

**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES HÍBRIDAS
[OCT/s tipo-n/ Puntos Cuánticos/s tipo-p/M] FABRICADAS POR DEPOSICIÓN
EN FASE-SOLUCIÓN**

MANUEL ALEJANDRO TRIANA VALENCIA

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2018**

**DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES HÍBRIDAS
[OCT/s tipo-n/ Puntos Cuánticos/s tipo-p/M] FABRICADAS POR DEPOSICIÓN
EN FASE-SOLUCIÓN**

MANUEL ALEJANDRO TRIANA VALENCIA

**Tesis de Grado para optar el Título de PhD en Ingeniería,
con Énfasis en Ingeniería Química**

Director:

PhD Rubén Jesús Camargo Amado

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2018**

RESUMEN

En la presente investigación se realizó la síntesis y caracterización de celdas solares basadas en puntos cuánticos (PCs) de CdSe sintetizados por ruta acuosa, con la configuración: FTO/NBs de TiO_2 /PCs de CdSe/Spiro-OMeTAD/Au. Donde las nanobarras (NBs) de TiO_2 fase-rutilo actúan como el material transportador de electrones (MTE), los PCs de CdSe como capa activa, y 2,2',7,7'-tetrakis (N, N'-di-p-metoxifenilamina) -9,9'- espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD) como el material transportador de huecos (MTH). Los PCs de CdSe fueron sintetizados por ruta acuosa usando ácido mercaptosuccínico (MSA) como agente estabilizante, y se obtuvieron diferentes tamaños de PC mediante crecimiento hidrotérmico por 2, 3 y 4 h a 135 °C. La caracterización óptica de los PCs se llevó a cabo mediante la medición de los espectros de absorción y emisión (fotoluminiscencia – FL) de las dispersiones de PCs, mientras que la caracterización morfológica se realizó mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM).

En general, las celdas solares fueron fabricadas usando técnicas de deposición en fase-solución para las capas intermedias. Las NBs de TiO_2 fueron depositadas por crecimiento hidrotérmico sobre sustratos de vidrio cubiertos con película transparente conductora de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Posteriormente, los PCs se depositaron directamente sobre las NBs de TiO_2 por recubrimiento de goteo térmico (*thermal drop-coating*), empleando un marco de cobre para evitar el efecto del anillo de café. La deposición directa significa que no fue necesario el intercambio-ligando o el uso de *cross-linkers* para la deposición de los PCs, lo cual redujo el costo de fabricación y la barrera energética para la conducción dentro de la capa activa, respectivamente. Después de la deposición de los PCs, la mayoría de los dispositivos fueron calcinados a 190 °C por 1 h dentro de un horno al vacío. Luego, el Spiro-OMeTAD fue diluido en clorobenceno con dos aditivos: sal de litio (Li-TFSI) y 4-tert-butilpiridina (tBP), y se depositó por recubrimiento por rotación (*spin-coating*) sobre la capa de PCs a condiciones ambiente. Por último, los electrodos de Au fueron depositados por evaporación térmica.

La curva característica de corriente-voltaje (I-V) y el espectro de eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente (IPCE) fueron medidos para evaluar el desempeño de las celdas solares, analizando los siguientes parámetros característicos:

densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF), eficiencia de conversión de potencia (PCE) y la eficiencia cuántica externa (EQE). Los espectros infrarrojos y la difracción de rayos-X (XRD) también fueron medidos para evaluar la composición y las fases cristalinas de las capas de PCs, antes y después de la calcinación a 190 °C.

Con el fin de evaluar el efecto del tamaño de los PCs de CdSe sobre el desempeño de las celdas, se prepararon dispositivos con 3 tamaños de PC diferentes. La celda fabricada con los PCs crecidos a 3 h (3.5 nm de diámetro) mostró la mejor PCE obtenida de la curva característica J-V. Dicho resultado fue consistente con la caracterización óptica y morfológica de los PCs, la cual demostró que los PCs de 3.5 nm tenían la distribución de tamaño más estrecha y la mejor coordinación superficial PC-envolvente.

Adicionalmente, se evaluó el efecto de la calcinación de los dispositivos sobre el desempeño de las celdas. Como resultado, la calcinación de la capa de PCs a 190 °C y la infiltración a temperatura ambiente del Spiro-OMeTAD dentro de la capa activa, aumentaron simultáneamente el V_{oc} , la J_{sc} y la PCE. Aún después del calcinamiento de la capa activa y el ligero crecimiento (*in-situ*) de los PCs, los nanocristales permanecieron en el régimen de confinamiento cuántico en todas las celdas, como se demostró con la medición de absorbancia óptica en las películas de PCs. En conclusión, el calcinamiento aumentó el tamaño de los PCs y eliminó tanto el agua ligada como los ligandos en exceso, contribuyendo a un empaquetamiento de los PCs y a un mejor transporte de electrones a través de la capa activa.

