approach causes the improvement of electrical conduction. Besides, electrons move through CdS conduction band with enhanced electron transport properties than those through PVK. The extension of the areas with potential closer to aluminium, increases with the ratio of CdS nanoparticles in the active layer, improving the electrical conduction with the nanocrystals content. In the hybrid LEDs of Section 3.3, with colloidal CdS nanoparticles in DMSO solution their conduction band would be located at  $-3.55\ \text{eV}$  and the potential barrier would not be so close to aluminium as with evaporated CdS. Therefore, the electronic transport of the hybrid LED with evaporated nanoparticles presents electrical improvements compared to LEDs with colloidal CdS NCs. In addition, although the TGA analysis indicates that nanoparticles do not suffer alterations due to the temperature, previous TEM

and optical characterization analysis indicated that several thiols may have been released from the nanoparticles. This absence of ligands favours a direct connection between PVK and the CdS core, improving the electrical behaviour.

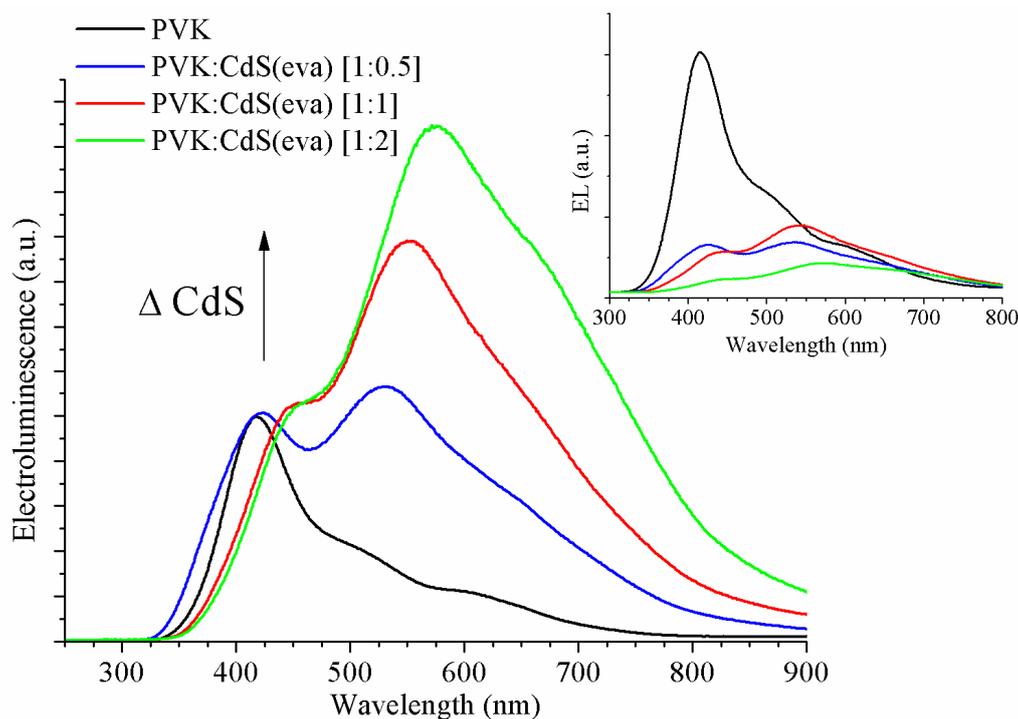


**Figure 12.** Threshold voltage (V) and Current density (mA/cm<sup>2</sup>) measured at threshold voltage for the LEDs from Figure 11A.



**Figure 13.** Energy diagram of ITO/PEDOT:PSS/PVK:CdS/Al device.

AFM analysis was performed also for these devices with free-DMSO CdS NCs. A portion of the surface of the LED with PVK:CdS [1:2] is shown in Figure 11B. The tiny craters and circular monticules present in the devices with hybrid PVK:CdS(col) NCs layers (Figure 4B) are not observed in LEDs with evaporated CdS nanoparticles. Extensive agglomerations of nanoparticles are visible on the surface of the device instead, especially in this device that had the higher NCs filling factor (theoretically 66.6% of the layer weight). Although the roughness of the surface is important these devices presented electroluminescent emission as it is shown in Figure 14.



**Figure 14.** Normalized electroluminescence of the pristine PVK LED and hybrid LEDs using DMSO-free CdS NCs. PVK (black), PVK:CdS(eva) [1:0.5] (blue), [1:1] (red) and [1:2] (green). The inset shows as measured electroluminescence spectra for the same LEDs.

The efficiency of pristine PVK LED was 0.69 cd/A while for hybrid-LEDs doped with CdS NCs were 0.13 cd/A for [1:0.5], 0.09 cd/A for [1:1] and 0.06 cd/A for PVK:CdS(eva) [1:2]. The efficiencies showed that the nanocrystals reduce the external current conversion, as anticipated before [12,25,26]. Agglomeration of NCs, as observed in AFM images (Figure 11B), leads to inefficient energy transfer between the PVK matrix and thiophenol capped CdS NCs reducing luminescence efficiency [38].

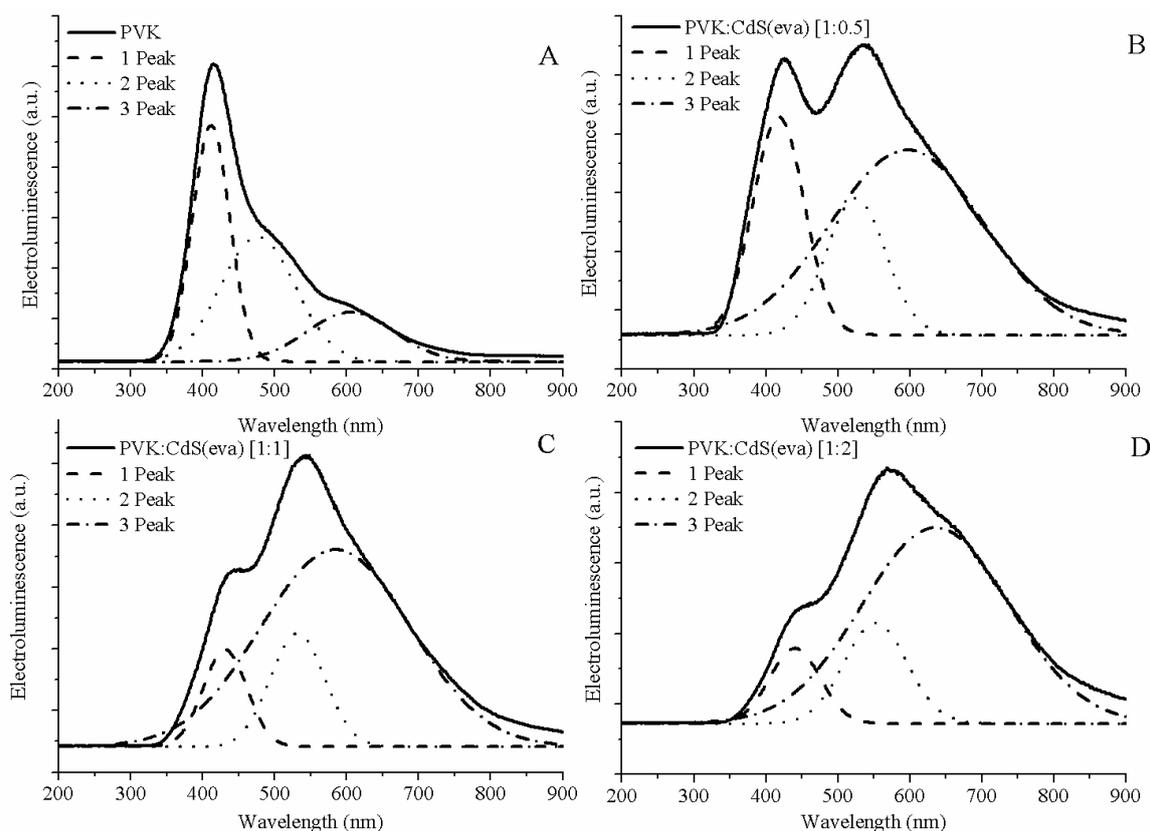
Electroluminescence measurements were carried out to PVK reference and to hybrid PVK:CdS LEDs (Figure 14) in the same conditions used for LEDs in Section 3.3. The inclusion of nanoparticles in the active layer caused a decrease in the integrated emission intensity of electroluminescence, as observed in the inset of Figure 14.

For the PVK reference device, a narrow distinct peak at 412 nm wavelength is easily observed. As explained by Ye et al. [40], PVK is a strongly polar polymer. The presence of an electrical field in electroluminescence characterization enhances the predominance of the fully overlapping conformation of carbazole groups (f-PVK), where both carbazole groups are aligned face-to-face in adjacent positions along the polymer backbone. This emission energy is slightly reduced, in comparison to that from photoluminescence, due to the shortened intermolecular distance in f-PVK conformation. This explains the red shift compared with former PVK photoluminescence emission.

Additionally, next to the main emission peak, two shoulders are perceived at longer wavelengths in the EL curve of the PVK LED (black curve in Figure 14).

In order to clearly obtain the position of the peaks contributing to each EL curve, Gaussian deconvolution was performed for each spectrum (see Figure 15). Three differentiated peaks were allowed to describe each EL curve. In Table 3, the central wavelengths of the peaks obtained from the Gaussian deconvolutions have been collected.

The higher shoulder registered for the reference PVK device comes from the phosphorescence emission of the polymer [40]. For EL processes the proportion of triplet states is increased compared to PL processes, this allows the observation of phosphorescent emissions at room temperature. For the device shown in Figure 15A this emission was located at 477 nm according to our Gaussian simulation.



**Figure 15.** Gaussian deconvolution of electroluminescence spectra of PVK and hybrid LEDs. (A) Pristine PVK, (B) PVK:CdS(eva) [1:0.5], (C) PVK:CdS(eva) [1:1] and (D) PVK:CdS(eva) [1:2].

**Table 3.** Positions of the maximum of each emission peak for PVK–LED reference and the hybrid-LEDs doped with CdS nanoparticles. The wavelengths are obtained from the Gaussian deconvolution of electroluminescence spectra.

Hybrid-LEDs	Gaussian Emission Peaks		
PVK	412 nm	477 nm	606 nm
PVK:CdS(eva) [1:0.5]	418 nm	524 nm	596 nm
PVK:CdS(eva) [1:1]	431 nm	530 nm	605 nm
PVK:CdS(eva) [1:2]	441 nm	552 nm	636 nm

Finally, the lower shoulder observed in PVK EL spectrum is attributed to the electromer of PVK [40]. This emission is only visible in EL, not in PL, because photoexcitation does not normally generate the free charge carriers needed to form this complex.

Regarding the electroluminescence from the hybrid LEDs with CdS evaporated NCs, we also observed three contributions, which we have correlated by means of the Gaussian deconvolution (see Figure 15B–D).

The peak located at shorter wavelengths is coming from the PVK matrix emission. Its contribution to the whole electroluminescence goes down when the ratio of CdS NCs is increased. There are two main reasons for this expected behaviour: one just related to the lower amount of polymer present in the emissive layer when the mass of NCs increases, and the other is related to the quenching of PVK luminescence [41]. As can be observed in Figure 13 the energy difference between the conduction band of CdS NCs and the LUMO of PVK host is close to 2 eV hindering the flow of electrons towards the polymer. Thus the electroluminescence quenching might also be ascribed to the electron-trap role of the CdS NCs.

The highest peak and the shoulder observed at longer wavelengths in hybrid EL spectra are due to CdS NCs emission as can be guessed looking at Figure 14, where the increase of these contributions is noticeable along with the ratio of CdS NCs embedded in the devices.

As we have previously observed in TEM evaluation, after evaporation, some CdS NCs have grown up and changed their crystalline structure evolving from cubic to hexagonal structure. Through Gaussian deconvolution we are able to link the stronger emission from bigger CdS NCs with the longer wavelength shoulder (close to 600 nm) of EL spectra, and the weaker contribution of cubic CdS NCs, adding to raise the EL emission to its maximum intensity at wavelengths around 550 nm for the hybrid LEDs.

Thus the second peak obtained from the Gaussian deconvolution for the hybrid LEDs, is attributed to the CdS NCs that have suffered a minimum alteration after the drying process. It corresponds to the smaller CdS nanocrystals that hold on the cubic structure. This emission is assumed in the range between 524 and 552 nm (Table 3) for the LEDs shown in Figures 14 and 15. There is some red-shift compared to the photoluminescence emission of the CdS NCs synthesized in DMSO (Figures 1 and 2) but this is expected for electroluminescence, which is produced by different mechanisms than photo induced luminescence [42].

Finally, we assign the Gaussian curve responsible of the shoulder observed at longer wavelengths in the EL spectra of hybrid LEDs to emission from the larger size evaporated CdS NCs with hexagonal crystalline structure. This is the main contribution to the electroluminescence of these devices. The electroluminescence of these larger NCs is also slightly red-shifted if we contrast with the photoluminescence emission registered around 590 nm in Figures 6 and 11. The wide Full Width at Half Maximum (FWHM) might be caused by the high size dispersion that we have demonstrated by TEM study.

In order to further demonstrate this hypothesis instead of the well-known identification of the middle peak (located around 540 nm) as the CdS NCs band-gap emission, and the longer wavelength band (located around 600 nm) as the emission related to traps located in the NC surface, we analysed the electroluminescence as a function of voltage (see Figure S1 in Supplementary Information). We have checked that both peaks related to NCs follow similar trends with increased voltage. Moreover, we do not observe saturation on the emission of the longer wavelength peak at higher voltages. On the contrary, it increases slightly its influence on the emission at higher applied voltages. Based on all these evidences, we corroborate the validity of our argument against the expected band-gap and related traps emission.

In addition, we studied the CIE 1931 chromaticity for the hybrid-LEDs fabricated (see Figure S2 in Supplementary Information). The color coordinates for PVK-LED were (0.24, 0.22). Increasing loading of CdS NCs modified the CIE coordinates of PVK LED towards near-white color CIE coordinates (0.33, 0.33) [21]. The chromatic coordinates were: (0.32, 0.34) for PVK:CdS [1:0.5]; (0.34, 0.38) for PVK:CdS [1:1] and (0.38, 0.39) for PVK:CdS [1:2]. Increments of CdS reduced the influence of PVK, as a result, the CIE coordinates were shifted by the presence of CdS NCs towards the coordinates of CdS NCs light emission (0.43, 0.45).

#### 4. Conclusions

We have synthesized colloidal CdS nanoparticles (CdS(col)) by decomposition of thiolates in order to be introduced in the PVK active layer of OLED structures. The devices manufactured with the active layer formed by PVK and CdS (col) mixture showed poor results which are related to the immiscibility of the nanoparticles solvent (DMSO) and the polymer solvent (toluene). To overcome the shortcomings of the use of two immiscible solvents a thermal treatment was applied to the colloidal nanoparticles CdS(col), previously to their mixing with PVK, where the DMSO solvent is evaporated.

Some dried CdS NCs (CdS(eva)) showed size increases and a structural change was observed via TEM—some of them evolving from cubic to hexagonal crystalline structure, confirming a behavior previously reported for similar CdS NCs.

We fabricated hybrid LEDs with the active layer formed by PVK and CdS(eva) nanoparticles. As demonstrated in this paper, the inclusion of DMSO-free CdS NCs in the active layer improves the device's electrical properties. Particularly, it improves the J–V curves and reduces internal resistance and threshold voltage. In addition, an expanded electroluminescence emission spanning from approximately 400 to 800 nm is obtained in these hybrid devices. Light emission related to CdS nanocrystals showed two separated sources. Gaussian deconvolution analysis along with TEM and optical characterization allow us to attribute each contribution to one of the two types of CdS nanocrystals: cubic zinc-blende and hexagonal wurzite structure, respectively.

As far as we know, this is the first time that electroluminescence coming from cubic as well as hexagonal CdS nanocrystals has been noticed and identified in a single emissive layer LED.

The activation of the electroluminescence from the DMSO-free CdS NCs opens the possibility to fabricate optimized white LEDs with nearly uniform emission intensity in the whole visible range of wavelengths. In tailoring the thickness of the active layer, PVK:CdS NCs ratio, and improving the multilayer structure by means of band-gap engineering, current efficiency values should be readily increased.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <http://www.mdpi.com/2079-4991/9/9/1212/s1>, Figure S1: Electroluminescent behavior of the hybrid LED with PVK:CdS NCs [1:0.5] as a function of voltage. Voltage increasing from 12 to 17 V, Figure S2: CIE coordinates of the hybrid LEDs with increasing CdS content: PVK (circle), PVK:CdS [1:0.5] (diamond), PVK:CdS [1:1] (triangle) and PVK:CdS [1:2] (square).

**Author Contributions:** F.R.-M. and S.F.d.Á. designed the experiments; F.R.-M. performed the experiments; F.R.-M., J.C.F., J.L.A. and S.F.d.Á. analysed the data; F.R.-M. wrote the original paper draft; S.F.A. supervised and performed critical revisions of the paper; J.C.F. and J.L.A. revised the manuscript.

**Funding:** This research was supported financially by the Conselleria d'Educació, Investigació, Cultura i Esport from Generalitat Valenciana under the projects GV/2017/012 and AICO/2017/148.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Kiyohara, S.; Fujiwara, M.; Matsubayashi, F.; Mori, K. Organic Light-Emitting Microdevices Fabricated by Nanoimprinting Technology Using Diamond Molds. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3686–3690. [[CrossRef](#)]
2. Zhu, X.; Lee, D.-H.; Chae, H.; Cho, S.M. Abrupt change of luminescence spectrum in single-layer phosphorescent polymer light emitting diode. *J. Lumin.* **2012**, *132*, 12–15. [[CrossRef](#)]
3. Pu, Y.-R.; Chen, Y. Solution-processable bipolar hosts based on triphenylamine and oxadiazole derivatives: Synthesis and application in phosphorescent light-emitting diodes. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 127–135. [[CrossRef](#)]
4. Türker, L.; Tapan, A.; Gümüş, S. Electroluminescent properties of certain polyaromatic compounds: Part 1-characteristics of OLED devices based on fluorescent polyaromatic dopants. *Polycycl. Aromat. Compd.* **2009**, *29*, 123–138. [[CrossRef](#)]
5. Ramar, A.; Saraswathi, R. Synthesis and characterization of a charm-bracelet-type poly(*N*-vinylcarbazole)-C<sub>60</sub> double-cable polymer. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 3740–3749. [[CrossRef](#)]
6. Aleshin, A.N.; Sokolovskaya, A.D.; Shcherbakov, I.P.; Brunkov, P.N.; Ulin, V.P. Organic Light-Emitting Diodes Based on Polyvinylcarbazole Films Doped with Polymer Nanoparticles. *Phys. Solid State* **2013**, *55*, 675–680. [[CrossRef](#)]
7. Liu, Y.-F.; An, M.-H.; Bi, Y.-G.; Yin, D.; Feng, J.; Sun, H.-B. Flexible Efficient Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices on a Silk Substrate. *IEEE Photonics J.* **2017**, *9*, 1–6. [[CrossRef](#)]
8. Dollinger, F.; Nehm, F.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K. Laminated aluminum thin-films as low-cost opaque moisture ultra-barriers for flexible organic electronic devices. *Org. Electron.* **2017**, *46*, 242–246. [[CrossRef](#)]
9. Alamán, J.; Alicante, R.; Peña, J.I.; Sánchez-Somolinos, C. Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications. *Materials* **2016**, *9*, 910. [[CrossRef](#)]
10. Choi, M.K.; Yang, J.; Kim, D.C.; Dai, Z.; Kim, J.; Seung, H.; Kale, V.S.; Sung, S.J.; Park, C.R.; Lu, N.; et al. Extremely Vivid, Highly Transparent, and Ultrathin Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703279. [[CrossRef](#)]