La evaluación de la infiltración del MTH dentro de la capa activa bajo diferentes temperaturas también reveló un efecto positivo sobre el desempeño de las celdas. El mejoramiento del V_{oc} observado después de una semana de infiltración a temperatura ambiente, se atribuyó a la pasivación superficial de los estados trampa *in-gap* (en medio de la banda) y un débil dopaje tipo-p de los PCs inducido por la tBP, como se evidenció a través de mediciones de sonda Kelvin de barrido (SKP).

Finalmente, la mejor celda solar presentada mostró un desempeño superior al de la celda de PCs previamente reportada en la literatura [1,2], considerando que la PCE, la J_{sc} y la EQE incrementaron en un factor de 2.3, 5, y 2.7, respectivamente.

ABSTRACT

In this research, the synthesis and characterization of hybrid quantum dot solar cells (QDSCs) with structure: FTO/TiO₂ NRs/CdSe QDs/Spiro-OMeTAD/Au is presented. For these devices, the fluorine tin-oxide (FTO) substrate is the anode, rutile titanium oxide nanorods (TiO₂ NRs) constitute the electron transport material (ETM), CdSe QDs correspond to the active layer, 2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD) is the hole transport material (HTM) and gold (Au) corresponds to the cathode. CdSe QDs were synthesized by aqueous route using mercaptosuccinic acid (MSA) as the stabilizing agent, and different QD sizes were obtained by thermal growth for 2, 3 and 4 h at 135 °C. For the optical properties of the QDs, absorption and photoluminescence spectra of the colloidal solutions were measured. Average size and particle size distribution of the QDs were measured with high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM).

All layers of the devices were deposited by solution processing except the Au electrodes. Firstly, the TiO₂ NRs were directly grown on the FTO substrates by a hydrothermal route. Then, the MSA capped QDs were directly deposited on top of the rutile TiO₂ NRs by thermal drop-coating, using a copper frame to avoid the coffee-ring effect. Direct deposition means that nor ligand exchange neither cross-linkers were used for QD deposition, to avoid higher cost and larger energy barriers in the active layer, respectively. After the QDs deposition, most devices were annealed at 190 °C for 1 h inside a vacuum oven. Subsequently, Spiro-OMeTAD was diluted in chlorobenzene with two additives: lithium salt Li-TFSI and 4-tert-butylpyridine (tBP), and spin-coated onto the QD layer under air conditions. Finally, the Au electrodes were deposited by thermal evaporation on top of the devices.

The current–voltage (IV) curve and incident photon to current efficiency (IPCE) spectrum were measured to evaluate the performance of the solar cells, analyzing the characteristic parameters: short circuit current density (J_{sc}), open circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF), power conversion efficiency (PCE) and external quantum efficiency (EQE). Infrared spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) were also measured to evaluate the composition and the crystalline phases of the QD layers, before and after annealing at 190 °C.

The following can be concluded from the characterization of the QDs and solar cells. Narrow size distribution and surface coordination of the QDs grown for 3 h (diameter of 3.5 nm) determined the best PCE. The growth period to synthesize the optimum QDs can be correlated to the bright-point, where the highest photoluminescence quantum yield (PL-QY%) and narrowest full-width at half-maximum (FWHM) are reached. Simultaneous increase of the V_{oc} , J_{sc} and PCE was achieved after thermal annealing of the CdSe QD layer and room temperature infiltration of Spiro-OMeTAD. Annealing at 190 °C caused *in-situ* growth of QDs and removed linked water and excess ligands, causing dense packing of the QDs and better electron-transport through the active layer. Even after annealing of the active layer the devices were QD-based solar cells, since the growth of CdSe nanocrystals remained in the regime of quantum confinement. In addition, the improvement of V_{oc} observed after further HTM infiltration at room temperature can be ascribed to the surface passivation of in-gap trap states and weak p-doping of QDs induced by 4-tert-butylpyridine, as evidenced by scanning Kelvin probe (SKP) measurements.