11. Lee, J.H.; Lee, Y.H.; Choo, D.C.; Kim, T.W. Color switching behaviors of organic bistable light-emitting devices fabricated utilizing an aluminum-nanoparticle-embedded tris(8-hydroxyquinoline)aluminum layer and double emitting layers. *Org. Electron.* **2017**, *50*, 94–99. [[CrossRef](#)]
12. Molaei, M.; Marandi, M.; Saievar-Iranizad, E.; Taghavinia, N.; Liu, B.; Sun, H.D.; Sun, X.W. Near-white emitting QD-LED based on hydrophilic CdS nanocrystals. *J. Lumin.* **2012**, *132*, 467–473. [[CrossRef](#)]
13. He, R.; Qian, X.-F.; Yin, J.; Bian, L.-J.; Xi, H.-A.; Zhu, Z.-K. In situ synthesis of CdS/PVK nanocomposites and their optical properties. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1351–1354. [[CrossRef](#)]
14. Masala, S.; Bizzarro, V.; Re, M.; Nenna, G.; Villani, F.; Minarini, C.; Di Luccio, T. Photoluminescence quenching and conductivity enhancement of PVK induced by CdS quantum dots. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **2012**, *44*, 1272–1277. [[CrossRef](#)]
15. Xu, Y.; Yu, H.; Wang, C.; Cao, J.; Chen, Y.; Ma, Z.; You, Y.; Wan, J.; Fang, X.; Chen, X. Multilayer Graphene with Chemical Modification as Transparent Conducting Electrodes in Organic Light-Emitting Diode. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 254. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Coenen, M.J.J.; Slaats, T.M.W.L.; Eggenhuisen, T.M.; Croen, P. Inkjet printing the three organic functional layers of two-colored organic light emitting diodes. *Thin Solid Films* **2015**, *583*, 194–200. [[CrossRef](#)]
17. Alonso, J.L.; Ferrer, J.C.; Fernández de Ávila, S. Influence of the excitation voltage on the electroluminescence of PVK-based Polymer Light Emitting Diodes with different electrochemically-deposited PANI buffer layer. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2008**, *10*, 3150–3157.
18. Yun, D.; Feng, W.; Wu, H.; Yoshino, K. Efficient conjugated polymer-ZnSe and -PbSe nanocrystals hybrid photovoltaic cells through fill solar spectrum utilization. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1208–1213. [[CrossRef](#)]
19. Zhao, N.; Osedach, T.P.; Chang, L.Y.; Geyer, S.M.; Wanger, D.; Binda, M.T.; Arango, A.C.; Bawendi, M.G.; Bulovic, V. Colloidal PbS quantum dot solar cells with high fill factor. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3743–3752. [[CrossRef](#)]
20. Han, Z.; Zhang, J.; Yang, X.; Cao, W. Synthesis and application in solar cell of poly(3-octylthiophene)/cadmium sulphide nanocomposite. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 483–490. [[CrossRef](#)]
21. Imran, M.; Ikram, M.; Shahzadi, A.; Dilpazir, S.; Khan, H.; Shahzadi, I.; Amber Yousaf, S.; Ali, S.; Geng, J.; Huang, Y. High-performance solution-based CdS-conjugated hybrid polymer solar cells. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 18051–18058. [[CrossRef](#)]
22. Kang, B.H.; You, T.Y.; Yeom, S.H.; Kim, K.J.; Kim, S.H.; Lee, S.W.; Yuan, H.; Kwon, D.H.; Kand, S.W. Highly efficient white light-emitting diodes based on quantum dots and polymer interface. *IEEE Photonics Technol. Lett.* **2012**, *24*, 1594–1596. [[CrossRef](#)]
23. Rao, M.V.M.; Su, Y.K.; Huang, T.S.; Tu, M.L.; Wu, S.S.; Huang, C.Y. Enhanced performance of polymer light emitting devices using zinc oxide nanoparticle with poly(vinylcarbazole). *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, H832–H836.
24. Molaei, M.; Saievar-Iranizad, E.; Marandi, M.; Taghavinia, N.; Amrollahi, R. Synthesis of CdS nanocrystals by a microwave activated method and investigation of the photoluminescence and electroluminescence properties. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 9796–9801. [[CrossRef](#)]
25. Tang, A.W.; Teng, F.; Hou, Y.B.; Wang, Y.S.; Tau, F.R.; Qu, S.C.; Wang, Z.G. Optical properties and electrical bistability of CdS nanoparticles synthesized in dodecanethiol. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *96*, 163112. [[CrossRef](#)]
26. Xuan, Y.; Zhao, N.N.; Pau, D.C.; Ji, X.L.; Wang, Z.Y.; Ma, D.G. Near infrared light-emitting diodes based on composites of near infrared dye, CdSe/CdS quantum dots and polymer. *Semicond. Sci. Technol.* **2007**, *22*, 1021–1024. [[CrossRef](#)]
27. Ferrer, J.C.; Salinas-Castillo, A.; Alonso, J.L.; Fernández de Ávila, S.; Mallavia, R. Direct synthesis of PbS nanocrystals capped with 4-fluorothiophenol in semiconducting polymer. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *122*, 459–462. [[CrossRef](#)]
28. Fernández de Ávila, S.; Ferrer, J.C.; Alonso, J.L.; Mallavia, R.; Rakka, B. Facile Preparation of Optically Tailored Hybrid Nanocomposite. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 671670. [[CrossRef](#)]
29. Bel Haj Mohamed, N.; Haouari, M.; Ebdelli, R.; Zaaboub, Z.; Habchi, M.M.; Hassen, F.; Maaref, H.; Ben Ouada, H. Role of surface modification of CdS nanoparticles on the performance of hybrid photovoltaic devices based on p-phenylenevinylene derivate. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **2015**, *69*, 145–152. [[CrossRef](#)]
30. Dey, P.C.; Das, R. Photoluminescence quenching in ligand free CdS nanocrystals due to silver doping along with two high energy surface states emission. *J. Lumines.* **2017**, *183*, 368–376. [[CrossRef](#)]

31. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555–2560. [[CrossRef](#)]
32. Bulović, V.; Shoustikov, A.; Baldo, M.A.; Bose, E.; Kozlov, V.G.; Thompson, M.E.; Forrest, S.R. Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 455–460. [[CrossRef](#)]
33. Youssef, H.A.; Ali, Z.I.; Afify, T.A.; Bekhit, M. Preparation of Cadmium Sulfide/Polystyrene Nanocomposites Films Using Gamma Irradiation. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28*, 1187–1194. [[CrossRef](#)]
34. Kim, J.I.; Kim, J.; Lee, J.; Jung, D.-R.; Kim, H.; Choi, H.; Lee, S.; Byun, S.; Kang, S.; Park, B. Photoluminescence enhancement in CdS quantum dots by thermal annealing. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 482. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Banerjee, R.; Jayakrishnan, R.; Ayyub, P. Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, 10647. [[CrossRef](#)]
36. Arora, V.; Soni, U.; Mittal, M.; Yadav, S.; Sapra, S. Synthesis of trap emission free cadmium sulfide quantum dots: Role of phosphonic acids and halide ions. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *491*, 329–335. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Wang, S.; Yang, S.; Yang, C.; Li, Z.; Wang, W.; Ge, W. Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) Photoconductivity Enhancement Induced by Doping with CdS Nanocrystals through Chemical Hybridization. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 11853. [[CrossRef](#)]
38. Khetubol, A.; Van Snick, S.; Hassinen, A.; Fron, E.; Fridaus, Y.; Pandey, L.; David, C.C.; Duerinckx, K.; Dehaen, W.; Hens, Z.; et al. Ligand exchange leads to efficient triplet energy transfer to CdSe/ZnS Q-dots in a poly(*N*-vinylcarbazole) matrix nanocomposite. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 083507. [[CrossRef](#)]
39. Fan, X.; Zhang, M.; Wang, X.; Yang, F.; Meng, X. Recent progress in organic-inorganic hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 8694–8709. [[CrossRef](#)]
40. Ye, T.; Chen, J.; Ma, D. Electroluminescence of poly(*N*-vinylcarbazole) films: Fluorescence, phosphorescence and electromers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15410–15413. [[CrossRef](#)]
41. Mizoguchi, S.; Santos, G.; Andrade, A.M.; Fonseca, F.J.; Pereda, L.; Murakami Iha, N.Y. Luminous efficiency enhancement of PVK based OLEDs with *fac*-[ClRe(CO)<sub>3</sub>(Bpy)]. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1972–1975. [[CrossRef](#)]
42. Chen, W.; Grouquist, D.; Roak, J. Voltage Tunable Electroluminescence of CdTe Nanoparticle Light-Emitting Diodes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 47–53. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Article

# A Low-Cost IEEE 802.15.7 Communication System Based on Organic Photodetection for Device-to-Device Connections

Pablo Corral \* , Fernando Rodríguez-Mas, José Luis Alonso, Juan Carlos Ferrer and Susana Fernández de Ávila

Communications Engineering Department, Universidad Miguel Hernández, Av. Universidad, s/n, Ed. Innova, 03202 Elche, Spain; fernando.rodriguezmas@umh.es (F.R.-M.); j.l.alonso@umh.es (J.L.A.); jc.ferrer@umh.es (J.C.F.); s.fdezavila@umh.es (S.F.d.Á.)

\* Correspondence: pcorral@umh.es

Received: 15 November 2019; Accepted: 24 January 2020; Published: 28 January 2020



**Abstract:** In this article, we compare two different kinds of commercial light-emitting diodes (LEDs) in transmission and organic photodetectors based on poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and a phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) blend used as active layer in reception. Photovoltaic cells based on massive heterojunctions of semiconductor polymers have focused the attention of researchers due to their several potential advantages over their inorganic counterparts, such as their simplicity, low cost, and ability to process large area devices, even on flexible substrates. Furthermore, in logistics, storage management systems require the implementation of technological solutions that allow the control of merchandise in real time by means of light-emitting diode signals that send information about the product. However, the slow response time of these organic photodetectors should not be critical for this application, where the light intensity changes are very slow, which limits the speed of data transmission compared to inorganic based systems that use wireless optical communications. Finally, we show a low-cost visible light communication system based on organic photodetectors with a frame based on on-off keying with Manchester encoding to support device-to-device connections.

**Keywords:** visible light communications; organic photodetector; P3HT:PCBM; IEEE 802.15.7

## 1. Introduction

In visible light communications (VLC), data are transmitted by intensity modulating optical sources, such as light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes (LDs), which occurs faster than the persistence of the human eye [1]. In the IEEE 802.15.7 optical wireless communication (OWC) standard, variable pulse position modulation (VPPM) and on-off keying (OOK) for optical wireless personal area networks (OWPANs) were released for dimming control, and those modulation schemes were defined for a single light source in different physical layers [2]. This standard includes more optical wireless communication technologies and describes the use of OWC for optical wireless personal area networks (OWPANs). Besides, it covers topics such as network topologies, addressing, collision avoidance, acknowledgment, performance quality indication, dimming support, visibility support, coloured status indication, and colour stabilization. In this research, OOK is used with Manchester code for stable dimming support and the avoidance of flickering.

Concerning electronic devices based on organic materials, those related to semiconducting polymers have attracted great interest in the research community over the last two decades, as they appear to be best candidates to replace their inorganic counterparts. This is not only due to fabrication cost reduction, since these polymers can be deposited from solution using easy and low-cost techniques

like spin coating, doctor blade, etc., but also for the possibility to easily be set down over large areas, even over flexible substrates.

As a matter of fact, one of the most common kinds of materials used for constructing polymer-based electronic devices are those based on polythiophene derivatives. Among these polythiophenes, poly(3-hexylthiophene)—P3HT stands out due to its excellent electrical properties when embedded in an electronic device. These properties include the high mobility of holes, ranging from  $1.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  to  $3.30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , depending on the molecular weight [3], and the low width of the band gap (1.9 eV) [4]. P3HT has emerged as a good candidate for developing organic photovoltaic cells [5] and organic field effect transistors [6].

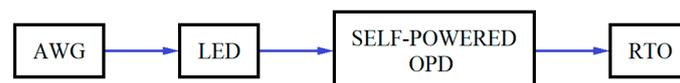
Nonetheless, when used in these kinds of devices, P3HT is not used alone, instead, it is usually reported in the specific literature in combination with other compounds, such as phenyl- $\text{C}_{61}$ -butyric acid methyl ester (PCBM) [7], organic dyes [8],  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [9], or carbon nanotubes [10].

So, in this paper, we show a low-cost system based on organic photodetectors using ATmega328 (Elche, Spain), an Atmel 8-bit AVR RISC-based microcontroller, and a frame based on OOK with Manchester coding type 1 to support an OWPAN. Organic photodetectors (OPDs) have been tested for VLC with positive results [11–15]. Our organic photodetector is able to transmit text via VLC.

## 2. Materials and Methods

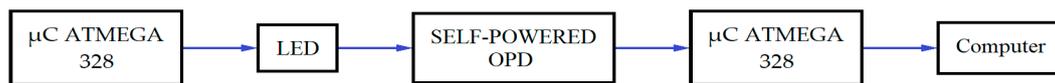
### 2.1. Description of the System

Figure 1 shows the configuration of the experimental setup in order to detect the maximum supported frequency of the VLC system. In this demonstration, the transmitter is a single high luminosity white-light phosphor-based LED chip, with a correlated colour temperature (CCT) of 5500 K. An arbitrary waveform generator (AWG, Tektronix<sup>®</sup> AFG320) was used to generate the Manchester coding signals that were applied to the LED. The analogical bandwidth and the sample rate of the AWG were 16 MHz and 16 MSample/s, respectively. The generated VLC signal will travel a fixed transmission distance and then be detected by the self-powered OPD. Then, the self-powered OPD was connected to a real-time oscilloscope (RTO, Tektronix<sup>®</sup> TDS3012) for signal detection. The analogical bandwidth and the sampling rate of the RTO were 100 MHz and 1.25 GSample/s respectively.



**Figure 1.** Block diagram of the experimental setup, using an arbitrary waveform generator, a high luminosity light-emitting diode, a self-powered OPD, and a RTO. AWG: Arbitrary waveform generator; RTO: Real-time oscilloscope. LED: Light-emitting diode, OPD: Organic photodetector.

Figure 2 shows the experimental setup of the self-powered OPD-based VLC system used to detect the maximum supported distance of the system. In this experiment, the transmitter was a single high luminosity white-light phosphor-based LED chip, with a correlated colour temperature (CCT) of 5500 K. An ATmega 328 microcontroller was used to generate the Manchester code signals, which were applied to the LED at 1 KHz. The generated VLC signal will travel different transmission distances and then be detected by the self-powered OPD. Then, the self-powered OPD was connected to the ATmega 328 microcontroller for signal detection. All the results were shown on the computer used in the experiment. The clock and sampling rates of the ATmega 328 microcontroller were 16 MHz and 10 k Sample/s, respectively. The difference between the clock frequency and the working frequency is due to the use of certain instructions that have a limitation in their reading cycle, as well as the size of the source code used, and the utilization of some libraries and functions.

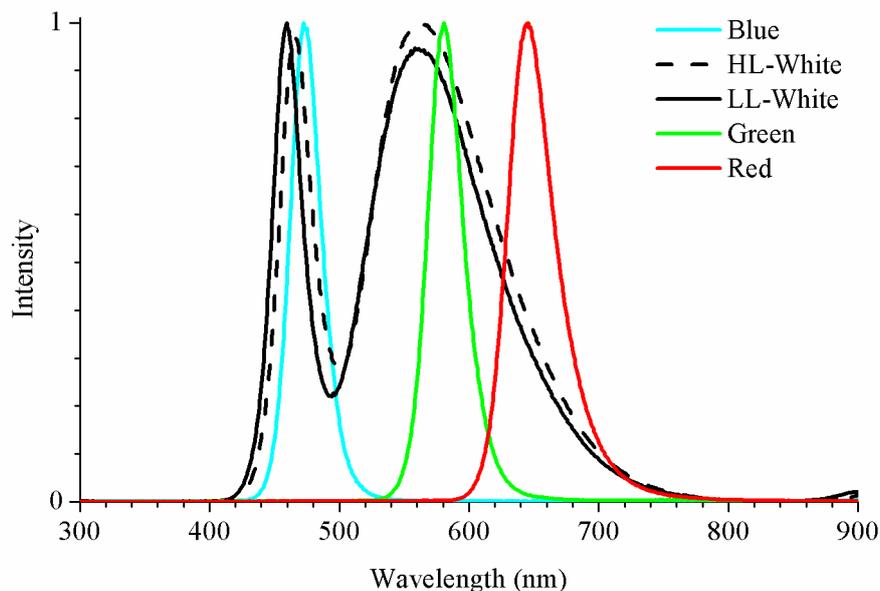


**Figure 2.** Block diagram of the experimental setup, using a low-cost microcontroller, a high luminosity LED, and the self-powered OPD.

ATmega328 is commonly used in systems where a simple, low-power, low-cost micro-controller is needed.

Commercial LEDs were used as light signal emitters. To cover the spectrum, LEDs with different wavelengths have been studied. All commercial LEDs were purchased from Electan and their characterizations were performed with a Triax 190 monochromator and a multichannel thermoelectrically cooled CCD Symphony detector by Horiba Jobin Yvon.

Figure 3 shows the intensity spectra of the LEDs used in our study. It is noteworthy that two types of white LEDs were employed, high- and low-luminosity white LEDs (HL-white and LL-white). In reviewing the spectra, the wavelengths of the maximum emission peaks of LL-White and HL-White presented very close values, namely, 459 and 465 nm for the narrow peak and 559 and 562 nm for the broad peak (Table 1). Besides, the difference between the full width at half maximum (FWHM) of both spectra was negligible, which was 2 and 4 nm, respectively. Therefore, these may be sufficient reasons to affirm that the white LEDs have the same spectral distribution, although their intensities were different, where the HL-White intensity is double that of LL-White. In order to measure the irradiance, a BPW34 photodetector was used as a reference.



**Figure 3.** Relative spectral power distribution of the LED used in the experiment.

**Table 1.** Comparison between the different LEDs. Wavelength of the maximum emission peak and full width at half maximum (FWHM). LL: Low luminosity. HL: High luminosity.

LED	Blue	LL-White	HL-White	Green	Red
Emission Peak	472 nm	459 nm 559 nm	465 nm 562 nm	581 nm	646 nm
FWHM	28 nm	25 nm 116 nm	27 nm 120 nm	32 nm	43 nm
Irradiance with respect to BPW34	2.053 W/m <sup>2</sup>	2.053 W/m <sup>2</sup>	2.258 W/m <sup>2</sup>	2.053 W/m <sup>2</sup>	2.053 W/m <sup>2</sup>

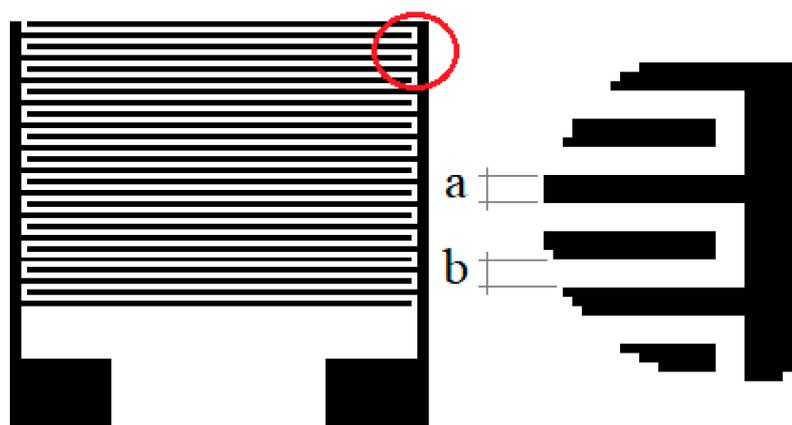
## 2.2. Materials

For the OPD manufacturing process, PEDOT:PSS (poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate)), P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyil)), MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]), PCBM ([6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester), 1-2-4-trichlorobenzene, acetone, chlorobenzene, and isopropyl alcohol were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

## 2.3. Polymer Devices Fabrication Method

Ferrer et al. explained that organic photodetectors based on P3HT had a positive photocurrent response when the devices were illuminated by an intermittent light source [16]. This electrical characteristic makes them a good candidate for our research. Therefore, in our study, OPDs based on P3HT were used as receptors.

These devices are interdigitated electrodes. They are composed of a silicon substrate with a layer of silicon oxide with a 1.5- $\mu\text{m}$  thickness. On the substrate, a 100 nm gold layer was deposited by evaporation, with a determined layout. In a single substrate, four different layouts were manufactured. Each layout depends on the thickness and separation of the gold fingers (Table 2). Due to this geometric variation, we could observe the influence of finger width on the electrical properties of the polymer layer, shown in Figure 4.



**Figure 4.** Schematics of the interdigital electrodes, where a is the finger width and b is the finger.

**Table 2.** Fingers width (a) and separation (b) of the photodetectors.

Photodetectors	Fingers Width (a) $\mu\text{m}$	Fingers Separation (b) $\mu\text{m}$
50–50	50 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$
5–20	5 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$
10–40	10 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$
25–25	25 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$

As Ferrer et al. indicated, in our study, the active layer was composed of P3HT. This layer was casted on the interdigitated electrodes using a spin coating technique. P3HT was dissolved in chlorobenzene with a 10 mg/mL of concentration. It was spin coated at 3000 rpm. Later, it was dried for 60 mins at 80  $^{\circ}\text{C}$  to evaporate the solvent residues.

## 2.4. Organic Photodetectors Devices Fabrication

As we have commented previously, organic photodetectors have been employed as receivers. The technique used the OPD manufacturing was the use of thin film deposition by spin-coating. The organic device structures were in the form of ITO/PEDOT:PSS/active layer/Al.

The substrate was commercial glass with a thin layer of indium tin oxide (ITO). They were cleaned by ultrasonic chemical baths. Sequentially, they were submerged in 1-2-4-trichlorobenzene, acetone, and isopropyl alcohol, for 20 mins in each, then dried with N<sub>2</sub>.

The PEDOT:PSS was spin-coated at 6000 rpm onto a glass-ITO substrate. In all organic receptors, PEDOT:PSS was employed as the hole transporting layer. Then, the PEDOT:PSS was dried at 120 °C for one hour. P3HT and a P3HT:PCBM blend (1:1 mass ratio) were used as the active layer. They were dissolved in chlorobenzene at 10 mg/mL. The active layers were spin-coated at 500 rpm and dried at 80 °C for one hour.

Finally, metallization was performed employing aluminium. It was evaporated in a high vacuum chamber until the layer reached 200 nm. After the metallization, an annealing ramp process was started. The devices were heated up to 120 °C. When the temperature was reached, it was saved for two mins. Subsequently, the devices were allowed to cool to room temperature.

## 2.5. Characterization

For organic photodetector device characterization, a Keithley 2400 Sourcemeter was employed. Besides, a xenon arc lamp and a AM1.5G filter were used to simulate the light conditions. The OPDs were electronically characterized both under 1 sun light conditions (100 mW/cm<sup>2</sup>, AM1.5G, 25 °C) and darkness.

The characteristic parameters of solar cells are the short circuit current ( $I_{SC}$ ) and the open circuit voltage ( $V_{OC}$ ). In addition, the fill factor and the power conversion efficiency (from now on, efficiency) can be calculated, by the following expressions.

$$FF = V_{MPP}I_{MPP}/V_{OC}I_{SC} \quad (1)$$

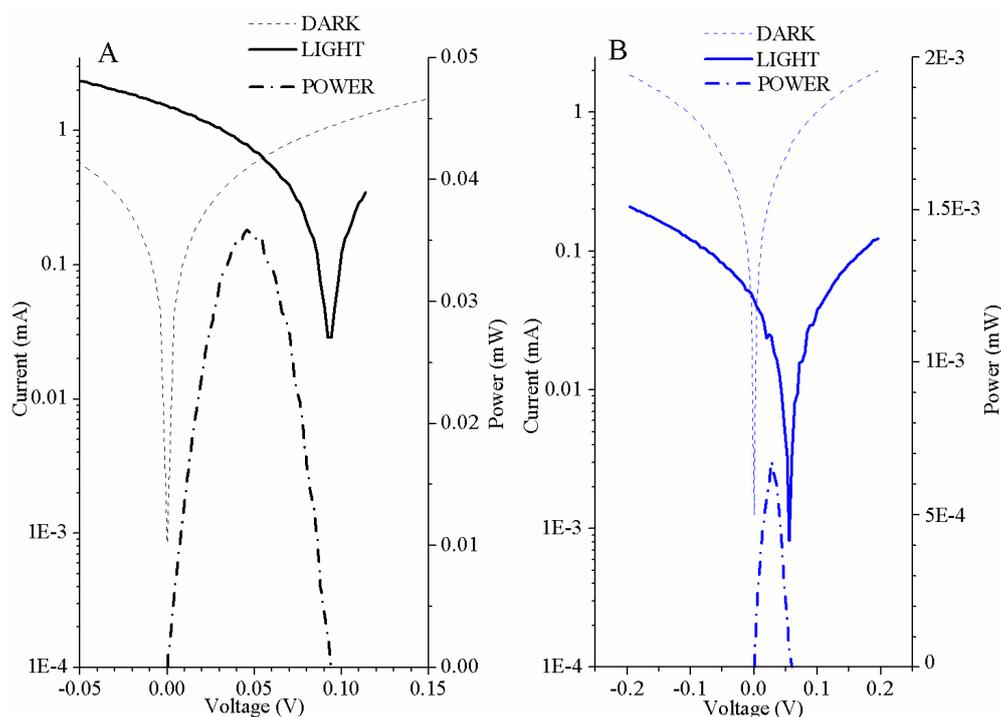
$$\eta = P_{out}/P_{in} \quad (2)$$

where  $V_{MPP}$  and  $I_{MPP}$  are the voltage and current of the maximum power point. The efficiency is the relation between the maximum power generated by the solar cell and the incident power radiation. In our study, the power radiation was 0.4 W, due to the collection surface (4 cm<sup>2</sup>) and the light conditions. The data collection in the measurements (Figure 5) showed that the OPD based on the polymer blend present improvements in all electrical parameters. Although, the fill factor is slightly higher in the OPD based on pristine P3HT. In these kinds of devices, it is not common to use a P3HT polymer as an active layer, because the electrical characteristics have very low values, as Table 3 indicates.

Another crucial characteristic parameter of a photodetector is the external quantum efficiency (EQE), defined as the number of generated electrons per number of incident photons, without taking into account reflection losses. Sometimes, it could also be read as incident photons to current efficiency (IPCE). Under monochromatic light illumination, this is defined by Equation (3):

$$EQE(\lambda) \equiv IPCE(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{\frac{hc}{e\lambda}} = \frac{hc}{e\lambda} \frac{I_{sc}(\lambda)}{P_0(\lambda)} \approx \left( \frac{1240 \cdot V \cdot nm}{\lambda [nm]} \right) \left( \frac{I_{sc}(\lambda) [mA]}{P_0(\lambda) [mW]} \right) \quad (3)$$

where  $I_{sc}$  is the short-circuit current,  $P_0$  the power of incident light,  $h$  is Planck's constant,  $c$  the velocity of light,  $\lambda$  is the light wavelength, and  $e$  is the electron charge. The unit inside the brackets in the last term of the Equation (3) represents just a calculation suggestion, and the use of any other units is welcome, provided the overall equation is dimensionless.



**Figure 5.** Electronic characterization of the organic photodetectors. Current versus voltage and power versus voltage curves in light conditions and in darkness for OPD based on poly(3-hexylthiophene): phenyl-C61-butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM) (a) and for the OPD based on P3HT (b).

**Table 3.** Summary of the electronic parameters of organic photodetectors.

	Short Circuit Current $I_{SC}$ (mA)	Open Circuit Voltage $V_{OC}$ (V)	Fill Factor FF (%)	Power Efficiency $\eta$ (%)
P3HT	0.04 mA	0.06 V	26.62%	$1.68 \cdot 10^{-4}\%$
P3HT:PCBM	1.52 mA	0.09 V	25.14%	0.01%

A high value of EQE does not guarantee good photovoltaic energy conversion, however, it is essential. The quantum conversion efficiency of solar cells is usually much lower than 100%, due to losses associated with the reflection of incident photons, their imperfect absorption by the photoactive material, and the recombination of the charge carriers before they reach the electrodes. Furthermore, there are electrical resistance losses in the device and in the external circuit.

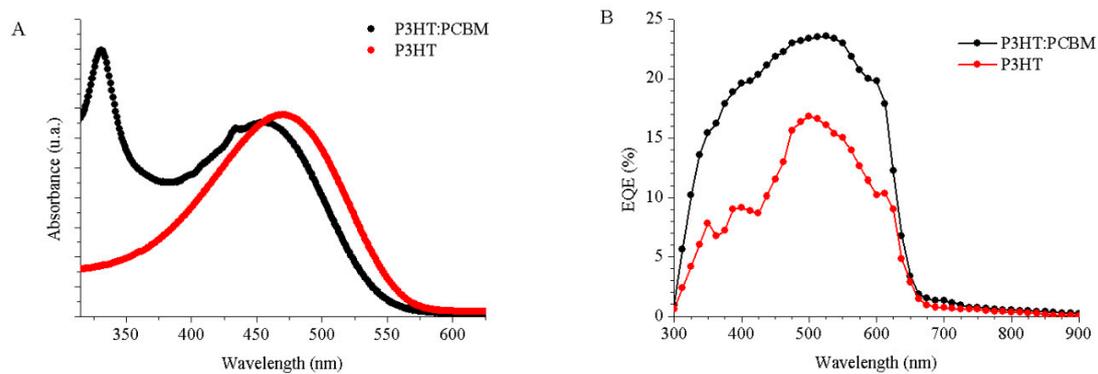
Concerning the EQE measurement of our device, it has been performed with the aid of a silicon calibrated photodiode, namely, model S2281 from Hamamatsu Photonics, for which its EQE is well known. In order to eliminate the influence of the incident light, both measures of the photocurrent of the Si-calibrated photodiode and our photodetector have been carried out for each wavelength and under the same light conditions. Dividing Equation (3), which was evaluated for our device by the same equation for the Si photodiode, allows the obtainment of the ratio of EQEs in terms of the ratio of photocurrents, as show in Equation (4):

$$EQE_{CELL}(\lambda) = \frac{I_{sc}^{(CELL)}(\lambda)}{I_{sc}^{(Si)}(\lambda)} EQE_{Si}(\lambda) \quad (4)$$

where the subscript and superscript CELL and Si stand for our detector and the Si-calibrated photodiode, respectively.

Figure 6 shows the optical absorption (Figure 6a) and the external quantum efficiency (Figure 6b) of the photodetectors used in our system. The optical absorption of the P3HT layer has a peak at 475 nm.

This peak is characteristic of the P3HT polymer [17]. The absorption spectrum of P3HT:PCBM shows the absorption of the P3HT polymer but with a slight redshift at ~450 nm. Furthermore, the contribution of the PCBM polymer in the blend is observed in the spectrum at ~325 nm. Regarding the external quantum efficiency of the devices, the photodetector based on P3HT:PCBM is higher than the EQE of the P3HT OPD. Both EQE curves have a good agreement with the absorption spectra, respectively.



**Figure 6.** Optical absorption spectra (a) and external quantum efficiencies (b) for the OPD based on P3HT:PCBM (black circle) and for the OPD based on P3HT (red circle).

In the response speed of the overall transmitter-receiver system, each element of the system has its own time response. Therefore, the total response,  $t_{Total}$ , of the communication system could be described in terms of the contribution of each part, as summarized in Equation (5). That is, the transmitter (LED) with a time constant  $t_{LED}$  and the receiver, which has the contribution of the organic photodetector,  $t_{OPD}$ , and the circuitry in charge of collecting the current, which, in our case, was carried out by means of a 1 k $\Omega$  resistor and an oscilloscope,  $t_{OSC}$ .

$$t_{Total}^2 = t_{LED}^2 + t_{OPD}^2 + t_{OSC}^2 \quad (5)$$

On the other hand, assuming that each element has a low-pass frequency response with a simple pole and by defining the rise time of a signal as the measure of the time response to a stepped or Heaviside function, in a such a way that the time for the output changes from 10% to 90% of the steady output level, a relationship between the rise time and the bandwidth of the signal can be easily derived, as shown in Equation (6):

$$t_{rise} = \frac{0.35}{f_{3dB}} \Leftrightarrow BW = \frac{0.35}{t_{rise}} \quad (6)$$

Coming back to the whole-time response of the communication system, our bottleneck comes from our OPD, because the oscilloscope used to characterize the signal has a 100 MHz bandwidth, and also the commercial LEDs used are wide enough in comparison to the organic photodetector bandwidth.

At this point, a characterization of the OPD rise time of the electrical signal to a stepped optical pulsed has been performed for each LED, as this rise time depends on the incident light wavelength and load resistance. The data are summarized in Table 4. As a RGB LED sample, the green-LED was used.

**Table 4.** Summarized OPD rise time and bandwidth for each LED.

LED	Rise Time (ms)	Bandwidth (kHz)
HL-White	0.080	4.375
Green	0.065	5.384

The time response of the OPD, in turn, is determined by the following factors, namely, the terminal capacitance and load resistance ( $t_1$ ), the diffusion time of carriers generated outside the depletion layer ( $t_2$ ), and the carrier transit time in the depletion layer ( $t_3$ ).

So, the organic photodetector time  $t_{OPD}$  could be described by Equation (7), which is totally analogous to Equation (5).

$$t_{OPD} = \sqrt{t_1^2 + t_2^2 + t_3^2} \quad (7)$$

Finally, the photo sensitivity of the OPD has been evaluated from its external quantum efficiency. The calculation of this datum is straightforward, with no more than clearing than the last term on the second half of Equation (3), leading to Equation (8):

$$S_{OPD} \equiv \frac{I_{SC}(\lambda)[A]}{P_0(\lambda)[W]} = \frac{\lambda[nm]}{1240 \cdot V \cdot nm} EQE(\lambda) \quad (8)$$

With the OPD photosensitivity, Figure 7, we can calculate the current produced by each LED used in the photodetector. For a blue LED, this was 0.087 A/W, for a green LED, this was 0.095 A/W, for red LED, this was 0.023 A/W, and for a HL-White LED, this resulted in 0.084 A/W and 0.099 A/W for each emission peak, and for a LL-White LED, this resulted in 0.082 A/W and 0.100 A/W for each peak.

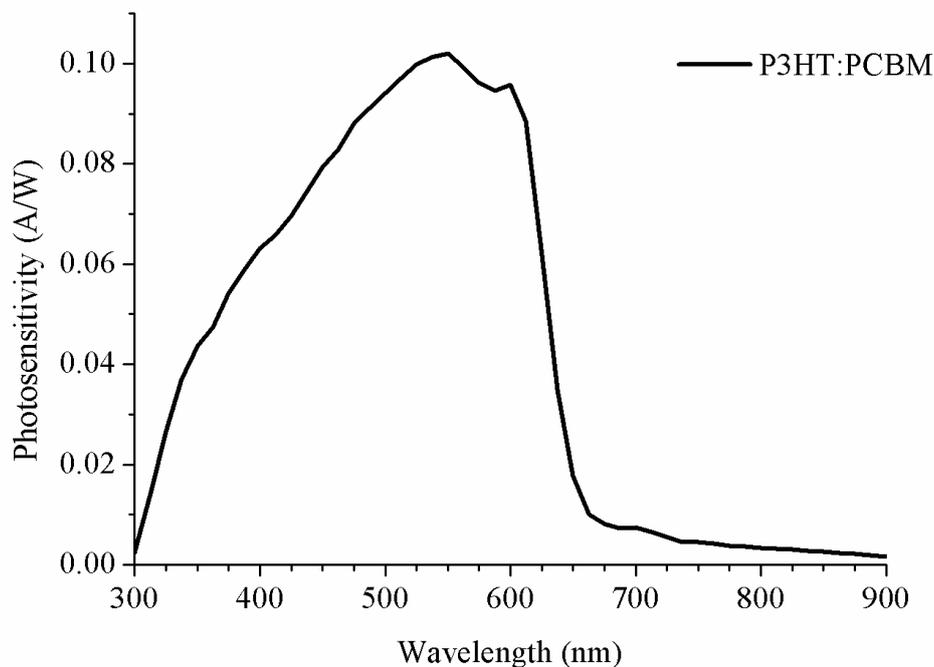
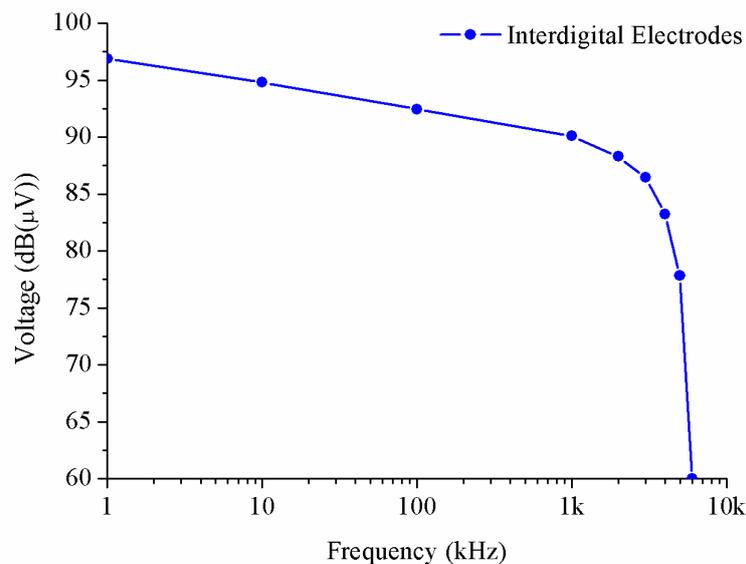


Figure 7. Results of photosensitivity for the OPD based on P3HT:PCBM.

The data collection of our system was carried out using an arbitrary waveform generator (AWG, Tektronix® AFG320) with a real-time oscilloscope (RTO, Tektronix® TDS3012).

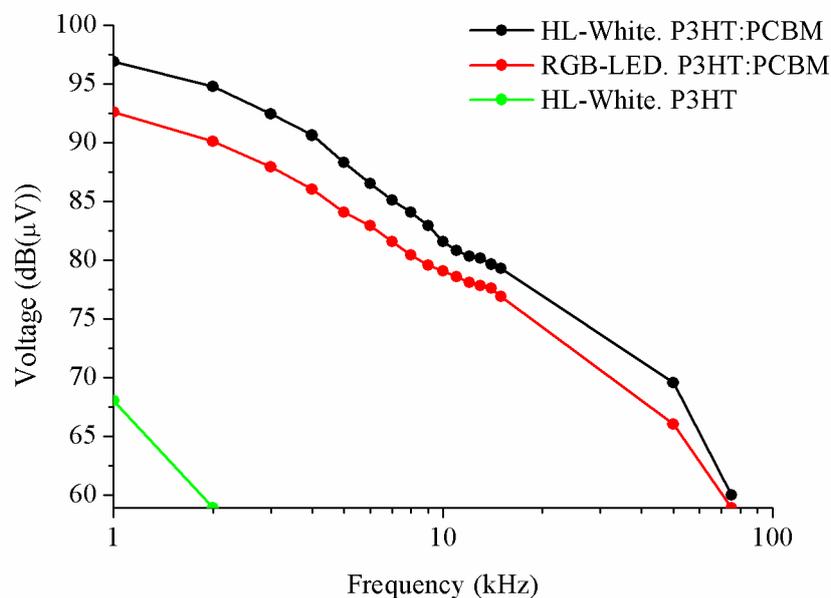
### 3. Results

In order to explore the bandwidth limitations of the system, we have used a periodic sinusoidal signal and we have increased the frequency and recording the variation of the amplitude until obtaining a fall of 3 dB with respect to the maximum. We have measured this curve with an input resistance of 1 MΩ. The obtained results in Figure 8 show the maximum supported frequency of the system using interdigital electrodes and they were better than we had expected. During the experiment, the single substrate was electromagnetically isolated, but the results are so disruptive that it is not possible to compare one with another. For this reason, the rest of the tests were done using different polymer layers.



**Figure 8.** Results of maximum supported frequency of the system using interdigital electrodes.

The results of Figure 9 show the maximum supported frequency of the system using P3HT-PCBM and P3HT using different LEDs. In the case of red, green, and blue LEDs, we only show one curve in order to represent the results because the results of three ones are equal. The different bandwidths of the devices may be due to the polymer blend, which has a higher absorption and a higher EQE. In addition, the P3HT:PCBM blend has a greater charge mobility than the P3HT polymer, [18], improving its bandwidth [19].

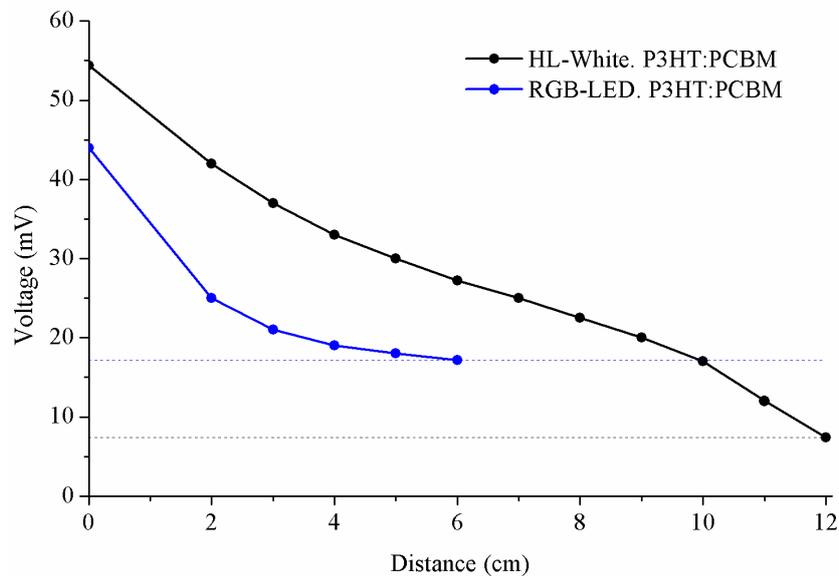


**Figure 9.** Results of maximum supported frequency of the system using P3HT:PCBM and P3HT.

The tests were done with the same block diagram and the results are shown in Figure 1, using the AWG with an input voltage of 4 V in transmission. In these cases, the minimum level detected in reception using the RTO was 1 mV.

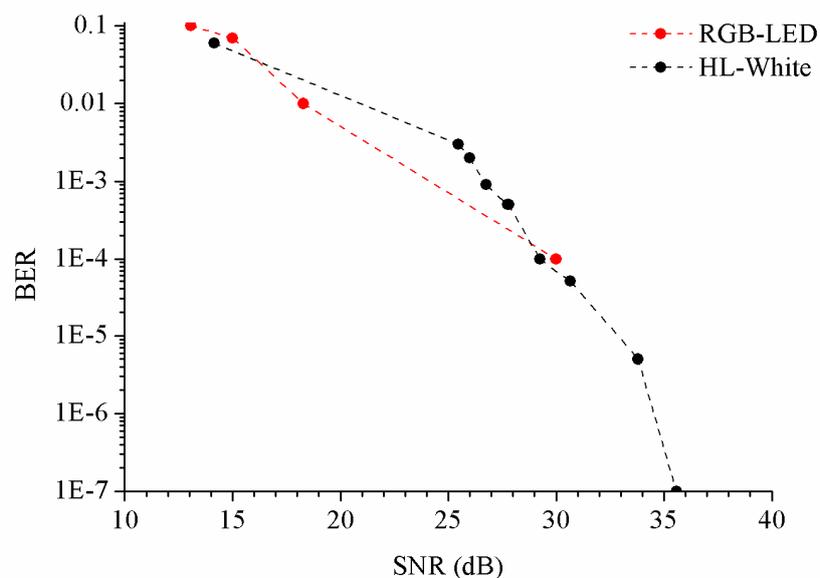
In these tests, the results were obtained with the same block diagram, shown in Figure 2, using an ATmega 328 microcontroller in order to transmit a frame based on Manchester coding with a frequency of 1 KHz. The reception of the tests was carried out using another ATmega 328 microcontroller and a computer to show the results. Note that in Figure 10, the minimum value of voltage to detect

the text is different depending on the type of LED, where HL-White receives text correctly up until 7.4 mV, and in the case of LEDs with different colours (red, green, and blue) these receive text up until 17.2 mV, respectively. The information about the noise (shot noise or thermal noise) in the device could be obtained using the EQE graphs, electrical bandwidth, and photocurrent in the dark, and all of these properties have been shown in this text. Manchester coding type 1 was used without error detection code.



**Figure 10.** Results of maximum supported distance of the system using P3HT:PCBM and P3HT.

The Bit Error Rate (BER) was modified by the optical power. Therefore, the emitter-detector distance is a factor to consider, but it does not depend on the photodetector. However, BER versus distance measurements were performed for different LEDs, shown in Figure 11.



**Figure 11.** Results of BER versus signal-to-noise ratio (SNR) for the RGB-LED (red) and HL-White LED (black).

Our VLC system could be improved in different ways. On the one hand, regarding the photodetector, the efficiency of the devices increases under controlled ambient humidity conditions

and when in an inert atmosphere [20]. Besides, improvements in the properties of the devices have been observed due to the encapsulation of the detectors [21]. To improve the bandwidth, nanoparticles could be included in the polymeric layers of photodetectors. Cadmium sulphide nanocrystals have been used to enhance the electron carrier mobility of devices [22].

On the other hand, regarding the communications system, one of the possibilities to improve the system is incorporating equalizers in reception in order to reduce the errors, as seen in [23].

We are studying possible improvements to our system, but the goal of our manuscript is to report the possibility of using organic photodetectors in VLC systems and take advantage of their ease of manufacturing and low cost.

#### 4. Conclusions

In this paper, we have shown a low-cost system based on organic photodetectors using a ATmega 328 microcontroller and a frame based on Manchester coding type 1 to support an OWPAN. On the one hand, the system permits the transmission of text using an open-source electronic prototyping platform, commercial LED, and self-powered organic photodetectors, but has limitations concerning the frequency due to the use of these devices. On the other hand, we can increase the distance and frequency of transmission and reception by adding error detection code and using another electronic prototyping platform with a greater clock frequency, and the utilization of instructions of assembly code in order to optimize the source code, respectively. One of the improvements that we could implement would be to use an organic LED so that we obtain a fully organic system. An example of this can be found in [23]. In the case of organic photodetectors, a slow response time should be critical for this application, in which changes of light intensity are fast. However, in logistics, where storage management systems require the implementation of technological solutions that allow the control of merchandise in real time by means of LED signals that send information about the product, the data rate is not so important, and the use of these kinds of photodetectors could be an optimal solution. Additionally, properties of organic photodetectors can be improved by developing new materials with high charge mobility and through enhancements in manufacturing. Consequently, the response speed of organic devices may be increased.