Finally, the best solar cell obtained showed a better performance compared to that previously reported for hybrid devices based on CdSe QDs synthesized by aqueous route [1,2], considering that the PCE, the J_{sc} and the EQE increased in a factor of 2.3, 5 and 2.7, respectively.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	14
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
 OBJETIVOS	
OBJETIVO GENERAL.....	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
 ANTECEDENTES	
Clasificación y evolución de las celdas solares de tercera generación.....	19
Síntesis acuosa vs. síntesis organometálica de los PCs.....	24
 1. MARCO TEÓRICO	
1.1 Materiales semiconductores y sus propiedades.....	26
1.1.1 Nanobarras de TiO ₂ -rutilo y síntesis hidrotérmica.....	29
1.1.2 Polímeros y moléculas orgánicas.....	31
1.1.3 Puntos cuánticos (PCs).....	33
1.1.4 PCs de CdSe y su estructura de banda electrónica.....	35
1.1.5 PCs coloidales de CdSe y síntesis acuosa.....	37
1.1.6. Fotoluminiscencia.....	38
1.2 Celdas solares híbridas con PCs.....	38
1.2.1 Principio de conversión y acoplamiento energético.....	40
1.2.2 Requerimiento termodinámico.....	41
1.2.3 Contacto óhmico en las interfases semiconductor/conductor.....	42
1.3 Caracterización de las celdas solares.....	43
1.3.1 Curva característica y parámetros I-V.....	43
1.3.2 Característica de una celda solar ideal.....	45
1.3.3 Efecto de las resistencias internas.....	47
1.3.4 Característica de una celda solar real.....	49
1.3.5 Eficiencia cuántica (QE).....	50

2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención y caracterización de los PCs de CdSe.....	52
2.1.1 Materiales y reactivos.....	52
2.1.2 Síntesis de los PCs estabilizados con MSA.....	52
2.1.3 Crecimiento de los PCs y obtención del polvo.....	53
2.1.4 Caracterización óptica y morfológica de los PCs.....	53
2.1.4.1 Cálculo de la energía de banda prohibida óptica.....	54
2.1.4.2 Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PL-QY).....	55
2.2 Ensamble y caracterización de las celdas solares.....	56
2.2.1 Materiales y reactivos.....	56
2.2.2 Fabricación de las celdas solares.....	56
2.2.3 Caracterización de las celdas solares.....	58
2.2.3.1 Medición de curva característica I-V.....	59
2.2.3.2 Medición y cálculo de los espectros IPCE.....	60
2.2.3.3 Medición de la diferencia de potencial de contacto (CPD).....	61

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Obtención y caracterización de los PCs.....	64
3.1.1 Síntesis acuosa de los PCs estabilizados con MSA.....	64
3.1.2 Caracterización óptica y morfológica de los PCs.....	64
3.2 Ensamble y caracterización de las celdas solares.....	67
3.2.1 NBs de TiO ₂ fase rutilo y pasivación superficial.....	67
3.2.2 Deposición de películas de PCs sobre las NBs de TiO ₂	68
3.2.3 Efecto del tamaño de los PCs y del tratamiento térmico.....	70
3.2.4 Evaluación del MTH y el efecto del llenado de poros.....	75

4. CONCLUSIONES.....80

Recomendaciones.....	82
Agradecimientos.....	85
Referencias bibliográficas.....	86

Lista de Tablas

Tabla 1. Ventajas de la síntesis acuosa de PCs sobre la síntesis organometálica	25
Tabla 2. Propiedades de las fases anatasa y rutilo del TiO_2	29
Tabla 3. Propiedades del copolímero TFB y el Spiro-OMeTAD.....	32
Tabla 4. ΔBVM y ΔBCM obtenidos por espectroscopias PES y XAS.....	36
Tabla 5. Propiedades ópticas de la Rodamina 6G en etanol.....	56
Tabla 6. Propiedades ópticas y morfológicas de los PCs de CdSe estabilizados con MSA.....	66
Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos J-V obtenidos de 3 réplicas por cada tipo de celda solar.....	74
Tabla 8. Parámetros fotovoltaicos J-V obtenidos de 3 réplicas por cada tipo de celda solar.....	76
Tabla 9. Comparación de parámetros J-V de la mejor celda obtenida con celda reportada previamente.....	79
Tabla 10. Comparación de propiedades de metales usados como contraelectrodo.....	84