**Author Contributions:** Conceptualization, P.C.; software, P.C.; formal analysis, P.C.; investigation, P.C., F.R.-M. and J.L.A.; data curation, P.C. and F.R.-M.; writing—review and editing, P.C., F.R.-M., J.L.A., J.C.F. and S.F.d.Á. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was funded by the Conselleria d'Educació, Investigació, Cultura i Esport from Generalitat Valenciana under the project GV/2017/012 and AICO/2017/148.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

#### References

1. Ma, X.; Lee, K.; Lee, K. Appropriate scheme for visible light communication system considering illumination. *Electron Lett.* **2012**, *48*, 1137–1139. [\[CrossRef\]](#)
2. *IEEE Standard for Local and Metropolitan Area Networks – Part 15.7: Short-Range Optical Wireless Communications-Redline*, IEEE Std 802.15.7-2018; (Revision of IEEE Std 802.15.7-2011)-Redline; IEEE: Piscataway Township, NJ, USA, 23 April 2019; pp. 1–670.
3. Goh, C.; Kline, R.; McGehee, M.; Kadnikova, E.; Fréchet, J. Molecular-weight-dependent mobilities in regioregular poly(3-hexyl-thiophene) diodes. *Appl Phys Lett.* **2005**, *86*, 122110. [\[CrossRef\]](#)
4. Koster, L.; Mihailetschi, V.; Blom, P. Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Appl Phys Lett.* **2006**, *88*, 093511. [\[CrossRef\]](#)
5. Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carrol, D. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C-61 blends. *Appl Phys Lett.* **2005**, *87*, 083506. [\[CrossRef\]](#)
6. Majewsky, L.; Grell, M. Organic field-effect transistors with ultrathin modified gate insulator. *Synth Met.* **2005**, *151*, 175–179. [\[CrossRef\]](#)

7. Jeong, S.; Jeong, J.; Chang, S.; Oh, T.; Kang, S.; Cho, K.; Hu, B. The study of the photo-response characteristics of organic photosensors integrated with pentacene based thin films transistors. *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *156*, 657–661. [[CrossRef](#)]
8. Meixner, R.; Göbel, H.; Yildirim, F.; Bauhofer, W.; Krautschneider, W. Wavelength-selective organic field-effect phototransistors based on dye-doped poly-3-hexylthiophene. *Appl Phys Lett.* **2006**, *89*, 092110. [[CrossRef](#)]
9. Mok, S.; Yan, F.; Chan, H. Organic phototransistor based on poly(3-hexylthiophene)/TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite. *Appl Phys Lett.* **2008**, *93*, 023310. [[CrossRef](#)]
10. Ryu, D.; Loh, K.; Yaghmale, F. Validation of photocurrent-based strain sensing using a P3HT-based nanocomposite. *Proc. SPIE* **2011**, 7981.
11. Arredondo, B.; Romero, B.; Sánchez Pena, J.M.; Fernández-Pacheco, A.; Alonso, E.; Vergaz, R.; de Dios, C. Visible Light Communication System Using an Organic Bulk Heterojunction Photodetector. *Sensors* **2013**, *13*, 12266–12276. [[CrossRef](#)]
12. Vega-Colado, C.; Arredondo, B.; Torres, J.C.; López-Fraguas, E.; Vergaz, R.; Martín-Martín, D.; del Pozo, G.; Romero, B.; Apilo, P.; Quintana, X.; et al. An All-Organic Flexible Visible Light Communication System. *Sensors* **2018**, *18*, 3045. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. López-Fraguas, E.; Arredondo, B.; Vega-Colado, C.; del Pozo, G.; Najafi, M.; Martín-Martín, D.; Galagan, Y.; Sánchez-Pena, J.M.; Ricardo Vergaz, R.; Romero, B. Visible Light Communication system using an organic emitter and a perovskite photodetector. *Org. Electron.* **2019**, *73*, 292–298. [[CrossRef](#)]
14. Chow, C.W.; Wang, H.Y.; Chen, C.H.; Zan, H.W.; Yeh, C.H.; Meng, H.F. Pre-Distortion Scheme to Enhance the Transmission Performance of Organic Photo-Detector (OPD) Based Visible Light Communication (VLC). *IEEE Access* **2018**, *6*, 7625–7630. [[CrossRef](#)]
15. Kielar, M.; Dhez, O.; Pecastaings, G.; Curutchet, A.; Hirsch, L. Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 39201. [[CrossRef](#)]
16. Ferrer, J.C.; Alonso, J.L.; Fernández de Ávila, S. Electrical characterization of photodetectors based on Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) layer. *Sensors* **2011**, *14*, 4484–4494. [[CrossRef](#)]
17. Carioni, M.; Agostinelli, T.; Natali, D.; Sampietro, M.; Cugola, R.; Catellani, M.; Luzzati, S. External quantum efficiency versus charge carriers mobility in polythiophene/methano fullerene based planar photodetectors. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 024503. [[CrossRef](#)]
18. Morana, M.; Koers, P.; Waldauf, C.; Koppe, M.; Muehlbacher, D.; Denk, P.; Scharber, M.; Waller, D.; Brabec, C. Organic Field-Effect Devices as Tool to Characterize the Bipolar Transport in Polymer-Fullerene Blends: The Case of P3HT-PCBM. *Adv. Funct. Mat.* **2007**, *17*, 3274–3283. [[CrossRef](#)]
19. Kenkre, V.M. Finite-bandwidth calculations for charge carrier mobility in organic crystal. *Phys. Lett. A* **2002**, *305*, 443–447. [[CrossRef](#)]
20. Borazan, I. A study about lifetime of photovoltaic fibers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2019**, *192*, 52–56. [[CrossRef](#)]
21. Garg, A.; Jasieniak, J.J.; Singh, T.B.; Watkins, S.E. Improved lifetimes of organic solar cells with solution-processed molybdenum oxide anode-modifying layers. *Prog. Photovolt.* **2015**, *23*, 989–996. [[CrossRef](#)]
22. Gong, X.; Ng, P.K.; Chan, W.K. Light-emitting devices based on ruthenium (II) bipyridine complexes coupled with cadmium sulfide nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 151–154. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Haigh, P.A.; Bausi, F.; Kanesan, T.; Le, S.T.; Rajbhandari, S.; Ghassemlooy, Z.; Papakonstantinou, I.; Popoola, W.; Burton, A.; Minh, H.L.; et al. A 20-Mb/s VLC Link With a Polymer LED and a Multilayer Perceptron Equalizer. *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2014**, *26*, 1975–1978. [[CrossRef](#)]



Article

# A Comparative Study of Theoretical Methods to Estimate Semiconductor Nanoparticles' Size

Fernando Rodríguez-Mas <sup>\*</sup>, Juan Carlos Ferrer, José Luis Alonso, David Valiente  and Susana Fernández de Ávila

Communications Engineering Department, Universidad Miguel Hernández, 03202 Elche, Spain; j.c.ferrer@umh.es (J.C.F.); j.l.alonso@umh.es (J.L.A.); dvaliente@umh.es (D.V.); s.fdezavila@umh.es (S.F.d.Á.)

<sup>\*</sup> Correspondence: fernando.rodriguez@umh.es

Received: 25 February 2020; Accepted: 20 March 2020; Published: 21 March 2020



**Abstract:** In this paper, we compare four different methods to estimate nanoparticle diameters from optical absorption measurements, using transmission electron microscopy (TEM) images as a reference for the nanoparticle size. Three solutions of colloidal nanoparticles coated with thiophenol with different diameters were synthesized by thiolate decomposition. The nanoparticle sizes were controlled by the addition of a certain volume of a 1% sulphur solution in toluene. TEM measurements showed that the average diameter for each type of these nanoparticles was 2.8 nm, 3.2 nm, and 4.0 nm. The methods studied for the calculation of the nanoparticles diameter were: The Brus model, the hyperbolic band model (HBM), the Henglein model, and the Yu equation. We evaluated the importance of a good knowledge of the nanoparticle bandgap energy, and the nature of electronic transitions in the semiconductor. We studied the effects that small variations in the electron and hole effective mass values produced in the Brus equation and in the HBM model for CdS, PbS, and ZnS nanoparticles. Finally, a comparison was performed between the data provided by these models and the experimental results obtained with TEM images. In conclusion, we observed that the best approximation to the experimental results with TEM images was the Brus equation. However, when the bandgap energy was close to the bulk bandgap energy, the theoretical models did not adjust correctly to the size measured from the TEM images.

**Keywords:** cadmium sulphide nanoparticle; Brus model; hyperbolic band model; HBM; size estimation; TEM images

## 1. Introduction

Semiconductor nanoparticles (NPs), also known as quantum dots (QDs), have received great attention from the scientific community during the last few decades due to their potential applications. Far from decreasing, the interest has been growing over time because of the profusion of areas in which these structures may be useful, from optoelectronic devices [1–3] to biomedical applications [4].

Most of the methods found in the literature [5–8], which describe chemical routes to obtain nanoparticles in colloidal suspension, are based on the reaction of precursors in a solvent in the presence of stabilizing agents. These agents are usually represented by an organic radical, which is finally bonded to the QD surface [9]. The roles of these surface ligands are: (1) To stabilize the nanoparticles in order to prevent them from growing by material exchange (Ostwald ripening) [10], (2) to obtain solutions in the convenient solvents, and (3) to control the charge transfer between the particles and the surrounding material. Besides, the amount of stabilizer during the reaction of precursors is a key variable in the control of the nanoparticles' final size.

Since the physical properties of the semiconductor nanoparticles, like the bandgap, depend on their size due to quantum confinement of charge carriers, the availability of a method to assess

this magnitude becomes essential. Among the available methods to assess the size of nanoparticles, transmission electron microscopy (TEM) provides accurate measurements of the shape and size of structures in the scale of nanometers. Nonetheless, despite the good accuracy, this technique is far from being the most adequate for the quick measurement in routinely made multiple sets of samples. Alternative methods based on the data obtained in optical absorption measurements have been developed to estimate the nanoparticles' size. These methods are based on the determination of the edge of the absorption band, which, in turn, depends on the diameter of the nanocrystal.

The objective of this paper is the comparison of different methods based on both theoretical and empirical methods to be applied to the determination of the size of semiconductor nanoparticles. Several samples of CdS nanocrystals in colloidal suspension were synthesized by thiolate decomposition assisted by the addition of sulphur. The precise determination of the diameter was achieved by direct measurement from images obtained by TEM. Additionally, optical absorption spectra of the same samples were recorded. The absorption edge was calculated by means of the Tauc [11,12] relation. Subsequently, the size of the quantum dots was estimated using four well-known models: Brus model [13], hyperbolic band model (HBM) [14], Henglein formula [15], and the formula suggested by Yu et al. [16]. Finally, the influence of uncertainty of material parameters, such as the effective masses on the accuracy of the calculations, was studied.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

Cadmium nitrate-tetrahydrate ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%), thiophenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH}$ ) (99%), sulphur powder (99.98%), toluene, methanol and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany) and used without further purification.

### 2.2. Characterization

Optical absorption measurements were carried out with a T92+ UV-VIS spectrophotometer from PG Instruments Ltd. (Lutterworth, UK) and the measurements of photoluminescence (PL) performed with a Modular Spectrofluorometer Fluorolog-3 from Horiba Scientific (Madrid, Spain). In all photoluminescence measurements, the excitation wavelength was fixed at  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm.

Transmission electron microscopy (TEM) analysis was taken by a Jeol 2010 (Tokyo, Japan) microscope operating at 200 kV. To carry out TEM measurements, a drop for each nanoparticle's solution was deposited on a carbon grid and then dried at room temperature. In order to obtain an accurate measurement of the nanoparticle sizes, TEM was calibrated by means of the measurement of the interplanar distance of standard gold nanoparticles.

In TEM microscopy, the factors that significantly limit resolution are: Spherical aberration, chromatic aberration, and astigmatism, with spherical aberration being the most critical. These aberrations and their implications are well known and a detailed study is beyond the scope of this paper. However, a thorough description may be found in any text about TEM technique [17]. The commented aberrations limit the resolution of our TEM device to 0.19 nm. This resolution is smaller than the space of (200) family planes used as a references for the nanoparticles' measurements [18].

### 2.3. Models

The following models relate the gap energy or the absorption edge with the size of the nanoparticles. Moreover, as the bandgap energy of the semiconductor was derived from the absorption edge, all models were based on the measurement of the nanoparticles' optical absorption. However, the determination of a value for this variable from the optical spectrum may become imprecise when the

excitonic peak is not clear. In these cases, the Tauc relation [11,12] provided a method to estimate the energy of the bandgap. The Tauc relation is defined as follows:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n, \quad (1)$$

where  $E_g$  is the bandgap energy,  $n$  depends on the nature of the interband electronic transition, and  $A$  is an absorption constant [12]. Depending on the nature of the transition of the semiconductor,  $n$  can have the following values: For direct allowed transitions,  $n = 1/2$ ; for direct forbidden transitions,  $n = 3/2$ ; for indirect allowed transitions,  $n = 2$ ; and for indirect forbidden transitions,  $n = 3$ . For this relation, Tauc proposed an extrapolation to locate the absorption edge in semiconductors. For this reason,  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  versus  $h\nu$  is plotted. By adjusting the variable  $n$  correctly, the absorption edge can be displayed.

### 2.3.1. Brus Model

Energy levels of the nanoparticles were discrete due to the quantum confinement of the charge carriers in the crystal. Brus et al. calculated the relation between the size and the electronic structure of the clusters. They related the effects of the quantum confinement to the nanoparticles radius and, consequently, postulated the following equation [13,19]:

$$E_n = E_b + (\hbar^2 \pi^2 / 2R^2) \times (1/m_e^* + 1/m_h^*) - 1.8e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon R). \quad (2)$$

This formula expresses the relation between the energy gap of the nanoparticle,  $E_n$ , and the nanoparticle radius,  $R$ . The constants associated with the material are:  $E_b$ , the energy gap of bulk material;  $m_e^*$  and  $m_h^*$ , the effective masses of electrons and holes, respectively; and  $\epsilon$ , the dielectric constant.

Regarding the values of the effective masses of electrons and holes, these parameters are well known for bulk materials. However, when the quantum dots are small enough, the wavefunction overlaps with the crystal boundaries, and so the effective mass becomes energy dependent [20,21].

This could justify the different values of the electron and the hole effective masses for CdS nanoparticles that we have found in bibliography [22–24]. In addition, Henglein et al. comment on the difficulty of knowing the effective mass, since it can only be correctly known in electronic states close to the bandgap [25]. Therefore, a knowledge of the precise values of  $m_e^*$  and  $m_h^*$  is necessary to apply the Brus method. In this paper we will examine the possible effects that uncertainty of  $m_e^*$  and  $m_h^*$  could originate in the calculation of the size of some semiconducting monochalcogenides nanoparticles.

### 2.3.2. Hyperbolic Band Model (HBM)

Another method that relates bandgap and radius is the hyperbolic band model (HBM) [14]. In this model, a simple approximation is performed. Wang et al. indicate that the size-dependent Coulomb interaction of the Schrödinger equation for the crystallite excited state does not contribute significantly to small nanoparticles [26]. In consequence, they developed the HBM model, where the effective mass ( $m^*$ ) is defined by electrons' mass inside the semiconductor and free mass ( $m_0$ ) outside the semiconductor [27].

$$E_n^2 = E_b^2 + 2\hbar^2 \times E_b \times (\pi/R)^2 / m^*, \quad (3)$$

as in Brus equation,  $E_n$  and  $E_b$  are energy bandgap of nanoparticles and bulk semiconductor, respectively.

### 2.3.3. Empirical Formula Suggested by Henglein et al.

The previous Equations (2) and (3) describe methods which relate the gap energy with the cluster radius. Henglein synthesized several batches of CdS quantum dots by changing the pH. This resulted in nanoparticles with different sizes. Secondly, the authors measured the absorption edge of the

synthesized nanoparticles [28]. With this data, Moffitt et al. proposed an expression which relates the absorption wavelength ( $\lambda_a$ ) to the nanoparticles diameter ( $D$ ) [15],

$$D = 0.1 / (0.1338 - 0.0002345 \lambda_a). \quad (4)$$

#### 2.3.4. Empirical Formula Obtained by Yu et al.

Yu et al. have developed an empirical formula [16] that relates nanoparticles' diameter to wavelength of absorption edge ( $\lambda_a$ ). For the calculation of the expression, CdS NPs were synthesized by their research group where nanocrystals sizes were determined by transmission electron microscopy (TEM) measurements.

Then, graphs of the diameter versus wavelength of absorption edge were plotted. Thus, an empirical formula was achieved,

$$D = (-6.6521 \cdot 10^{-8}) \lambda_a^3 + (1.9557 \cdot 10^{-4}) \lambda_a^2 + (-9.2352 \cdot 10^{-2}) \lambda_a + 13.29. \quad (5)$$

#### 2.4. Synthesis of CdS Nanocrystals

The CdS nanoparticles were prepared at room temperature by thiolate decomposition [9]. In this method, the nanoparticle preparation route was divided into two stages: (1) The synthesis of a precursor material (cadmium thiolate) that contains both the metal and the organic radicals and (2) the decomposition of the thiolate by addition of sulphur resulting in the formation of CdS nanoparticles. To synthesize the cadmium thiolate, two solutions were prepared: 0.1 M of  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in distilled water and methanol, with ratio 1:1, and 0.2 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH}$  was dissolved in methanol. Both solutions were agitated in different flasks until they became homogeneous. When solutes of both solutions were completely dissolved, solutions were mixed together and stirred during 15 min. The blend evolved and turned a whitish color. Once filtered and dried, the cadmium thiolate ( $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ ) was synthesized.

To provide the necessary sulphur for CdS NPs synthesis, stock sulphur solution with a concentration of 1% in toluene was prepared, from now on called  $V_{\text{(S(1\%)}}$ . Three different nanoparticle solutions were prepared. In three different vials,  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$  was dissolved in DMSO by keeping the relation,  $m_{\text{(Cd(C}_6\text{H}_5\text{-SH))}}/V_{\text{(DMSO)}} = 40 \text{ mg/mL}$ , as shown in Table 1. These solutions were agitated and, when cadmium thiolate was dissolved, different volumes of  $V_{\text{(S(1\%)}}$  were added to each one. In the first one, 2.5 mL of  $V_{\text{(S(1\%)}}$  for each gram of  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH)}$  were added. The mixture was stirred during 15 min and it became transparent and homogeneous. The output was the synthesis of CdS NPs with the following relation  $V_{\text{(S(1\%)}}/m_{\text{(Cd(C}_6\text{H}_5\text{-SH))}} = 2.5 \text{ mL/g}$ . For the synthesis of the other nanoparticles, two solutions with a relation  $V_{\text{(S(1\%)}}/m_{\text{(Cd(C}_6\text{H}_5\text{-SH))}} = 5.0$  and  $7.5 \text{ mL/g}$ , respectively, were selected. These nanoparticles are referenced as CdS(2.5), CdS(5.0), and CdS(7.5), respectively.

**Table 1.** Summary of the quantities used in the synthesis process of the CdS nanoparticles.

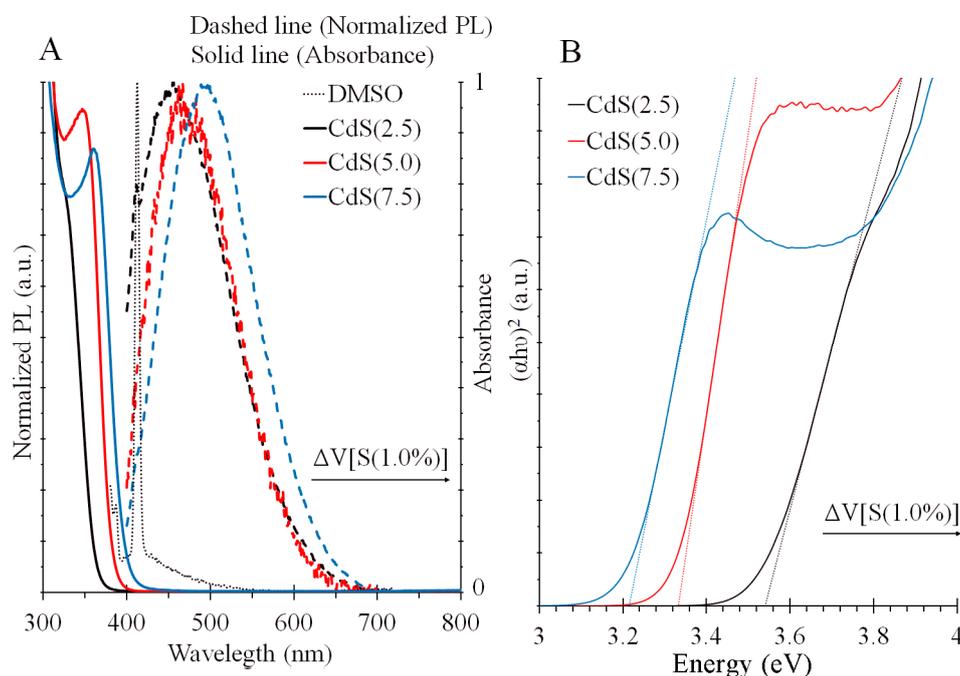
NPs	$m_{\text{[Cd(C}_6\text{H}_5\text{-SH)]}}$	$V_{\text{[DMSO]}}$	$V_{\text{[S(1\%)}}$
CdS(2.5)	0.80 g	20 mL	2 mL
CdS(5.0)	0.80 g	20 mL	4 mL
CdS(7.5)	0.80 g	20 mL	6 mL

### 3. Results

#### 3.1. Optical Characterization

The absorbance and photoluminescence measurements were performed to the three types of nanoparticles. According to these measurements, their spectra are shown in Figure 1. The CdS(2.5) solution is plotted in black, the CdS(5.0) in red, and CdS(7.5) with blue lines. Figure 1A shows

normalized photoluminescence spectra for each CdS nanoparticle solution with dashed lines, with the absorbance spectra from the same solutions represented with solid lines.



**Figure 1.** Normalized photoluminescence spectra, pristine optical absorption spectra (A) and optical absorption edge calculated using Tauc relation (B) for CdS nanoparticles synthesized by different volumes of sulphur in toluene. The 2.5, 5.0, and 7.5 milliliters of sulphur solution per gram of cadmium thiolate were used for the synthesis of each nanoparticle, respectively.

A broad dominant peak represents all PL curves from the colloidal CdS NPs. An asymmetry of these band shapes can be observed in Figure 1A. This is due to a reabsorption effect originated by size dispersion of the nanoparticles. Bigger NPs reabsorb a portion of the PL emission corresponding to the smaller nanocrystals, thus a slight red-shift of the wavelength of maximum emission was expected. This red-shift had no influence on the results presented in this work as they were mostly based on determination of the optical bandgap from the absorbance spectra.

The PL curve of CdS(2.5) exhibits a narrow peak at 413 nm lower than the dominant peak. This peak corresponds to DMSO solvent used in solutions. As Table 2 indicates, the wavelengths corresponding to the maximum emission from measured solutions were: 456 nm for CdS(2.5), 480 nm for CdS(5.0), and 495 nm for CdS(7.5). Increasing  $V_{(S(1\%))}$  in the synthesis led to higher wavelength in the PL emission of the nanocrystals.

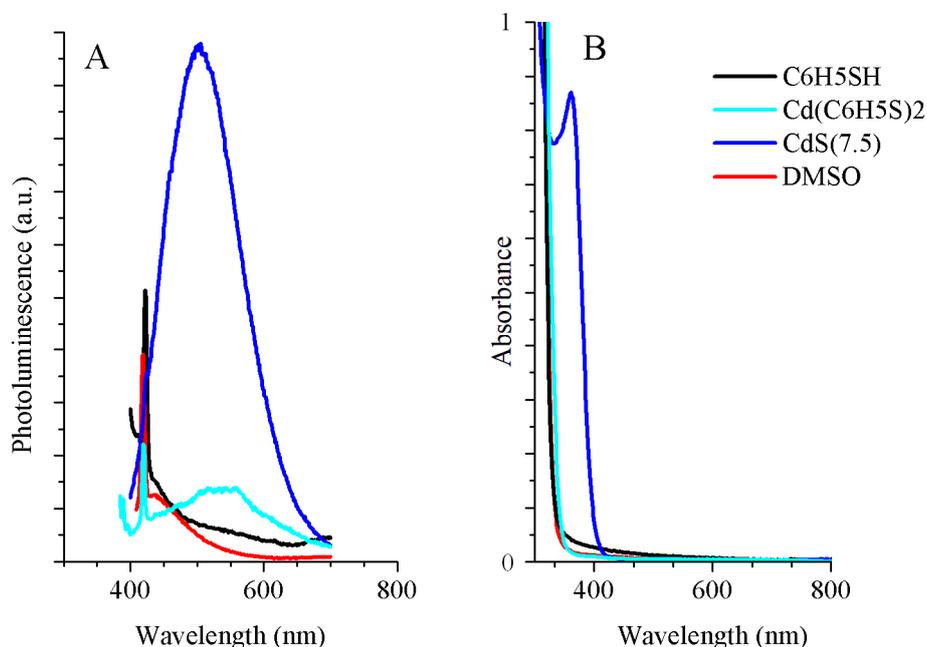
**Table 2.** Absorption edge and photoluminescence peak of the CdS nanoparticles synthesized by 2.5, 5.0, and 7.5 milliliters of sulphur per gram of cadmium thiolate.

NPs	Absorption Edge		PL Peak
CdS(2.5)	3.54 eV	350 nm	456 nm
CdS(5.0)	3.33 eV	372 nm	480 nm
CdS(7.5)	3.21 eV	386 nm	495 nm

When we deal with monodisperse NPs, the presence of a clear excitonic peak allows an easier measurement of the energy gap. However, in the case of broad distribution, the excitonic peak is no longer clear and the use of the Tauc relation becomes necessary. The optical absorption spectra of the three samples are presented in Figure 1B. In this figure, the absorption edge moves to lower energies as

the addition of sulphur is increased. Accordingly, controlling sulphur volume in the synthesis route allowed us to synthesize nanoparticles with tailored sizes [29].

In Figure 2, photoluminescence and absorbance measurements were carried out for thiophenol and cadmium thiolate and compared with CdS NPs. Moreover, DMSO solvent spectra were included.

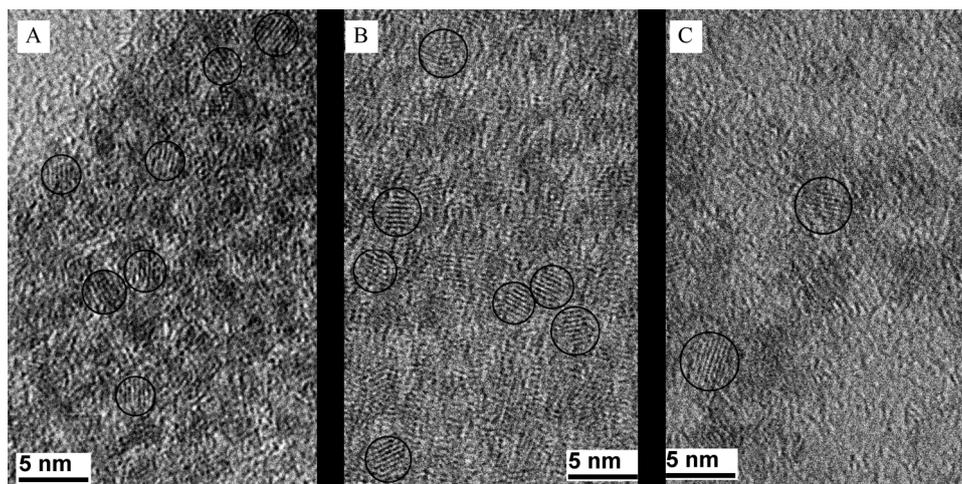


**Figure 2.** Photoluminescence spectra (A) and pristine optical absorption spectra (B) for thiophenol (black) and cadmium thiolate (cyan) CdS nanoparticles synthesized with 7.5 milliliters of sulphur solution per gram of cadmium thiolate in toluene (blue) and DMSO (red).

The measurements show that pristine thiophenol did not significantly influence photoluminescence and absorption measures. These spectra were very similar to DMSO solvent where they were dissolved for measurements. Although a slight contribution existed in photoluminescence regarding cadmium thiolate (cyan curve), its absorption was similar to thiophenol (black curve). Both absorption edges were located in the ultraviolet range. In contrast, its photoluminescence had a contribution around 500 nm. The difference in the chemical structure between thiophenol and cadmium thiolate was the presence of a S-Cd bond of thiolate instead of a presence of a S-H bond of thiophenol. Therefore, this commented contribution was attributable to the bond between ligand and cadmium. However, this contribution was very slight compared to the solvent.

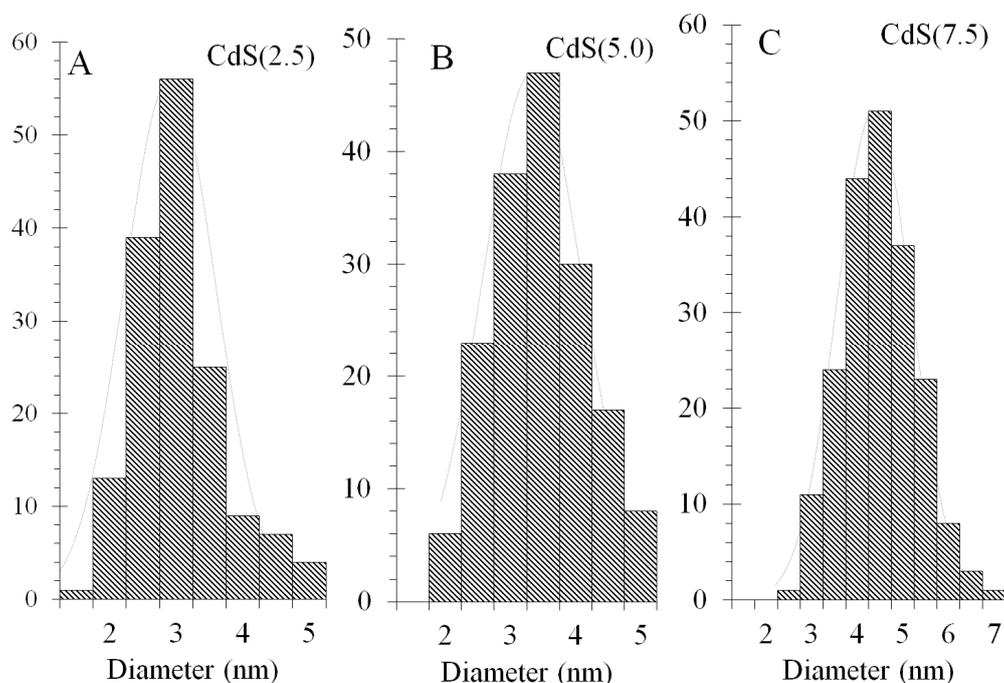
### 3.2. TEM Study

TEM images corresponding to the previous three nanoparticle solutions are shown in Figure 3. It may be observed that some dispersion in nanoparticle size appears in the images. The size differences within each image corroborate the width of photoluminescence peak of CdS NPs observed in Figure 1A. Although the dispersion of size was present, we also observed that nanoparticles' sizes/diameters increased with the sulphur addition [30].



**Figure 3.** TEM images of CdS(2.5) (A), CdS(5.0) (B), and CdS(7.5) (C).

Regarding the size dispersion in TEM images, several nanoparticles were located for each sample. More than 150 nanoparticles for each sample were measured. Histograms were computed with localized nanoparticles, and represented in Figure 4. Figure 4A presents the histogram for CdS(2.5) in which the average size was 2.8 nm. Figure 4B shows the histogram for CdS(5.0), with average size of 3.2 nm. Finally, Figure 4C presents the histogram for CdS(7.5), which TEM average size was 4.0 nm. The size dispersion of the nanoparticles justified the full width at half maximum (FWHM) that was observed in the NPs' photoluminescence, Figure 1. Furthermore, FWHM, polydispersity, and the standard deviation were calculated for each size distribution. For CdS(2.5), FWHM was 1.53 nm, polydispersity was 27.36%, and standard deviation was 0.77 nm. For CdS(5.0), FWHM was 1.75 nm, polydispersity was 27.40%, and standard deviation was 0.88 nm. For CdS(7.5), FWHM was 1.87 nm, polydispersity was 23.43%, and standard deviation was 0.94 nm.

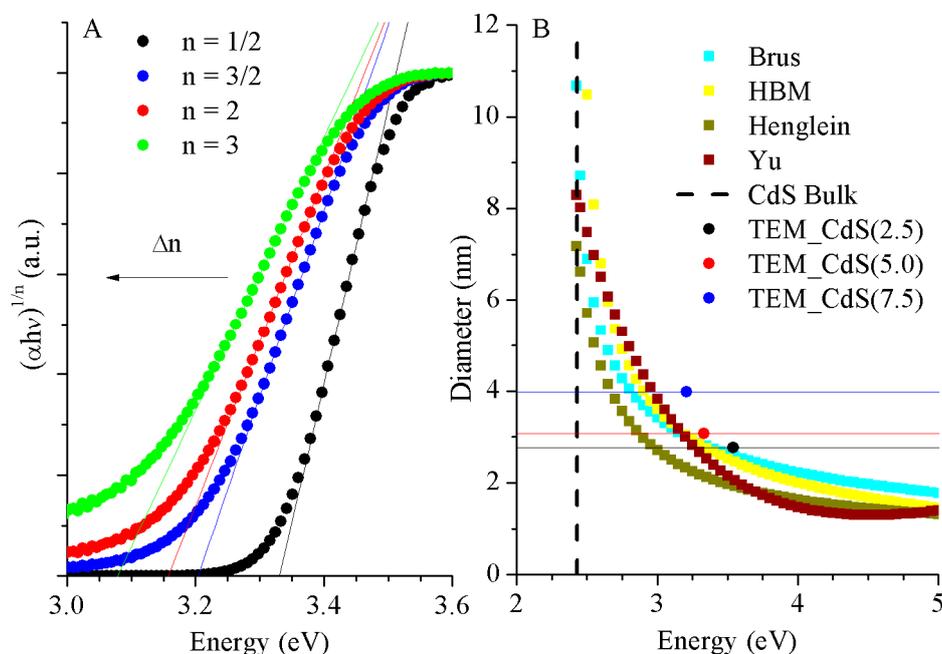


**Figure 4.** Histograms of different nanocrystals located in TEM analysis for each solution of CdS nanoparticles, for CdS(2.5) (A), for CdS(5.0) (B), and for CdS(7.5) (C).

### 3.3. Comparison of Theoretical Models to Estimate CdS Size

In this section, the sizes of the nanoparticles of the three samples were calculated by feeding four theoretical models with the data obtained from the optical spectra. The results obtained by the four models were compared to the experimental value obtained by direct measurement in TEM images. Additionally, we performed a study to assess the influence of the small variations on the effective mass of charge carrier on the calculated sizes.

As we commented in the introduction, the energy of the absorption edge was obtained using the method developed by Tauc et al. [11,12]. When applying the equation, the nature of the transition of the semiconductor, either direct or indirect, must be known. The energy of the absorption edge was obtained by extrapolating the linear interval of the low energy limit of the absorption band to the energy axis. In Figure 5A the bandgap energy for CdS(5.0) NPs was obtained from Tauc plot using different values of  $n$  to appreciate the differences. It was observed how increasing  $n$  value led to an overestimation of the size of the nanoparticle. Thus, knowing the nature of the electronic transitions in the semiconducting nanoparticle was a capital issue. For CdS NPs, the value  $n = 1/2$  was used since it is a direct bandgap material [31].



**Figure 5.** Graphs of Tauc relation with different  $n$  values for CdS nanoparticles (A), where  $n$  depends on the nature of interband electronic transition, varying between  $n = 1/2$ ,  $3/2$ ,  $2$ , and  $3$ . Different simulation (B) of nanoparticles' (NPs') sizes estimated with each model for CdS NPs as a function of bandgap energy. Horizontal lines set the average diameter of the nanoparticles calculated by the TEM images: CdS(2.5) (black line), CdS(5.0) (red line), and CdS(7.5) (blue line). The corresponding circle is located according to the optical gap calculated from absorbance spectra.

Once the bandgap energy was calculated, it was considered as the input parameter in each model. Figure 5B shows a comparison of the four models, with the material parameters corresponding to CdS. Additionally, three lines corresponding to the diameter of CdS NPs obtained by TEM images are shown, and circles are located at the bandgap energy obtained from Tauc equation for each nanoparticle. In this graph, we observe that for high bandgap energy all models produced a similar size. For example, for a 4.5 eV NP bandgap energy, the Brus equation estimated a diameter of 1.97 nm, for HBM of 1.68 nm, for the suggested Henglein equation the diameter would be 1.45 nm, and for the Yu empirical formula a 1.30-nm diameter. Dealing with diameter around 1.50 nm, the usual dispersion in size for colloidal nanocrystals was most probably in the range of the diameters estimated by these models.

Therefore, for higher energies of the absorption edge, all theoretical models studied in this work could be chosen as an alternative for calculating the CdS NPs' size because the difference between models can be admissible ( $\sim 0.6$  nm for 4.5 eV). On the other hand, for lower energies, the solutions given by the four models may show significant differences. For example, for 2.50 eV (getting close for the CdS bulk value, 2.42 eV [30]), the solutions of the theoretical models were 6.89 nm (Brus), 10.49 nm (HBM), 5.72 nm (Henglein), and 7.48 nm (Yu). The difference between the highest and the lowest value was 4.77 nm, which is a significant value compared to the obtained sizes. This is probably one of the reasons for the efforts dedicated by the scientific community to obtaining improved models.

Another remarkable observation from Figure 5B is related to CdS(7.5) NPs. The blue circle located using the bandgap energy measured from the Tauc relation did not match with any of the four models evaluated in this studies. All the models considered lower bandgaps for CdS NPs with 4.0 nm. This observation could also be extended to smaller nanoparticles, although for them it was not so striking.

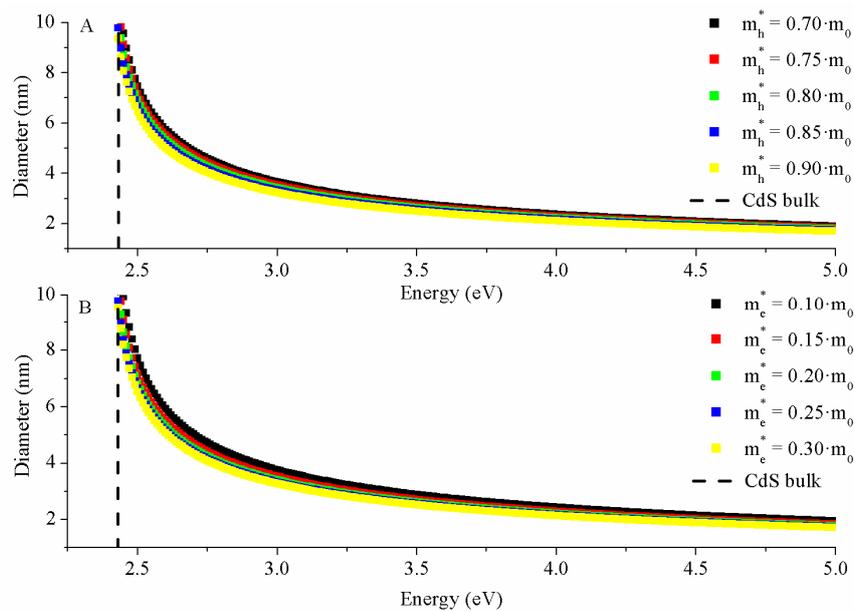
Thinking about this mismatch, one issue to consider might be the role of the organic thiolated ligand on the optical properties of the nanoparticles, and its influence on the determination of the bandgap energy from the optical absorption spectra. It has been proved that ligands can influence the energy of NP electronic states changing the Coulomb interaction between the electron in the conduction band and the hole in the valence band inside a nanoparticle [32]. Bonding between ligands and inorganic core originates interfacial states with mixed NP–ligand character allowing core wavefunctions to extend across the inorganic/organic interface into the ligand shell, reducing the optical gap. This has been reported for CdSe and PbS NPs [29]. In our experiment, though, the indicated discrepancy could only be explained if the bonding between the CdS core and the thiol ligand was able to blue-shift the absorption edge of the nanocrystals. To our knowledge, this fact has not been referenced until now.

### 3.3.1. Brus Model

The first model used to estimate the size of the nanoparticles was the expression suggested by Brus. Diameters were calculated by solving Equation (2) for CdS(2.5), (5.0), and (7.5) samples. The calculated diameters were 2.59 nm, 2.83 nm, and 3.01 nm, respectively. For this estimation we employed the values of  $m_e^* = 0.19 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.80 \cdot m_0$  used by Brus et al. in their studies [33]. However, small variations of the value of the effective masses may lead to significant differences on the calculated sizes. The effective masses of the electrons and the holes had different values depending on to the consulted bibliography. For example, on the one hand, Praus et al. indicated the values  $m_e^* = 0.18 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.80 \cdot m_0$  [23]. In the other hand, Dey et al. reported  $m_e^* = 0.42 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.61 \cdot m_0$  [24].

In Figure 6A, different diameter-energy gap curves are shown for several values of the hole effective mass. The  $m_h^*$  varied around the theoretical value,  $m_h^* = 0.80 \cdot m_0$ , whereas the other variables remained constant. The variations of the radius when the hole effective mass parameter was changed are more evident for values of the bandgap energy close to the bulk. For example, for  $E_n = 3.0$  eV, radiuses oscillated between 1.82 nm for  $m_h^* = 0.70 \cdot m_0$  to 1.62 nm for  $m_h^* = 0.90 \cdot m_0$ . In contrast to this, for an energy value of 2.44 eV, the difference in the radius reached 0.85 nm. The ranges were based on the most usual values that are found in the bibliography for the variables studied. The interval was selected adding a variation of  $0.1 \cdot m^*$  to the common value.

This comparison was also performed for the variable  $m_e^*$ . As in the previous study,  $m_e^*$  varied around the bulk value, in this case,  $m_e^* = 0.19 \cdot m_0$ . As detailed in Figure 6B, this variable was more critical than  $m_h^*$ . For  $E_n = 3.0$  eV, the radius varied between 1.88 and 1.64 nm for  $m_e^* = 0.10 \cdot m_0$  and  $m_e^* = 0.30 \cdot m_0$ , respectively. This difference increased for energies close to the bulk energy. It should also be noted that errors in  $m_e^*$  were more critical for energy gap close to CdS bulk. Small changes in  $m_e^*$  were determinant for energies close to the bulk energy (like in  $m_h^*$  variation study). Thus, accurate values for  $m_h^*$  and  $m_e^*$  should be used in order to avoid errors when using the Brus equation to estimate the size of quantum dots. Furthermore,  $m_e^*$  errors are more critical than  $m_h^*$  errors.



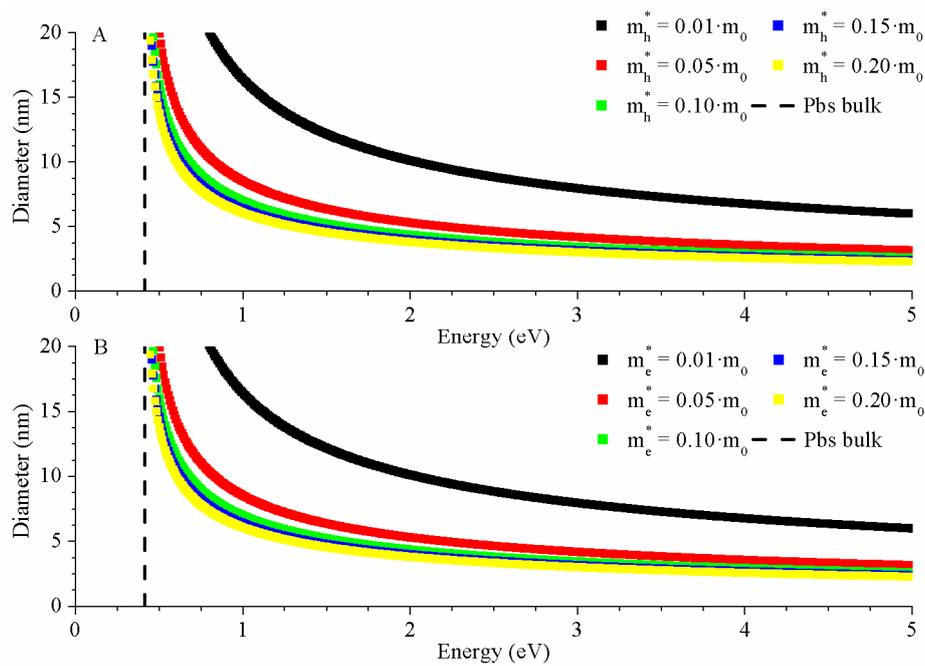
**Figure 6.** The  $m_h^*$  variation study (A) for Brus equation of CdS nanoparticles for different energies, from high values of energy to CdS energy bulk. The  $m_h^*$  oscillated between  $m_h^* = 0.70 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.90 \cdot m_0$  with the rest of the variables remaining constant:  $E_b = 2.42$  eV,  $\epsilon = 5.7$ , and  $m_e^* = 0.19 \cdot m_0$ . The  $m_e^*$  simulation (B) for Brus equation of CdS nanoparticles for different energies, from high values of energy to CdS energy bulk. The  $m_e^*$  oscillated between  $m_e^* = 0.10 \cdot m_0$  and  $m_e^* = 0.30 \cdot m_0$  with the rest of the variables remaining constant:  $E_b = 2.42$  eV,  $\epsilon = 5.7$ , and  $m_h^* = 0.80 \cdot m_0$ .