Lista de Figuras

Fig. 1. Generaciones de celdas solares y sus categorías.....	19
Fig. 2. Evolución de la PCE de las celdas de tercera generación (NREL, Mayo 2018).....	21
Fig. 3. PCs coloidales: a) PC-SA estabilizado con TGA, y b) PC-RO estabilizado con TOPO..	25
Fig. 4. a) Niveles y b) bandas de energía de un semiconductor.....	26
Fig. 5. Estructuras conjugadas del a) copolímero TFB y del b) Spiro-OMeTAD.....	32
Fig. 6. E_g obtenida por mediciones de XAS y de PES vs. E_g^{op}	36
Fig. 7. PCs-RA de CdSe con diferente agente estabilizante: a) TGA y b) MSA.....	37
Fig. 8. Diagrama de Jablonsky y transiciones electrónicas.....	38
Fig. 9. Esquema de niveles de energía de una celda solar híbrida de PCs.....	40
Fig. 10. a) Contacto óhmico semiconductor-metal predicho por la regla de Schottky-Mott.....	42
Fig. 10. b) Efecto del “Bloqueo del nivel de Fermi”	42
Fig. 11. Curva característica corriente-voltaje (I-V).....	43
Fig. 12. Circuito equivalente de una celda solar ideal.....	46
Fig. 13. Cálculo de las resistencias R_s y R_{sh} a partir de la curva I-V de la celda solar.....	48
Fig. 14. Efecto del aumento gradual de la resistencia en serie R_s	48
Fig. 15. Efecto de la reducción de la resistencia de derivación R_{sh}	49
Fig. 16. Circuito equivalente de una celda solar real.....	49
Fig. 17. Ejemplo de espectro IPCE o EQE y límite de idealidad.....	51
Fig. 18. a) Caja de guantes de polietileno, con ventana acrílica y antecámara.....	53
Fig. 18. b) Autoclave en acero inoxidable (SS 316) de 200 mL.....	53
Fig. 19. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las celdas solares.....	58
Fig. 20. Fotografías de la evolución de la celda durante la fabricación.....	58
Fig. 21. Medidor de fuente digital Keithley y simulador solar Newport.....	59
Fig. 22. Comparación del espectro estándar AM1.5G con el espectro de una lámpara de xenón de arco corto.....	60
Fig. 23. Pasos para medición de la CPD con sonda Kelvin de barrido.....	62
Fig. 24. Espectros de absorción y fotoluminiscencia, y fotografía de las dispersiones de PCs crecidos por 2, 3 y 4 h.....	65
Fig. 25. Micrografías TEM de los a) PCs-2h, b) PCs-3h y c) PCs-4h de CdSe.....	66
Fig. 26. Distribución de tamaño de partícula (PSD) de los a) PCs-2h, b) PCs-3h y c) PCs-4h de CdSe.....	66
Fig. 27. a) Patrón XRD de película de NBs de TiO_2 crecida sobre FTO, b) micrografía SEM de la sección transversal de NBs de TiO_2	67
Fig. 28. Capas de PCs de CdSe depositadas por: a) “ <i>Spray-coating</i> ” y b) “ <i>Drop-coating</i> ” térmico.....	68
Fig. 29. Esquema (sección transversal) de la deposición de la capa de PCs de CdSe por “ <i>drop-coating</i> ” térmico.....	69

Fig. 30. a) Micrografía SEM de la sección transversal de la capa de PCs de CdSe depositada sobre NBs de TiO ₂ . b) Micrografía SEM ampliada.....	70
Fig. 31. a) Curvas J-V de las celdas calcinadas y la celda con PCs – 3h sin calcinar.....	72
Fig. 31. b) Espectro de absorbancia óptica de películas con PCs-3h: sin calcinar y calcinada...	72
Fig. 31. c) Aplicación del método gráfico de Tauc.....	72
Fig. 31. d) Esquema de niveles de energía de las celdas solares CSPC – 3 h y CSPC – C 3 h....	72
Fig. 32. Espectros IPCE de las celdas solares calcinadas.....	73
Fig. 33. Espectros FTIR y patrones XRD de: capa de PCs de CdSe sin calcinar y capa de PCs de CdSe calcinada a 190 °C.....	75
Fig. 34. Curvas J-V del dispositivo calcinado después de la deposición del MTH, y de los dispositivos mantenidos bajo atmósfera de N ₂ a 25 °C (por 1 día y 1 semana).....	76
Fig. 35. Diagrama de bandas de energía de la celda con mejor desempeño, CSPC-C 3h (25 °C – 1 sem.). Dopaje remoto tipo-p inducido por la tBP.....	77
Fig. 36. Curvas J-V de celdas solares fabricadas con TFB o Spiro OMeTAD como MTH.....	78
Fig. 37. PCs-RA de CdTe-MSA con PL-QY de ~ 84 % y pico de emisión en 536 nm.....	83

Abreviaciones

AE: Afinidad electrónica
ATMM: Ancho total a la mitad del máximo
ATR: Reflectancia total atenuada
BCM: Energía mínima de la banda de conducción
BVM: Energía máxima de la banda de valencia
CEM: Condiciones estándar de medición
CPD: Diferencia de potencial de contacto
CSPC: Celda solar de puntos cuánticos
CSPC-C: Celda solar de puntos cuánticos calcinada
DSSC: Celda solar de tintes orgánicos
EI: Energía de ionización
EMA: Aproximación de la masa efectiva
EQE: Eficiencia cuántica externa
FESEM: Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FF: Factor de llenado
FTIR: Infrarrojo por Transformada de Fourier
FTO: Óxido de estaño dopado con flúor
HOMO: Orbital molecular ocupado más alto
IPCE: Eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente
IQE: Eficiencia cuántica interna
ITO: Óxido de indio y estaño
LUMO: Orbital molecular desocupado más bajo
MSA: Ácido mercaptosuccínico
MTE: Material transportador de electrones
MTH: Material transportador de huecos
NBs: Nanobarras
NIR: Infrarrojo cercano
NREL: Laboratorio Nacional de Energías Renovables
PCE: Eficiencia de conversión de potencia
PCs: Puntos cuánticos
PCs-RA: Puntos cuánticos sintetizados por ruta acuosa
PCs-RO: Puntos cuánticos sintetizados por ruta organometálica