These issues do not only arise in CdS NPs. They can also be observed in other semiconductor nanoparticles such as lead sulphide (PbS) or zinc sulphide (ZnS). The relation between the bandgap energy and nanoparticle diameter was been plotted for these two semiconductors. The following parameters were used: For PbS,  $E_g = 0.41$  eV,  $m_e^*$  from  $0.01 \cdot m_e^*$  to  $0.20 \cdot m_e^*$ ,  $m_h^*$  from  $0.01 \cdot m_h^*$  to  $0.20 \cdot m_h^*$ , and  $\epsilon = 17.2$  [34] and for ZnS,  $E_g = 3.70$  eV,  $m_e^*$  from  $0.30 \cdot m_e^*$  to  $0.50 \cdot m_e^*$ ,  $m_h^*$  from  $0.50 \cdot m_h^*$  to  $0.70 \cdot m_h^*$ , and  $\epsilon = 8.76$  [23].

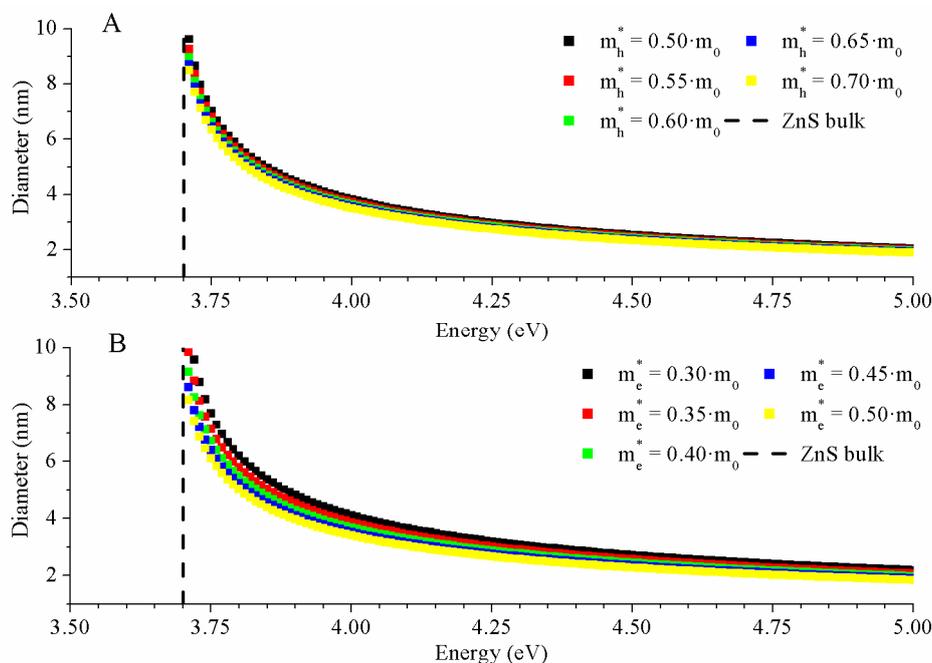
In this sense, Figure 7 presents the obtained results for the PbS NPs estimated with the Brus equation. Figure 7B shows the study with  $m_e^*$  variation where the other Brus equation variables remained constant. For the  $E_n$  value kept constant, the increase in  $m_e^*$  value revealed a reduced PbS NPs diameter. It is noteworthy that for  $m_e^*$  values higher than  $m_e^* = 0.085 \cdot m_0$ , size variations were not critical. In Figure 7A, we can observe results for the  $m_h^*$  simulation. This study obtained the same results as  $m_e^*$  because the  $m_h^*$  and  $m_e^*$  were identical for PbS NPs.

In the case of ZnS nanoparticles, the study of the effect of  $m_h^*$  and  $m_e^*$  variation on the estimated size is shown in Figures 8A and 8B, respectively. Some results obtained were similar to results of CdS and PbS NPs tests. In Figure 8B, the  $m_e^*$  study showed that when  $m_e^*$  was increased nanoparticles' radius decreased. Additionally, for low bandgap energy values, close to bulk,  $m_e^*$  variations were more critical than at higher energy values. Concerning Figure 8A, to  $m_h^*$  its influence was less than  $m_e^*$ , although it followed the same trend. For instance, for energy values close to 3.7 eV, the ZnS energy bulk  $m_h^*$  variations became more important because small changes produced estimable differences in nanoparticles' size with respect to high energy values.

For both PbS NPs and ZnS NPs, results were similar to those obtained in the CdS NPs studies. Uncertainty in the  $m_e^*$  and  $m_h^*$  values produced size estimation errors, a fact that became critical when getting close to bulk energy gap values. To avoid calculation errors in the Brus equation, a correct data collection is necessary for the  $m_e^*$  and  $m_h^*$  values.



**Figure 7.** The  $m_h^*$  variation study (A) for Brus equation of PbS nanoparticles for different energies, from high values of energy to PbS energy bulk. The  $m_h^*$  oscillated between  $m_h^* = 0.01 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.20 \cdot m_0$  with the rest of the variables remaining constant:  $E_b = 0.41$  eV,  $\epsilon = 17.2$ , and  $m_e^* = 0.085 \cdot m_0$ . The  $m_e^*$  simulation (B) for Brus equation of PbS nanoparticles for different energies, from high values of energy to PbS energy bulk. The  $m_e^*$  oscillated between  $m_e^* = 0.01 \cdot m_0$  and  $m_e^* = 0.20 \cdot m_0$  and with the rest of the variables remaining constant:  $E_b = 0.41$  eV,  $\epsilon = 17.2$ , and  $m_h^* = 0.085 \cdot m_0$ .



**Figure 8.** The  $m_h^*$  variation study (A) for Brus equation of ZnS nanoparticles for different energies, from high values of energy to ZnS energy bulk. The  $m_h^*$  oscillated between  $m_h^* = 0.50 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.70 \cdot m_0$  and with the rest of the variables remaining constant:  $E_b = 3.70$  eV,  $\epsilon = 8.76$ , and  $m_e^* = 0.42 \cdot m_0$ . The  $m_e^*$  simulation (B) for Brus equation of ZnS nanoparticles for different energies, from high values of energy to ZnS energy bulk. The  $m_e^*$  oscillated between  $m_e^* = 0.30 \cdot m_0$  and  $m_e^* = 0.50 \cdot m_0$  and with the rest of the variables remaining constant:  $E_b = 3.70$  eV,  $\epsilon = 8.76$ , and  $m_h^* = 0.61 \cdot m_0$ .

### 3.3.2. HBM Model

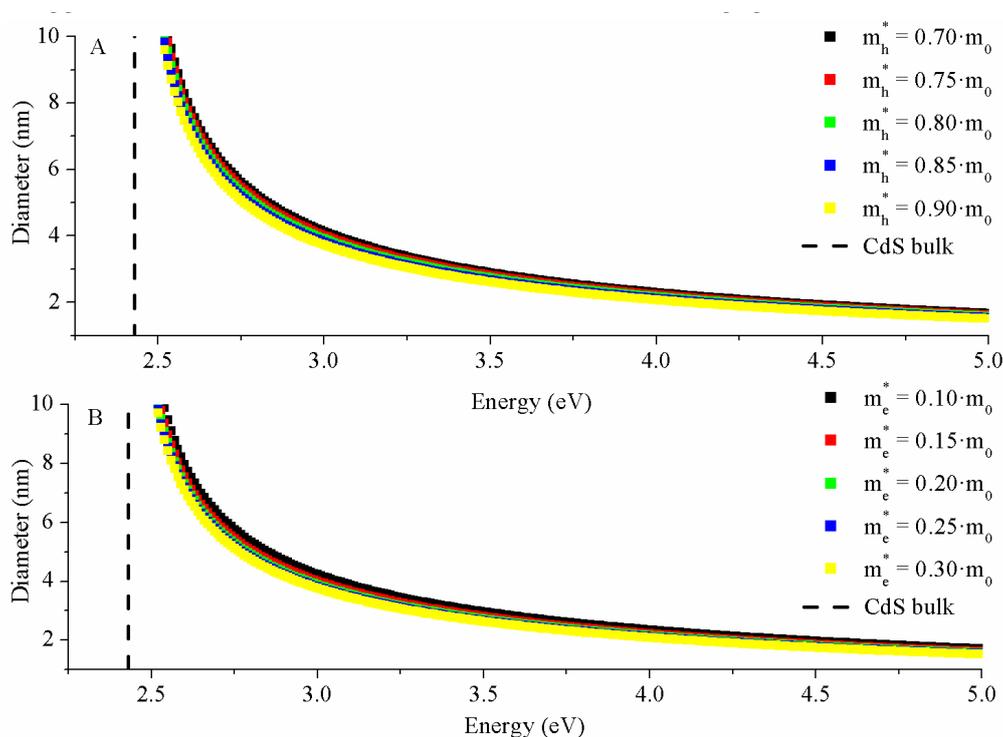
In this section, the application of the hyperbolic band model (HBM) to the estimation of nanoparticle size is presented. As explained in Section 2.3.2, HBM employs the effective mass ( $m^*$ ) approximation. Solving the Equation (3) returned sizes of 2.47 nm, 2.79 nm, and 3.03 nm, respectively, for each synthesized nanoparticle (CdS(2.5), CdS(5.0), and CdS(7.5)).

In the Brus equation study, we observed that possible variations of  $m_e^*$  and  $m_h^*$  may modify the results obtained when estimating NPs' sizes. On the other hand, the HBM model simplified the effective masses of the electron and hole in a single mass, with the following equation:

$$1/m^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*, \quad (6)$$

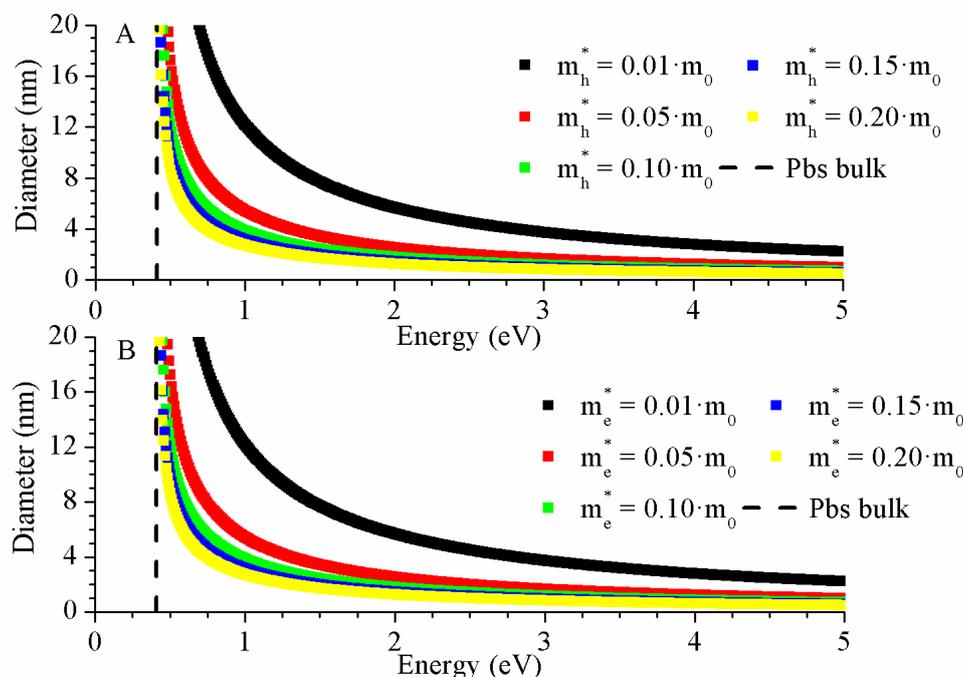
where  $m^*$  is the effective mass and  $m_e^*$  and  $m_h^*$  are the effective masses of electrons and holes, respectively. As in the Brus model,  $m_e^*$  and  $m_h^*$  variations were simulated and the effect on the HBM model was analysed.

The dependence of  $m^*$  with  $m_e^*$  and  $m_h^*$  (Equation (6)) makes the study of both variables necessary. In the test of the effective mass (Figure 9), it can be noted that when  $m_e^*$  or  $m_h^*$  increased,  $m^*$  increased. As in the previous studies, the NPs' size decreased when  $m^*$  increased. Additionally, for high bandgap energy values,  $m^*$  variations were not critical for both  $m_e^*$  and  $m_h^*$ . For example, for  $E_n = 4.5$  eV, the diameter varied between 1.92 nm and 1.73 nm for variations of  $m_h^*$  and it varied between 1.97 nm and 1.78 nm for variations of  $m_e^*$ . In energies close to energy CdS bulk, the  $m^*$  variations caused bigger differences in the size between extreme values (for  $E_n = 2.6$  eV, the difference is 0.75 nm for variations of  $m_h^*$ , and for variations of  $m_e^*$  the difference was 0.88 nm), but as the NP size was bigger, the relative error in the diameter estimation was negligible.

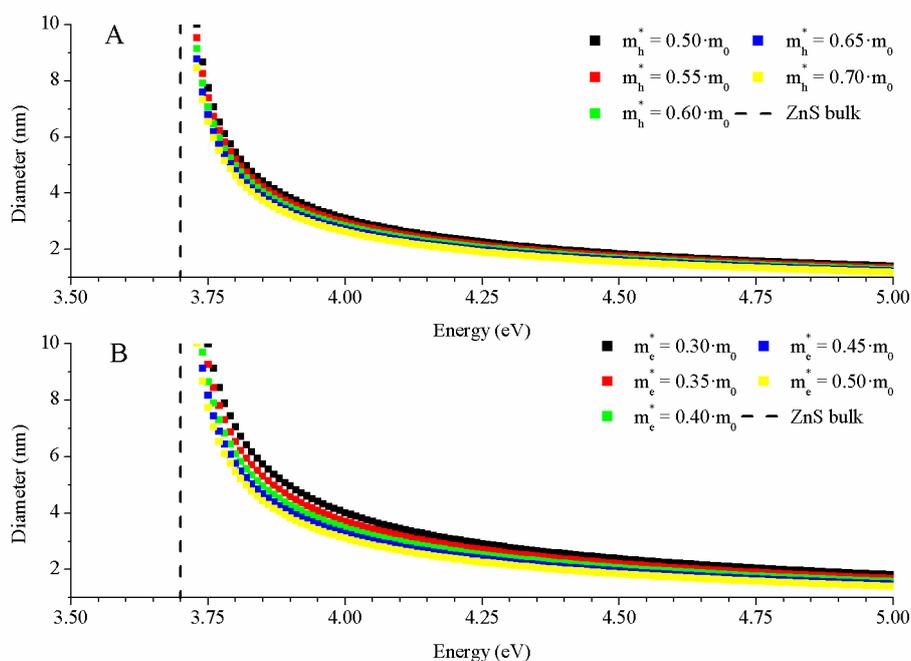


**Figure 9.** Estimated CdS NPs' size by the hyperbolic band model (HBM) model as a function of nanoparticle bandgap energy with (A)  $m_h^*$  and  $m_e^*$  (B) as parameters. The  $m_h^*$  oscillated between  $m_h^* = 0.70 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.90 \cdot m_0$  and  $m_e^*$  oscillated between  $m_e^* = 0.10 \cdot m_0$  and  $m_e^* = 0.30 \cdot m_0$ , with  $E_b$  remaining constant,  $E_b = 2.42$  eV.

Subsequently, for the HBM model, we observed results for  $m_e^*$  and  $m_h^*$  variations for PbS (Figure 10) and for ZnS (Figure 11) NPs. For PbS and ZnS simulations, the results were similar to the CdS NPs' simulations. An increase of  $m_e^*$  and  $m_h^*$  augmented the effective mass. This fact modified HBM model results, where the diameters were smaller due to the growth of  $m^*$ . As in CdS, PbS, and ZnS NPs, variations towards low energies increased nanoparticles' dimensions.



**Figure 10.** Estimated PbS NPs' size by HBM model as a function of nanoparticle bandgap energy with (A)  $m_h^*$  and  $m_e^*$  (B) as parameters. The  $m_h^*$  oscillated between  $m_h^* = 0.01 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.20 \cdot m_0$  and  $m_e^*$  oscillated between  $m_e^* = 0.01 \cdot m_0$  and  $m_e^* = 0.20 \cdot m_0$ , with  $E_b$  remaining constant,  $E_b = 0.41$  eV.



**Figure 11.** Estimated ZnS NPs' size by HBM model as a function of nanoparticle bandgap energy with (A)  $m_h^*$  and  $m_e^*$  (B) as parameters. The  $m_h^*$  oscillated between  $m_h^* = 0.50 \cdot m_0$  and  $m_h^* = 0.70 \cdot m_0$  and  $m_e^*$  oscillated between  $m_e^* = 0.30 \cdot m_0$  and  $m_e^* = 0.50 \cdot m_0$ , with  $E_b$  remaining constant,  $E_b = 3.70$  eV.

Modifications of  $m_h^*$ , the  $m_e^*$ , and  $m^*$  variables were critical when the energy gap was close to the bulk energy. Then, both the calculation of the absorption edge and an exact value of the effective mass became critical for a correct use of theoretical models to calculate the size of the nanoparticles. Attending to Figures 9 and 11 versus Figures 6 and 8, it is remarkable that HBM led to bigger nanoparticle diameter when energy was close to the bulk bandgap, contrasting with the Brus equation. This was observed for CdS and ZnS NPs, but not for PbS NPs. This result could be expected because the Brus model uses infinite square well-type quantum confinement.

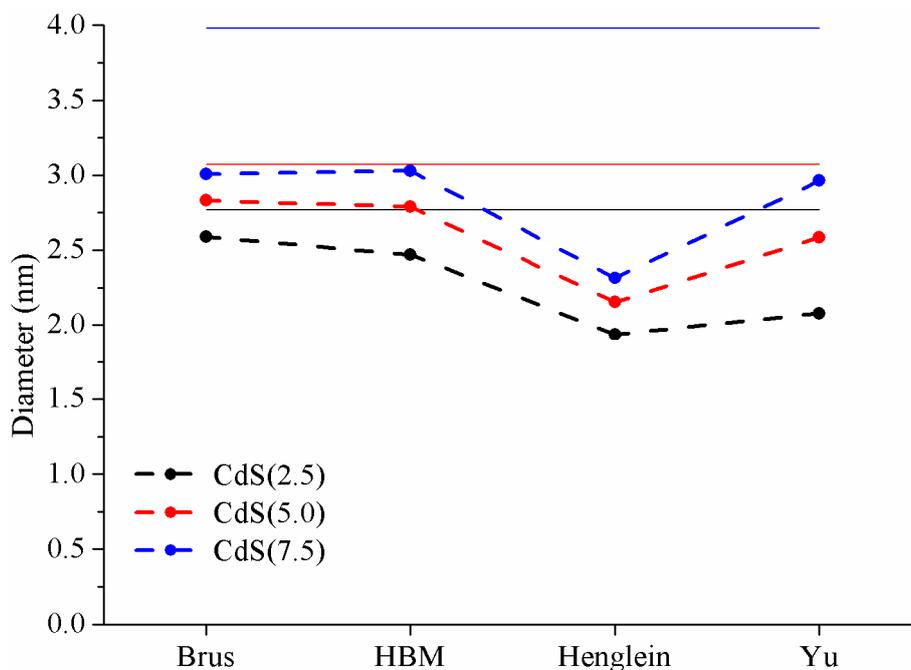
### 3.3.3. Henglein Model and Yu Equation

Now, the empirical models that describe the direct relation between the absorption wavelength ( $\lambda_a$ ) and the diameter will be addressed.

The sizes of CdS NPs according to Henglein (Equation (4)) were 1.94 nm for CdS(2.5), 2.15 nm for CdS(5.0), and 2.31 nm for CdS(7.5), respectively.

The last formula to be considered arose from an empirical model developed by Yu et al. The sizes calculated from the Equation (5) were 2.08 nm, 2.58 nm, and 2.96 nm, respectively.

The summary of the results is presented in Figure 12 and Table 3.



**Figure 12.** Comparison among the nanoparticles’ size obtained with the theoretical methods studied in this paper and the experimental values obtained with TEM images (solid lines).

**Table 3.** Results’ deviation between the different theoretical models estimation for the size and the real measurements obtained with TEM analysis.

NPs	Brus	HBM	Henglein	Yu
CdS(2.5)	−6%	−11%	−30%	−25%
CdS(5.0)	−8%	−9%	−30%	−16%
CdS(7.5)	−24%	−24%	−42%	−26%

Figure 12 shows that, in general, the numerical result obtained from the four models was lower than the mean size measured in the TEM images (negative sign in Table 3). Additionally, the models that were closest to the TEM image measurements were those that related the absorption edge energy to the nanoparticle radius. Both the Brus equation and HBM model showed similar results for the

three samples and were more accurate for smaller NP diameters. The empirical models presented less accurate size estimation than their theoretical counterparts, especially the Henglein model. A remarkable observation was that all models evidenced poorer results for larger nanoparticles. As we showed in Figure 5B, the dispersion of results was bigger when the absorption edge was slightly higher than bulk energy. In other words, models were more imprecise when nanoparticles were bigger. In these cases, it was crucial to know the accurate value for the bandgap energy of the NP.

The difference between the diameter estimated empirically by the TEM images and the theoretical result decreased for the smaller nanoparticles. These differences may be considered negligible, since they may be smaller than the dispersion of sizes present in as-synthesized colloidal NPs.

#### 4. Conclusions

CdS nanoparticles were synthesized by thiolate decomposition. The CdS size was controlled by the addition of sulphur in the synthesis process. It was verified that the size of the nanoparticles increased with the addition of sulphur.

Optical absorption and photoluminescence characterization of three different samples of nanoparticles were performed and their size was calculated using four theoretical methods: The Brus equation, the HBM formula, and the empirical formulas by Henglein et al. and Yu et al., respectively. TEM study was performed and we verified that for small sizes, the Brus model was the most accurate. The Brus and HBM models presented very similar results for CdS NPs, but for PbS and ZnS NPs the HBM always estimated smaller diameters compared to Brus for the same bandgap energy of the NPs. In addition, the HBM model was more sensitive to knowing the exact value of  $E_n$  due to sharp variation of size for energies closest to NPs'  $E_b$ , especially for PbS NPs. In our experiment with CdS NPs, the worse estimation of sizes was obtained by the Henglein formula.

Issues arising from imprecise material parameter knowledge were evaluated. In the theoretical models studied, it is noteworthy that masses did not affect the estimation of size significantly. To obtain an accurate value of the bandgap energy of the NP is more significant for size estimation than effective mass. However,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$ , and  $m^*$  parameters must be well known, since errors in their values may lead to nonnegligible errors in the size estimation, especially for energies slightly higher than the bulk bandgap. These considerations must be taken into account in the theoretical models, regardless of the type of nanoparticles that are being studied.

**Author Contributions:** F.R.-M. designed the experiments; F.R.-M. performed the experiments; F.R.-M., J.C.F., J.L.A., and S.F.d.Á. analyzed the data; F.R.-M. wrote the original paper draft; J.C.F. and S.F.d.Á. supervised and performed critical revisions of the paper; S.F.d.Á., J.L.A., and D.V. revised the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research was supported financially by the Conselleria d'Educació, Investigació, Cultura i Esport from Generalitat Valenciana under the projects GV/2017/012 and AICO/2017/148.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

#### References

1. Kiyohara, S.; Fujiwara, M.; Matsubayashi, F.; Mori, K. Organic light-emitting microdevices fabricated by nanoimprinting technology using diamond molds. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3686–3690. [[CrossRef](#)]
2. Pu, Y.; Chen, Y. Solution-processable bipolar hosts based on triphenylamine and oxadiazole derivatives: Synthesis and application in phosphorescent light-emitting diodes. *J. Lumin.* **2016**, *170*, 127–135. [[CrossRef](#)]
3. Alonso, J.L.; Ferrer, J.C.; Rodríguez-Mas, F.; Fernández de Ávila, S. Improved P3HT:PCBM photovoltaic cells with two-fold stabilized PbS nanoparticles. *Optoelectron. Adv. Mat.* **2016**, *10*, 634–639.
4. Pugazhendhi, A.; Edison, T.N.J.I.; Karuppusamy, I.; Kathivel, B. Inorganic nanoparticles: A potential cancer therapy for human welfare. *Int. J. Pharm.* **2018**, *539*, 104–111. [[CrossRef](#)]
5. Pavel, F.M.; Mackay, R.A. Reverse micellar synthesis of a nanoparticle/polymer composite. *Langmuir* **2000**, *16*, 8568–8574. [[CrossRef](#)]

6. Feldheim, D.L.; Keating, C.D. Self-assembly of single electron transistors and related devices. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 1–12. [[CrossRef](#)]
7. Granot, E.; Patolsky, F.; Willner, I. Electrochemical assembly of a CdS semiconductor nanoparticle monolayer on surfaces: Structural properties and photoelectrochemical applications. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5875–5881. [[CrossRef](#)]
8. Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Monrós, G.; Tena, M.A.; Orera, V.M.; Carda, J. The preparation of CdS particles in silica glasses by a sol-gel method. *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 1–5. [[CrossRef](#)]
9. Ferrer, J.C.; Salinas-Castillo, A.; Alonso, J.L.; Fernández de Ávila, S.; Mallavia, R. Direct synthesis of PbS nanocrystals capped with 4-fluorothiophenol in semiconducting polymer. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *122*, 459–462. [[CrossRef](#)]
10. Schmitt, S.; Arditty, S.; Leal-Calderon, F. Stability of concentrated emulsions. *Interface Sci. Technol.* **2004**, *4*, 607–639. [[CrossRef](#)]
11. Tauc, J.; Menth, A. State in the gap. *J. Non-Cryst. Solids* **1972**, *8–10*, 569–585. [[CrossRef](#)]
12. Osuwa, J.C.; Oriaku, C.I.; Kalu, I.A. Variation of optical band gap with post deposition annealing in CdS/PVA thin films. *Chalcogenide Lett.* **2009**, *6*, 433–436.
13. Brus, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555–2560. [[CrossRef](#)]
14. Das, R.; Pandey, S. Comparison of optical properties of bulk and nano crystalline thin films of CdS using different precursors. *Int. J. Mater. Sci.* **2011**, *1*, 35–40.
15. Moffitt, M.; Eisenber, A. Size Control of nanoparticles in Semiconductor-Polymer Composites. 1. Control via Multiplet Aggregation Numbers in Styrene-Based Random Ionomers. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1178–1184. [[CrossRef](#)]
16. Yu, W.W.; Qu, L.H.; Guo, W.Z.; Peng, X.G. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854–2860. [[CrossRef](#)]
17. Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation*, 5th ed.; Elsevier: Heidelberg, Germany, 2008; ISBN 978-1-4419-2308-0.
18. Rodríguez-Mas, F.; Fernández de Ávila, S.; Ferrer, J.C.; Alonso, J.L. Expanded Electroluminescence in High Load CdS Nanocrystals PVK-Based LEDs. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1212. [[CrossRef](#)]
19. Hullavard, N.V.; Hullavard, S.S.; Karulkar, P.C. Cadmium sulphide (CdS) nanotechnology: Synthesis and applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 3272–3299. [[CrossRef](#)]
20. Zhou, A.P.; Sheng, W.D. Electron and hole effective masses in self-assembled quantum dots. *Eur. Phys. J. B.* **2009**, *68*, 233–236. [[CrossRef](#)]
21. Tan, S.G.; Jalil, M.B.A. 2—Nanoscale physics and electronics. In *Introduction to the Physics of Nanoelectronics*, 1st ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2012; pp. 23–77. [[CrossRef](#)]
22. Unni, C.; Philip, D.; Smitha, S.L.; Nissamudeen, K.M.; Gopchandran, K.G. Aqueous synthesis and characterization of CdS, CdS:Zn<sup>2+</sup> and CdS:Cu<sup>2+</sup> quantum dots. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2009**, *72*, 827–832. [[CrossRef](#)]
23. Praus, P.; Svoboda, L.; Horínková, P. Preparation and optical absorption of CdS, ZnS, ZnXCd1-XS and core/shell CdS/ZnS nanoparticles. *Nanocon* **2013**, *10*, 16–18.
24. Dey, P.C.; Das, R. Photoluminescence quenching in ligand free CdS nanocrystals due to silver doping along with two high energy surface states emission. *J. Lumin.* **2017**, *183*, 368–376. [[CrossRef](#)]
25. Henglein, A. Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861–1873. [[CrossRef](#)]
26. Wang, Y.; Suna, A.; Mahler, W.; Kasowski, R. PbS in polymers. From molecules to bulk solids. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 7315–7322. [[CrossRef](#)]
27. Nanda, K.K.; Kruis, F.E.; Fissan, H.; Behera, S.N. Effective mass approximation for two extreme semiconductors: Band Gap of PbS and CuBr nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 5035. [[CrossRef](#)]
28. Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5649–5655. [[CrossRef](#)]
29. Boles, M.A.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D.V. The surface science of nanocrystals. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 141–153. [[CrossRef](#)]

30. Ferrer, J.C.; Salinas-Castillo, A.; Alonso, J.L.; Fernández de Ávila, S.; Mallavia, R. Influence of SPP co-stabilizer on the optical properties of CdS quantum dots grown in PVA. *Phys. Procedia* **2009**, *2*, 335–338. [[CrossRef](#)]
31. Heiba, Z.K.; Mohamed, M.B.; Imam, N.G. Fine-tune optical absorption and light emitting behavior of the CdS/PVA hybridized film nanocomposite. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1136*, 321–329. [[CrossRef](#)]
32. Ning, Z.; Molnár, M.; Chen, Y.; Friberg, P.; Gan, L.; Ågren, H.; Fu, Y. Role of surface ligands in optical properties of colloidal CdSe/CdS quantum dots. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5848–5854. [[CrossRef](#)]
33. Brus, L. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403–4409. [[CrossRef](#)]
34. Souci, A.H.; Keghouche, N.; Delaire, J.A.; Remita, H.; Etcheberry, A.; Mostafavi, M. Structural and Optical Properties of PbS Nanoparticles Synthesized by the Radiolytic Method. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8050–8057. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



## **AGRADECIMIENTOS**

Para terminar, no me gustaría olvidarme de agradecerle a Susana su confianza al permitirme incorporarme a su grupo de trabajo y que junto a Juan Carlos han hecho posible la realización de esta tesis doctoral. Ni de José Luis, cuyos consejos y ánimos han sido fundamentales para terminar este trabajo. Tampoco me gustaría olvidarme de David y Salva, ni del resto del departamento de ingeniería de comunicaciones, donde he realizado mi investigación.

Igualmente, quiero agradecer la ayuda de Cristina Almansa del área de Instrumentación Científica del Servicios Técnicos de Investigación (SSTI) de la universidad de Alicante, donde se han llevado a cabo las medidas de TEM y AFR, y del grupo de investigación del Dr. D. Antonio Urbina, en concreto al mismo Dr. Urbina y Dr. D. José Abad que gracias a ellos ha sido posible la fabricación de una gran parte de dispositivos comentado en esta tesis. También, quiero agradecer a la Conselleria d'Educació, Investigació, Cultura i Esport de la Generalitat Valenciana, que bajo los proyectos GV/2017/012 y AICO/2017/148, han financiado esta investigación.

A mi familia y amigos, por apoyarme en esta etapa de mi vida.

A Belén, por todo.



## REFERENCIAS

1. Fleming J A. 1905. Improvements in instruments for detecting and measuring alternating electric currents. GB190424850(A).
2. Lee de Forest. 1907 (filed 1906). Device for amplifying feeble electrical currents. US Patent 841387.
3. Shockley W. 1951 (filed 1948). Circuit element utilizing semiconductor. US Patent 2569347.
4. Ashcroft N, Mermin N. 1976. The Semiclassical Model of Electron Dynamics in *Solid States Physics*. Ed Saunders College. Philadelphia.
5. Mikulski C M, Russo P J, Saran M S, MacDiarmid A G, Garito A F, Heeger A J. Synthesis and structure of metallic polymeric sulfur nitride, (SN)<sub>x</sub>, and its precursor, disulfur dinitride, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. J Am Chem Soc. 1975; 97(22): 6358-6363.
6. Ito T, Shirakawa H, Ikeda S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. J Polym Sci Pol Chem. 1974; 12(1): 11-20.
7. Ito T, Shirakawa H, Ikeda S. Thermal cis-trans isomerization and decomposition of polyacetylene. J Polym Sci Pol Chem. 1975; 13(8):1943-1950.
8. Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. J Chem Soc Chem Commun. 1977; 16: 578-580.
9. Tsumura A, Koezuka H, Ando T. macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. Appl Phys Lett. 1986; 49(18): 1210-1212.
10. Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett. 1987; 51(12): 913-915.
11. Feast W J, Tsibouklis J, Pouwer K L, Goenendaal L, Meijer E W. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. Polymer. 1996; 37(22): 5017-5047.
12. Patil A O, Heeger A J, Wudl F. Optical properties of conducting polymers. Chem Rev. 1988; 88(1): 183-200.
13. Naarmann H, Theophilou N. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. Synth Met. 1987; 22(1): 1-8.
14. Natta G, Mazzanti G, Corradini P. Polimerizzazione stereospecifica dell' acetilene. Atti Accad Naz Lin. 1958; 25: 3-12.
15. Shirakawa H, Ikeda S. Infrared spectra of poly(acetylene). Polymer J. 1971; 2(2): 231-244.
16. Masuda T, Higashimura T. Polyacetylenes with substituents: Their synthesis and properties. Adv Polym Sci. 1986; 81: 121-165.
17. Baeyer A, Landberg L. Ueber synthesen mittelst des phenylacetylens und seiner derivate. Ber Deutsch Chem Ges. 1882; 15(1): 57-61.
18. Glaser C. Beiträge zur kennntniss des acetenylbenzols. Ber Deutsch Chem Ges. 1869; 2(1): 422-444.
19. Wegner G. Polymerisation von derivaten des 2,4-hexadiin-1,6-diols im kristallinen zustand. Z Naturforsch. 1969; 24b: 824-832.
20. Speight J G, Kovacic P, Koch F W. Synthesis and properties of polyphenyls and polyphenylenes. J Macromol Sci Rev Macromol Chem. 1971; C5(2): 295-386.
21. Naarmann H, Beaujean M, Merenyi R, Viehe H G. Dimerization and oligomerization by dehydrogenation as a general synthetic principle (1). Part I. Polym Bull. 1980; 2(6): 363-372.
22. Kovacic P, Jones M B. Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst oxidant systems: poly(p-phenylene). Chem Rev. 1987; 87(2): 357-379.
23. Masse M A, Schlenoff J B, Karasz F E, Thomas E L. Crystalline phases of electrically conductive poly (p-phenylene vinylene). J Polym Sci Polym Phys. 1989; 27(10): 2045-2059.
24. Müllen K. Extended  $\pi$ -systems in conjugated oligomers and polymers-the longer, the better? Pure Appl Chem. 1993; 65(1): 89-96.
25. Yu L, Chen M, Dalton L R. Ladder polymers: Recent developments in syntheses, characterization, and potential applications as electronic and optical materials. Chem Mater. 1990; 2(6): 649-659.
26. Jen K-Y, Miller G G, Elsenbaumer R L. High conducting, soluble and environmentally-stable poly (3-alkylthiophenes). J Chem Soc Chem Commun. 1986; 17: 1346-1347.

27. Salaneck W R, Inganäs O, Thémans B, Nilsson J O, Sjögren B, Österholm J-E, Brédas J L, Svensson S. Thermochromism in poly(3-hexylthiophene) in the solid state: A spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects. *J Chem Phys.* 1988; 88(8): 4613-4619.
28. Tashiro K, Ono K, Minagawa Y, Kobayashi M, Kawai T, Yoshino K. Structure and thermochromic solid-state phase transition of poly (3-alkylthiophene). *J Polym Sci Part B: Polym Phys.* 1991; 29(10): 1223-1233.
29. Scherr E M, Mac Diarmid A G, Manohar S K, Masters J G, Sun Y, Tang X, Druy M A, Glatkowski P J, Cajipe V B, Fischer J E, Cromack K R, Jozefowicz M E, Ginder J M, McCall R P, Epstein A J. Polyaniline: Oriented films and fibers. *Synth Met.* 1991; 41(1-2): 735-738.
30. Garnier F, Horowitz G, Peng X, Fichou D. An all-organic "soft" thin film transistor with very high carrier mobility. *Adv Mater.* 1990; 2(12): 592-594.
31. Xu B, Fichou D, Horowitz G, Garnier F. Large enhancement of the carrier mobility in semiconducting  $\alpha$ -sexithienylene thin films by pulsed electrochemical inclusion of metal. *Adv Mater.* 1991; 3(3): 150-153.
32. Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science.* 2004; 306(5696): 666-669.
33. Kakavelakis G, Maksudov T, Konios D, Paradisanos I, Kioseoglou G, Stratakis E, Kymakis E. Efficient and highly air stable planar inverted perovskite solar cells with reduced graphene oxide doped PCBM electron transporting layer. *Adv Energy Mater.* 2012; 7(7): 1602120.
34. Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol.* 2010; 7(11): 699-712.
35. Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X F, Park J S, Zeng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y-J, Kim K S, Özyilmaz B, Ahn J-H, Hong B H, Iijima S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol.* 2012; 5(8): 574-578.
36. Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* 2008; 8(3): 902-907.
37. Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, Schedin F, Elias D C, Jaszczak J A. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys Rev Lett.* 2008; 100(1): 016602.
38. Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science.* 2008; 320(5881): 1308-1308.
39. Fan X, Zhang M, Wang X, Yang F, Meng X. Recent progress in organic-inorganic hybrid solar cells. *J Mater Chem A.* 2013; 1(13): 8694-8709.
40. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem Rev.* 1989; 89(8): 1861-1873.
41. Taylor R, Coulombe S, Otanicar T, Phelan P, Gunawan A, Lv W, Rosengarten G, Prasher R, Tyagi H. Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *J Appl Phys.* 2013; 113(1):011301.
42. Toshima N, Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New J Chem.* 1998; 22(11): 1179-1201.
43. Shipway AN, Katz E, Willner I. Nanoparticle arrays on surface for electronic, optical, and sensor applications. *ChemPhysChem.* 2000; 1(1): 18-52.
44. Vargas K M, Shon Y S. Hybrid lipid-nanoparticle complexer for biomedical applications. *J Mater Chem.* 2019; 7(5): 695-708.
45. Brun N, Mazarolles L, Pernot M. Microstructure of opaque red glass containing copper. *J Mater Sci Lett.* 1991; 10(23): 1418-1420.
46. Artioli G, Angelini I, Polla A. Crystals and phase transitions in protohistoric glass materials. *Phase Transit.* 2008; 81(2-3): 233-252.
47. Colombari P, March G, Mazarolles L, Karmous T, Ayed N, Ennabli A, Slim H. Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in Ifriqiya. *J Raman Spectrosc.* 2003; 34(3): 205-213.
48. Leonhard U. Optical metamaterials: Invisibility cup. *Nat photonics.* 2007; 1(4): 207-208.
49. McMahon S J, Currell F J. 2013. Gold nanoparticles for imaging and radiotherapy in *Frontiers of Nanoscience*. Vol 5. Ed S. Huw Oxford: (Elsevier). 65-93.

50. Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *J Phys Chem.* 1986; 90(12): 2555-2560.
51. Alivisatos A P. Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots. *Science.* 1996; 271(5251): 933-937.
52. Thomas J R. Preparation and magnetic properties of colloidal cobalt particles. *J Appl Phys.* 1966; 37(7): 2914-2915.
53. Grubbs R B. Roles of polymer ligands in nanoparticle stabilization. *Polym Rev.* 2007; 47(2): 197-215.
54. Cho S H, Park S M. Electrochemistry of conductive polymers 39. Contacts between conducting polymers and noble metal nanoparticles studied by current-sensing atomic force microscopy. *J Phys Chem B.* 2006; 110(51): 25656-25664.
55. Bel Haj Mohamed N, Haouari M, Ebdelli R, Zaaboub Z, Habchi M M, Hassen F, Maaref H, Ben Ouada H. Role of surface modification of CdS nanoparticles on the performance of hybrid photovoltaic devices based on p-phenylenevinylene derivate. *Physica E.* 2015; 69: 145-152.
56. Ferrer J C, Salinas-Castillo A, Alonso J L, Fernández de Ávila S, Mallavia R. Direct synthesis of PbS nanocrystals capped with 4-fluorothiophenol in semiconducting polymer. *Mater Chem Phys.* 2010; 122(2-3): 459-462.
57. Fernández de Ávila S, Ferrer J C, Alonso J L, Mallavia R, Rakka B. Facile Preparation of Optically Tailored Hybrid Nanocomposite. *J Nanomater.* 2014; 671670: 7.
58. Oriani R A. Ostwald ripening of precipitates in solid matrices evolution des precipites dans les matrices solides Ostwald-reifung von ausscheidungen in festen grundgefügen. *Acta Metall.* 1964; 12(12): 1399-1409.
59. Curri M L, Agostino A, Leoc G, Mallardi A, Cosma P, Della Monica M. Development of a novel enzyme&semiconductor nanoparticles system for biosensor application. *Mat Sci Eng C.* 2002; 22(2): 423-426.
60. Pavel F M, Mackay R A. Reverse micellar synthesis of a nanoparticle/polymer composite. *Lagmiur.* 2000; 16(23): 8568-8574.
61. Granot E, Patolsky F, Willner I. Electrochemical assembly of a CdS semiconductor nanoparticle monolayer surfaces: Structural properties and photoelectrochemical applications. *J Phys Chem B.* 2004; 108(19): 5875-5881.
62. Miyake M, Matsumoto H, Nishizawa M, Sakata T, Mori H, Kuwabata S, Yoneyama H. Characterization of covalently immobilized Q-CdS particles on Au(111) by scanning tunnelling microscopy and tunnelling spectroscopy with high reproducibility. *Lagmiur.* 1997; 13(4): 742-746.
63. Chamorro Posada P, Martín Gil J, Martín Ramos P, Navas Gracia L M. 2008. Configuración y principio de operación de los OLEDs in *Fundamentos de la Tecnología OLED*. Ed. Universidad de Valladolid.
64. Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl Phys Lett.* 1986; 48(2): 183-185.
65. Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science.* 1995; 270(5243): 1789-1791.
66. Otieno F, Mutuma B K, Airo M, Ranganathan K, Erasmus R, Coville N, Wamwangi D. Enhancement of organic photovoltaic device performance via P3HT:PCBM solution heat treatment. *Thin Solid Films.* 2017; 625: 62-69.
67. Ng A, Liu X, Jim W Y, Djuric A B, Lo K C, Li S Y, Chan W K. P3HT:PCBM solar cells – The choice of source material. *J Appl Polym Sci.* 2014; 131(2): 39776.
68. Tonneau D, Dallaporta H. Chemical vapour deposition. 1994. 1<sup>st</sup> COMETT Summer School. Thin film processing and characterization.
69. Mattana G, Loi A, Woytasik M, Barbaro M, Noël V, Piro B. Inkjet-printing: A new fabrication technology for organic transistor. *Adv Mater Technol.* 2017; 2(10): 1700063.
70. Cazabat A M, Heslot F, Carles P, Troian S M. Hydrodynamic fingering instability of driven wetting films. *Adv Coll Inter Sci.* 1992; 39: 61-75.
71. Aytouna M, Paredes J, Shahidzadeh-Bonn N, Moulinet S, Wagner C, Amarouchene Y, Eggers J, Bonn D. Drop formation in Non-Newtonian fluids. *Phys Rev Lett.* 2013; 110(3): 034501.
72. Haque R I, Vie R, Germainy M, Valbin L, Benaben P, Boddaert X. Inkjet printing of high molecular weight PVD-TrFE for flexible electronics. *Fle Print Elec.* 2016; 1(1): 015001.