PL-QY: Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia
PSD: Distribución de tamaño de partícula
OCT: Óxido conductor transparente
QE: Eficiencia cuántica
SEM: Microscopía electrónica de barrido
SKP: Sonda Kelvin de barrido
tBP: 4-tert-butilpiridina
TEM: Microscopía electrónica de transmisión
TGA: Ácido tioglicólico
XRD: Difracción de rayos-x

Nomenclatura

E_B : Energía de enlace del excitón (eV)
 E_F : Nivel de Fermi (eV)
 E_g : Energía de banda prohibida electrónica (eV)
 E_g^{op} : Energía de banda prohibida óptica (eV)
 e^- : Electrón
 h^+ : Hueco
 $\hbar$: Constante de Planck reducida
 J_{sc} : Densidad de corriente de cortocircuito (mA/cm²)
 k_b : Constante de Boltzmann
 m_e^* : Masa efectiva del electrón en la banda de conducción
 m_h^* : Masa efectiva del hueco en la banda de valencia
 R : Radio de partícula (nm)
 R_{sh} : Resistencia de derivación ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
 R_s : Resistencia en serie ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
 V_{oc} : Voltaje de circuito abierto (V)

Letras griegas

α : Coeficiente de absorción
 ϵ_r : Constante dieléctrica
 λ_{ext} : Longitud de onda de excitación

INTRODUCCIÓN

La conversión fotovoltaica de luz solar es simple pero aún costosa y no muy eficiente en la producción de potencia eléctrica. Un camino hacia celdas más eficientes y económicas es la investigación de celdas solares híbridas de tercera generación fabricadas en fase-solución y que emplean puntos cuánticos (PCs) coloidales como fotogeneradores de pares electrón-hueco [3,4]. Los PCs son nanocristales semiconductores con propiedades únicas como banda prohibida ajustable al tamaño del nanocristal y multiplicación de portadores de carga. Particularmente, los PCs coloidales sintetizados por ruta húmeda han sido ampliamente investigados desde su descubrimiento (casi 3 décadas atrás) para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. El uso de materiales más ecológicos y de bajo costo, como los PCs coloidales en combinación con polímeros o moléculas orgánicas, es de especial interés para obtener celdas híbridas estables y relativamente eficientes [5-10]. Adicionalmente, la fabricación de las celdas híbridas en fase-solución implica que los componentes de cada capa de la celda son procesados en solución líquida, antes y durante la deposición, simplificando y reduciendo el costo del proceso de fabricación.

En este contexto, los puntos cuánticos sintetizados por ruta acuosa (PCs-RA) son una buena alternativa para remplazar los puntos cuánticos sintetizados por ruta organometálica (PCs-RO) en celdas solares de estado sólido. Anteriormente se ha reportado que la síntesis organometálica de PCs de CdSe es alrededor de 8 veces más costosa que la ruta acuosa [11]. Los PCs-RA de alta calidad pueden sustituir eventualmente a los PCs-RO sintetizados en solventes orgánicos y a altas temperaturas. Adicionalmente, dado que los PCs-RA tienen ligandos muy cortos, el paso adicional de intercambio-ligando [12] para remplazar los ligandos de cadena larga originales de los PCs-RO puede ser evitado.

En este orden, las técnicas de deposición convencionales resultan inapropiadas para ensamblar PCs-RA en dispositivos híbridos, debido a la baja volatilidad y alta tensión superficial del agua como solvente. Consecuentemente, se han usado técnicas alternativas para ensamblar PCs-RA de CdSe, CdS, CdTe y HgTe en dispositivos híbridos de estado sólido. Las técnicas más comunes son recubrimiento capa-por-capa vía interacción electrostática [2, 12-13] (*ELBL* por su abreviación en inglés) y la técnica de recubrimiento por aspersión (*spray-coating*) [14,15]. La deposición ELBL consiste en el autoensamble alternado de monocapas de nanopartículas y capas de poli-iones

opuestamente cargados [16-19], lo cual resulta en una capa muy estable, pero con una barrera energética muy alta para la conducción de carga debido a la presencia de polimeros (*cross-linkers*) [2]. En algunos dispositivos el polímero también constituye el material tipo-p [12]. El “*spray-coating*” ha resultado ideal para la deposición de películas delgadas (30-200 nm) y el ensamble de dispositivos optoelectrónicos, tales como LEDs [14] y fotodetectores [15], sin embargo, este método requiere un complejo control del secado para obtener buena reproducibilidad. Recientemente, el *spin-coating* fue satisfactoriamente usado para depositar PCs de CdTe, estabilizados en agua con 2-mercaptoetilamina (MA, HSCH₂CH₂NH₂), sobre una capa compacta de TiO₂ [20]. Contraria a la alta repulsión experimentada entre PCs cubiertos con tioácidos, la tiolamina (MA) permite mayor concentración de los PCs en agua, y en principio, la superficie del TiO₂ puede interactuar con el grupo amina por medio de puentes de hidrógeno.

Un reto adicional en las celdas híbridas de estado sólido es el mejoramiento de la transferencia de carga en la superficie de los PCs. En particular, la transferencia de carga en la interfase PC/material transportador de huecos (MTH) puede ser limitada debido a la baja movilidad de huecos en ambas fases. Se ha reportado que la movilidad de portadores de carga en películas de PCs puede ser significativamente menor a la de películas del material en bloque (*bulk*). Por lo tanto, el contacto hetero-interfacial entre PCs y el MTH debe ser mejorado a través de la infiltración del MTH dentro de la capa activa y la reducción de la barrera energética impuesta por el agente envolvente en la superficie de los PCs.

El objetivo de este proyecto fue mejorar el desempeño de las celdas solares basadas en PCs-RA con respecto al de la celda solar más representativa reportada hasta el momento (PCE = 0.02 %)[1,2]. Asimismo, se discutió el efecto del tamaño de los PCs y el calcinamiento térmico de los dispositivos sobre el desempeño de las celdas solares. Para superar las limitaciones previas se empleó un proceso de fabricación en fase-solución más simple y de bajo costo, así como nuevos nanomateriales preparados por ruta hidrotérmica y seleccionados de acuerdo con los siguientes criterios. Primero, el uso de nanobarras (NBs) de TiO₂ promueve una mayor inyección de electrones desde la capa activa de PCs debido al aumento del área interfacial PCs/material transportador de electrones (MTE), en comparación con capas mesoporosas o compactas de TiO₂. Simultáneamente, las estructuras unidimensionales (1D) prometen una extracción de electrones más eficiente, en este caso, a lo largo del eje axial de las NBs de TiO₂ [21].

En segundo lugar, los PCs-RA de CdSe con mejores propiedades ópticas reportados a la fecha [22], son los PCs de CdSe con ácido mercaptosuccínico (MSA) como agente estabilizante. Dichas propiedades son: espectro de emisión con ancho de banda estrecho y rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PL-QY) relativamente alto, lo cual resulta en PCs con distribución de tamaño de partícula (PSD) estrecha y buena coordinación superficial, respectivamente. Por último, el 2,2',7,7'-tetrakis (N, N'-di-p-metoxifenilamina) -9,9'- espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD) es una molécula orgánica tipo-p de bajo peso molecular, lo que permite una alta infiltración de poros y, por ende, un mayor contacto interfacial con la capa activa de PCs [23,24].

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente las celdas solares polímero-PC invertidas presentan la PCE más alta [25-27] entre los dispositivos basados en PCs esféricos de CdSe, donde la capa activa es una mezcla PCs/polímero. Sin embargo, para la fabricación de estas celdas se siguen empleando PCs sintetizados por ruta organometálica (PCs-RO), lo cual requiere una modificación superficial post-sintética de los PCs. La síntesis de PCs-RO no solo implica un mayor costo (aprox. 8 veces el costo de la ruta acuosa) por el uso de altas temperaturas (200-360 °C)[11] y el intercambio-ligando adicional, sino también implica el uso de solventes orgánicos como clorobenceno y tolueno, hidrocarburos aromáticos de toxicidad moderada.