73. Khan S, Lorenzelli L, Dahiya R S. Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: A review. *IEEE Sen J.* 2015; 15(6): 3164-3185.
74. Pardo D A, Jabbour G E, Peyghambarian N. Application of screen printing in the fabrication of organic light-emitting devices. *Adv Mater.* 2000; 12(17): 1249-1252.
75. Sandström A, Dam H F, Krebs F C, Edman L. Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating. *Nat Commun.* 2012; 3: 1002.
76. Grau G, Cen J, Kang H, Kitsomboonloha R, Scheideler W J, Subramanian V. Gravure-printed electronics: recent progress in tooling development, understanding of printing physics, and realization of printed devices. *Fle Print Elec.* 2016; 1 (2): 023002.
77. Jeong S-H, Ahn S, Lee T-W. Strategies to improve electrical and electronic properties of PEDOT:PSS for organic and perovskite optoelectronic devices. *Macromol Res.* 2019; 27(1): 2-9.
78. Rivnay J, Inal S, Collins B A, Sessolo M, Stravrinidou E, Strakosas X, Tassone C, Delongchamp D M, Malliaras G G. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nat Commun.* 2016; 7:11287.
79. de Kok M, Beuchel M, Vulto S, van der Weijer P, Meulenkamp E, de Winter S, Mank A, Vorstenbosch H, Weijtens C, van Elsbergen V. Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs. *Phys Status Solidi A-Appl Mat Sci.* 2004; 201(6): 1342-1359.
80. Nguyen V C, Lee P S. Resistive switching memory phenomena in PEDOT PSS: Coexistence of switchable diode effect and write once read many memory. *Sci Rep.* 2016; 6(1): 19594.
81. Jiang X, Wang Z, Han W, Liu Q, Lu S, Wen Y, Hou J, Huang F, Peng S, He D, Cao G. High performance silicon-organic hybrid solar cells via improving conductivity of PEDOT:PSS with reduced graphene oxide. *Appl Surf Sci.* 2017; 407: 398-404.
82. Cai Y, Tang L, Xiang J, Ji R, Lai S, Lau S P, Zhao J, Kong J, Zhang K. High performance ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoflakes/PVK heterojunction. *Appl Phys Lett.* 2016; 109(7): 073103.
83. Mahler A, Schilink H, Saf R, Stelzer F, Meghdadi F, Pogantsch A, Leising G, Moller K, Besenhard J. Blue-green light emitting poly(phenylenevinylene) derivatives as candidates for polymers LEDs: Synthesis and characterization. *Macromol Chem Phys.* 2004; 205(4): 1840-1850.
84. Grigoras A G. A review on medical applications of poly(N-vinylcarbazole) and its derivatives. *Int J Polym Mater Polym Biomater.* 2016; 65(17): 888-900.
85. de Morais T D, Chaput F, Lahlil K, Boilor J P. Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes. *Adv Mater.* 1999; 11(2): 107-112.
86. Kido J, Shionoya H, Nagai K. Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole). *Appl Phys Lett.* 1995; 67(16): 2281-2283.
87. Gill W D. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole. *J Appl Phys.* 1972; 43(12):5033-5040.
88. Zhang Y, Hu Y, Chen J, Zhou Q, Ma D. Charge carrier injection and transport in PVK: Alq<sub>3</sub> blend films. *J Phys D: Appl Phys.* 2003; 36(16): 2006-2009.
89. Goes M, Verhoeven J W, Hofstraat H, Brunner K. OLED and PLED devices employing electrogenerated, intramolecular charge-transfer fluorescence. *ChemPhysChem.* 2003; 4(4): 349-358.
90. Alonso J L, Ferrer J C, Fernández de Ávila S. Influence of the excitation voltage on the electroluminescence of PVK-based polymer light emitting diodes with different electrochemically-deposited PANI buffer layers. *J Optoelectron Adv Mater.* 2008; 10(10): 3150-3157.
91. David C, Piens M, Geuskens G. Luminescence studies in polymers – II: Temperature effect on polyvinylcarbazole fluorescence. *Eur Polym J.* 1972; 8(11): 1291-1297.
92. Ye T, Chen J, Ma D. Electroluminescence of poly(N-vinylcarbazole) films: fluorescence, phosphorescence and electromers. *Phys Chem Chem Phys.* 2010; 12: 15410-15413.
93. Calió L, Kazim S, Grätzel M, Ahmad S. Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angew Chem Int Edit.* 2016; 55(47): 14522-14545.
94. Marrocchi A, Lanari D, Facchetti A, Vaccaro L. Poly(3-hexylthiophene): synthetic methodologies and properties in bulk heterojunction solar cells. *Energy Environ Sci.* 2012; 5(9): 8457-8474.
95. Shaheen S E, Radspinner R, Peyghambarian N, Jabbour G E. Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing. *Appl Phys Lett.* 2001; 79(18): 2996-2998.

96. Cho N S, Park J-H, Lee S-K, Lee J, Shim H-K, Park M-J, Hwang D-H, Jung B-J. Saturated and efficient red light-emitting fluorene-based alternating polymers containing phenothiazine derivatives. *Macromolecules*. 2006; 39(1): 177-183.
97. Wöbkenberg P H, Bradley D D C, Kronholm D, Hummelen J C, de Leeuw D M, Cölle M, Anthopoulos T D. High mobility n-channel organic field-effect transistors based on soluble C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerene derivatives, *Synth Metals*. 2008; 158(11): 468-472.
98. Piris J, Dykstra T E, Bakulin A A, van Loosdrecht P H M, Knulst W, Trinh M T, Schins J M, Siebbeles L D A. Photogeneration and ultrafast dynamics of excitons and charges in P3HT/PCBM blends. *J Phys Chem C*. 2009; 113(32): 14500-14506.
99. Herron N, Wang Y, Eckert H. Characterization of Surface-Capped, Size-Quantized CdS Clusters. Chemical Control of Cluster Size. *J Am Chem Soc*. 1990; 112: 1322-1326.
100. Singa-ngah M, Tubtimtae A. One-pot synthesis of Cd<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Te semiconductor as a sensitizer on TiO<sub>2</sub> mesoporous for potential solar cells devices. *Appl Phys A*. 2015; 1201(2): 757-764.
101. Pan Z, Zhao K, Wang J, Zhang H, Feng Y, Zhong X. Near infrared absorption of CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> alloyed quantum dot sensitized solar cells with more than 6% efficiency and high stability. *ACS Nano*. 2013; 7(6): 5215-5222.
102. Hullavarad N V, Hullavarad S S, Karulkar P C. Cadmium sulphide (CdS) nanotechnology: Synthesis and applications. *J Nanosci Nanotechnol*. 2008; 8(7): 3272-3299.
103. Huggins M L. Evidence from crystal structures in regard to atomic structures. *Phys Rev*. 1926; 27: 286.
104. Freichs R. the phot-conductivity of "incomplete phosphors". *Phys Rev*. 1947; 72: 594.
105. Wang S, Yang S, Yang C Li Z, Wang J, Ge W. Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) photoconductivity enhancement induced by doping with CdS nanocrystals through chemical hybridization. *J Phys Chem B*. 2000; 104(50): 11853-11858.
106. Nenna G, Masala S, Bizzarro V, Re M, Pesce E, Minarini C, Di Luccio T. Particle size dependence of resonant-tunneling effect induced by CdS nanoparticles in a poly(N-vinylcarbazole) polymer matriz. *J Appl Phys*. 2012; 112(4): 044508.
107. Molaei M, Marandi M, Saievar-Iranizad E, Taghavinia N, Liu B, Sun H D, Sun X W. Near-white emitting QD-LED based on hydrophilic CdS nanocrystals. *J Lumin*. 2012; 132(2): 467-473.
108. Imran M, Ikram M, Shahzadi A, Dilpazir S, Khan H, Shahzadi I, Amber Yousaf S, Ali S, Huang Y. High-performance solution-based CdS-conjugated hybrid polymer solar cells. *RSC Adv*. 2018; 8(32): 18051-18058.
109. Wang Y, Suna A, Mahler W, Kasowski R. PbS in polymers. From molecules to bulk solids. *J Chem Phys*. 1987; 87(12): 7315-7322.
110. Sadovnikov S I, Gusev A I, Rempel A A. Nanostructured lead sulfide: synthesis, structure and properties. *Russ Chem Rev*. 2016; 85(7): 731-758.
111. Gibson A F. The absorption spectra of solid lead sulphide, selenide and telluride. *Proc Phys Soc Sec B*. 1950; 63(10): 756-767.
112. Schoolar R B, Dixon J R. Optical constants of lead sulfide in the fundamental absorption edge region. *Phys Rev*. 1965; 137(2A): 667-670.
113. Peng L, Tang J, Zhu M. Recent development in colloidal quantum dots photovoltaics. *Front Optoelectron*. 2012; 5(4): 358-370.
114. Piliego C, Manca M, Kroon R, Yarema M, Szendrei K, Andersson M R, Heiss W, Loi M A. Charge separation dynamics in a narrow band gap polymer-PbS nanocrystal blend for efficient hybrid solar cells. *J Mater Chem*. 2012; 22(46): 24411-24416.
115. Preetha K C, Remadevi T L. Optimizaion of PbS thin films using different metal ion sources for photovoltaic applications. *J Mater Sci-Mater Electron*. 2013; 24(2): 489-498.
116. Watt A A R, Blake D, Warner J H, Thomsen E A, Tavenner E L, Rubinsztein-Dunlop H, Meredith P. Lead sulfide nanocrystal: conducting polymer solar cells. *J Phys D-Appl Phys*. 2005; 38(12): 2006-2012.
117. Zhao N, Osedach T P, Chang L-Y, Geyer S M, Wanger D, Binda M T, Arango A C, Bawendi M G, Bulovic V. Colloidal PbS quantum dot solar cells with high fill factor. *ACS Nano*. 2010; 4(7): 3743-3752.

118. Das R, Pandey S. Comparison of Optical Properties of Bulk and Nano Crystalline Thin Films of CdS Using Different Precursors. *Int J Mater Sci.* 2011; 1(1): 35-40.
119. Mercy A, Salvaraj R S, Boaz B M, Anandhi A, Kanagadurai R. Synthesis, structural and optical characterisation of cadmium sulphide nanoparticles. *IJPAP* 2013; 51:448-452.
120. William Yu W, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, Xiaogang Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chem Mater* 2003; 15(14): 2854-2860.
121. Tauc J, Mentha A. State in the gap. *J Non-Cryst Solids.* 1972; 8-10: 569-585.
122. Osuwa J C, Oriaku C I, Kalu I A. Variation of optical band gap with post deposition annealing in CdS/PVA thin films. *Chalcogenide Lett* 2009; 6(9): 433-436.
123. Roucoux A, Schulz J, Patin H. Reduced transition metal colloidal: A novel family of reusable catalysts? *Chem Rev.* 2002; 102(10): 3757-3778.
124. Lin Y, Finke R G. A more general approach to distinguishing "homogeneous" from "heterogeneous" catalysis: Discovery of polyoxoanion – and  $Bu_4N^+$  – stabilized, isolable and redissoluble, high-reactivity Ir<sup>-190-450</sup> nanocluster catalysts. *Inorg Chem.* 1994; 33(22): 4891-4910.
125. Alonso J L, Ferrer J C, Rodríguez-Mas F, Fernández de Ávila S. Improved P3HT:PCBM photovoltaic cells with two-fold stabilized PbS nanoparticles. *Optoelectron Adv Mater – Rapid.* 2016; 10(9-10): 634-639.
126. Ferrer J C, Fernández de Ávila S, Alonso J L. Synthesis of PbS / semiconducting polymer nanocomposites via thiolate decomposition. 2015 10<sup>th</sup> Spanish Conference on Electron Devices (CDE). Madrid 2015; 1-4.
127. Wise F W. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. *Acc Chem Res.* 2000; 33(11):773-780.
128. Al-Ibrahim M, Roth H K, Zhokhavets U, Gobsch G, Sensfuss S. Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2005; 85(1):13-20.
129. Vanlaeke P, Swinnen A, Haeldermans I, Vanhoyland G, Aernouts T, Cheyens D, Deibel C, D'Haen J, Heremans P, Poortmans J, Manca J V. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2006; 90(14):2150-2158.
130. Padinger F, Rittberger R S, Sariciftci N S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Adv Funct Mater.* 2003; 13(1):85-88.
131. Unni C, Daizy P, Smitha S L, Nissamudeen K M, Gopchandran K G. Aqueous synthesis and characterization of CdS, CdS:Zn<sup>2+</sup> and CdS:Cu<sup>2+</sup> quantum dots. *Spectrochim acta A mol biomol spectrosc.* 2009; 72(4): 827-832.
132. Yu W, Qu L, Guo W, Peng X. Experimental determination of extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals. *Chem Mater.* 2003; 15(14): 2854-2860.
133. Praus P, Svoboda L, Horinková P. Preparation and optical absorption of CdS, ZnS, Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S and core/shell CdS/ZnS nanoparticles. *Nanocon.* 2013; 10: 16-18.
134. Dey P Ch, Das R. Photoluminescence quenching in ligand free CdS nanocrystals due to silver doping along with two high energy surface states emission. *J Lumin.* 2017; 183: 368-376.
135. Rodríguez-Mas F, Fernández de Ávila S, Ferrer J C, Alonso Serrano J L. Size control of semiconductor nanoparticles by addition of sulphur for integration into light-emitting diodes. 6<sup>TH</sup> International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. 11/03/2019. Sitges, España.
136. Hullavard NV; Hullavard SS, Karulkar PC, Cadmium sulphide (CdS) nanotechnology: Synthesis and applications. *J Nanosci Nanotechnol.* 2008; 8(7): 3272-3299.
137. Brus L. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J Chem Phys.* 1984; 80(9): 4403-4409.
138. Souci A H, Keghouche N, Delaire J A, Remita H, Etcheberry A, Mostafavi M. Structural and optical properties of PbS nanoparticles synthesized by the radiolytic method. *J Phys Chem C.* 2009; 113(19): 8050-8057.
139. Spanhel L, Haase M, Weller H, Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles *J Am Chem Soc.* 1987; 109(19): 5649-5655.

140. Banerjee R, Jayakrishnan R, Ayyub P. Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles. *J Phys Condens Matter*. 2000; 12: 10647-10654.
141. Rodríguez-Mas F, Ferrer J C, Alonso J L, Valiente D, Fernández de Ávila, S. A comparative study of theoretical methods to estimate semiconductor nanoparticles' size. *Crystals*. 2020; 10; 226.
142. Youssef H A, Ali Z I, Afify T A, Bekhit M. Preparation of cadmium sulphide/polystyrene nanocomposites films using gamma irradiation. *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2018; 28; 1187-1194.
143. Kim J I, Kim J, Lee J, Jung D-R, Kim H, Choi H, Lee S, Byun S, Kang S, Park B. Photoluminescence enhancement in CdS quantum dots by thermal annealing. *Nanoscale Res Lett*. 2012; 7: 482.
144. Wang S, Yang S, Yang C, Li Z, Wang W, Ge W. Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) photoconductivity enhancement induced by doping with CdS nanocrystals through chemical hybridization. *J Phys Chem*. 2000; 104: 11853-11853.
145. Márquez-Marín J, Torres-Castanedo, C G, Torres-Delgado G, Aguilar-Frutis M A, Castanedo-Pérez R, Zelaya-Ángel O. Very Sharp zinc blende-wurtzite phase transition of CdS nanoparticles. *Superlattices microstruct*. 2017; 102:442-450.
146. Johnson, G. Emission properties of vinylcarbazole polymers. *J Chem Phys*. 1975; 62(12):4697.
147. de Sainte Claire P. Molecular Simulation of Excimer Fluorescence in Polystyrene and Poly(vinylcarbazole). *J Phys Chem B*. 2006; 110(14): 7334-7343.
148. Zhang Y, Peng B, Mo Y, Cao Y. Improved device efficiency and color purity: Spectral redshift and line narrowing for poly [2-methoxy, 5-(2-ethylhexyloxy) -1,4-phenylenevinylene] [2-methoxy,5-(2-ethylhexyloxy) -1,4-phenylenevinylene] via blending with phenyl-substituted poly [p-phenylene vinylene] derivatives. *Appl Phys Lett*. 2004; 85(22): 5170.
149. He R, Quin X, Yin J, Bian L, Xi H, Zhu Z. In situ synthesis of CdS/PVK nanocomposites and their optical properties. *Mater Lett*. 2003; 57: 1351-1354.
150. Bulović V, Shoustikov A, Baldo M A, Bose E, Kozlov V G, Thompson M E, Forrest S R. Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts. *Chem Phys Lett*. 1998; 287: 455-460.
151. Masala S, Bizarro V, Re M, Nenna G, Villani F, Minarini C, Di Luccio T. Photoluminescence quenching and conductivity enhancement of PVK induced by CdS quantum dots. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*. 2012; 44(7-8): 1272-1277.
152. Mizoguchi S, Santos G, Andrade A, Fonseca F, Pereda L, Iha M. Luminous efficiency enhancement of PVK based OLEDs with fac-[CIRe(CO)<sub>3</sub>(Bpy)]. *Synth Met*. 2011; 161(17-18): 1972-1975.
153. Chen W, Grouquist D, Roak J. Voltage Tunable Electroluminescence of CdTe Nanoparticle Light-Emitting Diodes. *J Nanosci Nanotechnol*. 2002; 2(1): 47-53.
154. Rodríguez-Mas F, Ferrer J C, Alonso J L, Fernández de Ávila S. Expanded Electroluminescence in High Load CdS Nanocrystals PVK-Based LEDs. *Nanomaterials*. 2019; 9(9):1212.
155. Ameri T, Dennler G, Waldauf C, Azimi H, Seemann A, Forberich K, Hauch J, Scharber M, Hingerl K, Brabec C J. Fabrication, optical modelling and color characterization of semitransparent Bulk-Heterojunction organic solar cells in an inverted structure. *Adv Funct Mater*. 2010; 20(10): 1592-1598.
156. Arias A C, Granström M, Thomas D S, Petritsch K, Friend R H. Doped conducting-polymer-semiconducting-polymer interfaces: Their use in organic photovoltaic devices. *Phys Rev B*. 1999; 60(3): 1854-1860.
157. Nyberg T. An alternative method to build organic photodiodes. *Synth Met*. 2004; 140(2-3): 281-286.
158. Liang Z, Zhang Q, Jiang L, Cao G. ZnO cathode buffer layers for inverted polymer solar cells. *Energy Environ Sci*. 2015; 8(12): 3442-3476.
159. White M S, Olson D C, Shaheen S E, Kopidakis N, Ginley D S. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic devices using a solution-derived ZnO underlayer. *Appl Phys Lett*. 2006; 89(14): 143517.
160. Zhang B, Lee D H, Chae H, Park C, Cho S M. Optimization of inverted bulk heterojunction polymer solar cells. *Korean J Chem Eng*. 2010; 27(3): 999-1002.
161. Chang J H, Chen Y H, Lin H W, Lin Y T Meng, H F, Chen E C. Highly efficient inverted rapid-drying blade-coated organic cells. *Org Electron*. 2012; 13(4): 705-709.

162. Tsuruoka T, Akamatsu K, Nawafune H. Synthesis, surface modification, and multilayer construction of mixed-monolayer-protected CdS nanoparticles. *Langmuir*. 2004; 20(25):11169-11174.
163. Huang P C, Jiang Q, Yu P, Yang L F, Mao L Q. Alkaline post-treatment of Cd(II)-glutathione coordination polymers: Toward green synthesis of water-soluble and cytocompatible CdS quantum dots with tunable optical properties. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013; 5(11):5239-5246.
164. Fernández de Ávila S, Rodríguez-Mas F, Ferrer J C, Alonso J L. Mixed Monolayer Semiconductor nanocrystals for Optimized Nanocomposites. *Nanotech France 2019 – 5<sup>th</sup> Nanotech France 2019 International Conference and Exhibition*. 26/06/2019. París, Francia.
165. Li J, Zheng Y F, Zheng D, Yu J S. Effect of organic small-molecule hole injection materials on the performance of inverted organic solar. *J Photon Energy*. 2016; 6(3):035502.
166. Sabri N S, Yap C C, Yahaya M, Salleh M M, Jumali M H H. Solution-dispersed CuO nanoparticles as anode buffer layer in inverted type hybrid organic solar cells. *Phys Status Solid A-Appl Mat Sci*. 2017; 214(1):1600418.
167. Dwivedi S K, Tiwari D C, Tripathi S K, Dwivedi P K, Dipak P, Chandel T, Prasad N E. Fabrication and properties of P3HT:PCBM/Cu(2)SnSe3(CTSe) nanocrystals based inverted hybrid. *Sol Energy*. 2019; 187:167-174.
168. Rodríguez-Mas F, Fernández de Ávila S, Ferrer J C, Alonso J L. Handling ligands on PbS nanoparticles Surface for optimization of photovoltaic devices. *Nanomaten 2019 – 5<sup>TH</sup> Nanomaterials for Energy and Environment 2019*. 26/06/2019. París, Francia.
169. Qu L, Liu Y, Baek J B, Dai L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano*. 2010; 4(3):1321-1326.
170. Schwierz F. Graphene transistors. *Nat Nanotechnol*. 2010; 5(7):487-496.
171. Marsden A J, Papageorgiou D G, Vallés C, Liscio A, Palermo V, Bissett M A, et al. Electrical percolation in graphene-polymer composites. *2D Mater*. 2018; 1:8694-8709.
172. Liu Y F, Feng J, Zhang Y F, Cui H F, Yin D. Improved efficiency of indium-tin-oxide-free organic light-emitting devices using PEDOT:PSS/ graphene oxide composite anode. *Org Electron*. 2015; 26:81-85.
173. Jiang X Y, Wang Z L, Han W H, Liu Q M, Lu S Q. High performance silicon-organic hybrid solar cells via improving conductivity of PEDOT:PSS with reduced graphene oxide. *Appl Surf Sci*. 2017; 407:398-404.
174. Susumu K, Oh E, Delehanty J B, Blanco-Canosa J B, Johnson B J, Jain V, Hervey W J, Algar W R, Boeneman K, Dawson P E, Medintz I L. Multifunctional compact zwitterionic ligands for preparing robust biocompatible semiconductor quantum dots and gold nanoparticles. *J Am Chem Soc*. 2011; 133:9480-9496.
175. Kalyuzhny G, Murray R W. Ligand effects on optical properties of CdSe nanocrystals. *J Phys Chem B*. 2015; 109:7012-7072.
176. Corral P, Rodríguez-Mas F, Alonso J L, Ferrer J C, Fernández de Ávila S. A Low-Cost IEEE 802.15.7 Communication System Based on Organic Photodetection for Device-to-Device Connections. *Sensors*. 2020; 20(3):714.