Como alternativa, la investigación de PCs sintetizados por ruta acuosa (PCs-RA) -de bajo costo y toxicidad- para su uso en fabricación de celdas solares de estado sólido es aún limitada; tan solo se ha reportado un estudio relevante sobre celdas con PCs-RA [1,2]. La limitación principal se debe a que los PCs-RA no pueden ser depositados de forma directa por las técnicas convencionales, dada la naturaleza polar de los ligandos superficiales, la baja volatilidad y alta tensión superficial del agua como solvente. Dicho estudio reportado previamente propone la deposición alternada de PCs-RA y poli-iones de carga superficial opuesta (*ELBL deposition*), que actúan como “*cross-linkers*”. Sin embargo, la presencia de estos poli-iones aumenta la resistencia a la conducción en la capa activa de PCs, conduciendo a un detrimento de la eficiencia en la celda terminada. Adicionalmente, para garantizar una efectiva transferencia de carga y la regeneración oportuna de los PCs-RA mediante inyección-electrón se requiere superar limitantes como: área hetero-interfacial reducida entre los PCs y el MTH debido a poca infiltración del material tipo-p, que puede ser un polímero pesado o una molécula orgánica robusta; y pobre coordinación superficial de los PCs con la envolvente, reflejado en bajo rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PL-QY %), es decir, alta tasa de recombinación no-radiativa asistida por trampas superficiales en los PCs.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Diseñar y caracterizar prototipos de celdas solares híbridas con la configuración: OCT/s tipo-n/ Puntos Cuánticos/s tipo-p/M, fabricados por técnicas de deposición en fase-solución.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar puntos cuánticos (PCs) coloidales y evaluar su configuración electrónica para asegurar un acoplamiento de banda electrónica apropiado en la celda solar híbrida.
- Fabricar y caracterizar los prototipos de celdas solares híbridas con la configuración OCT/s tipo-n/ PCs/s tipo-p/M, y analizar el desempeño de los prototipos considerando la caracterización estructural, de composición y de eficiencia de conversión.
- Seleccionar un espesor ideal de la capa de PCs y determinar la conveniencia de tratamientos como la calcinación de los dispositivos y la pasivación de los PCs. Posteriormente, comparar el desempeño de los prototipos fabricados con el de celdas solares reportadas en la literatura.

ANTECEDENTES

Clasificación y evolución de las celdas solares de tercera generación

La producción fotovoltaica de energía eléctrica a partir de la energía solar siempre ha interesado a científicos desde el descubrimiento de la celda de selenio (1880s)[28]. Debido a que no existe una clasificación estándar y a la amplia variedad de celdas solares, aquí se presenta una clasificación simplificada con las características más relevantes. Las celdas solares pueden ser clasificadas en tres generaciones dependiendo de la línea de materiales y del diseño usado. En la figura 1 se muestran las categorías dentro de cada generación de celdas, y un cuarto grupo de celdas que es la aplicación de celdas de primera y segunda generación en sistemas multiunión, es decir, con múltiples uniones p-n. Como se observa en la Figura 1, todas las celdas solares también pueden ser clasificadas en dos grandes grupos según su principio de operación: las celdas de unión p-n que comprenden las de primera y segunda generación (incluyendo sistemas multiunión), y las celdas excitónicas de heterounión que corresponden a la tercera generación. En este último grupo la separación de carga ocurre en la interfase de semiconductores con estructura de banda diferente, a diferencia de la tradicional celda de unión p-n donde las cargas se separan por el efecto de un campo eléctrico.

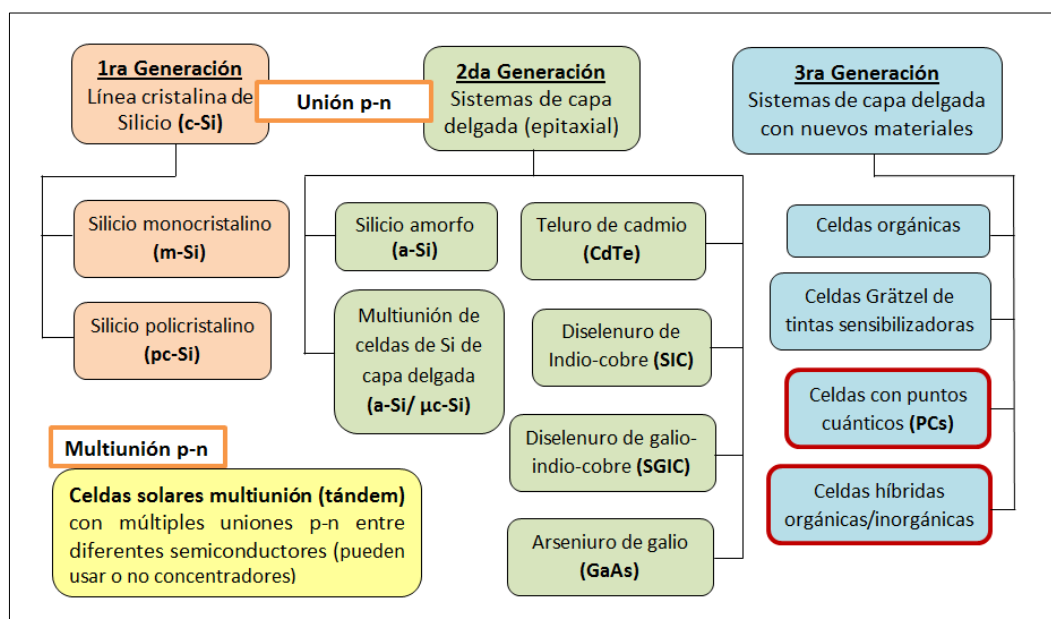


Figura 1. Generaciones de celdas solares y sus categorías (elaboración propia).

La configuración de los prototipos diseñados en el presente proyecto es una combinación de las dos categorías marcadas con rojo en la Figura 1, es decir, celdas con PCs y celdas híbridas orgánicas/inorgánicas. Las celdas solares fabricadas son híbridas ya que presentan diferentes materiales semiconductores, cada uno con un rol específico. Los PCs son absorbedores de fotones y generadores de pares electrón-hueco. Una capa de semiconductor tipo-n, en el presente caso TiO_2 , extrae los electrones de la banda de conducción hacia el electrodo de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). La caída de potencial (*offset*) entre la banda de conducción de los PCs y el TiO_2 promueve la inyección de electrones y evita que estos retornen a los PCs por difusión. Una fase conductora tipo-p, Spiro-OMeTAD, conduce los huecos de la banda de valencia hacia el cátodo de Au. A diferencia de las celdas de unión p-n, cuya característica son longitudes de difusión largas en cristales de alta pureza, la habilidad de las celdas de tercera generación consiste en la rápida conversión de pares electrón-hueco a portadores de carga espacialmente separados en distintas fases, lo cual permite su extracción. Las diferencias en propiedades morfológicas y superficiales de materiales orgánicos e inorgánicos permiten una separación de fase efectiva en celdas híbridas.

Las celdas solares de tercera generación también suelen clasificarse en 3 categorías: celdas solares sensibilizadas con tintes orgánicos (DSSC) también conocidas como celdas de Grätzel [17,29], celdas de banda intermedia [30] y celdas nanoestructuradas. Adicionalmente, las celdas con PCs también se dividen en 3 tipos [31]: celdas p-i-n con arreglos de PCs en 3D, celdas heterounión de nanopartículas (NPs), por ej. NPs de TiO_2 y PCs [32] y celdas de heterounión de PCs dispersos en matrices de polímeros [5]. En la Figura 2 se muestra la evolución de la PCE para celdas con PCs desde el año 2010 hasta el 2018 (rombos vacíos).

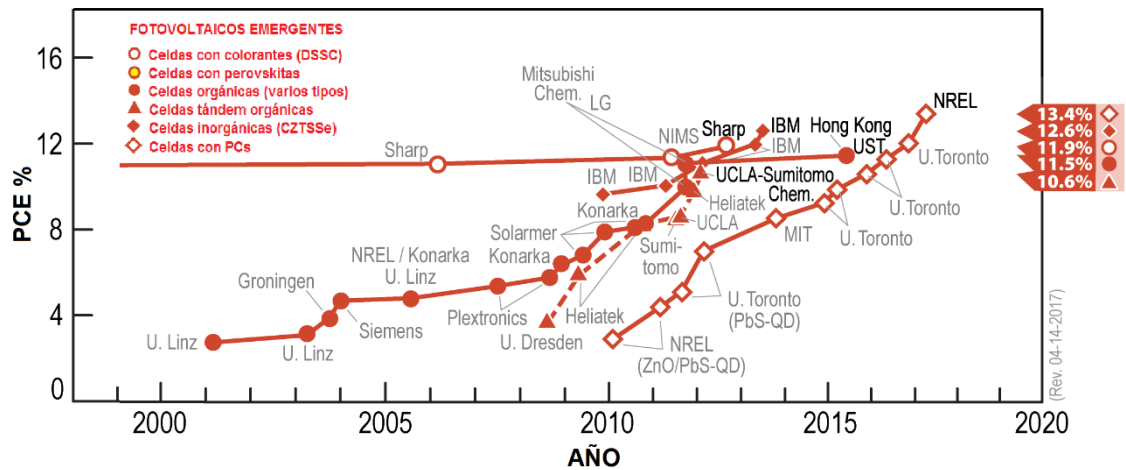


Figura 2. Evolución de la eficiencia de conversión de potencia (PCE %) de las celdas de tercera generación (Mayo 2018)[33]

La primera celda de PCs reportada por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) de USA [33], fue en el 2010, la cual tenía una eficiencia aproximada de 3 % [34]. Posteriormente la eficiencia ha aumentado, pasando por 7.0 % [35] y 8.6 % [36], hasta alcanzar un valor de 13.4 %. De acuerdo con lo anterior la eficiencia ha aumentado 10.4 % en solo 7 años, esta tasa es significativamente alta comparada con la evolución de otras celdas de tercera generación tales como las orgánicas. Actualmente, la máxima eficiencia de las celdas DSSC o celdas Grätzel es 11.9 %, sin embargo, este tipo de celda presenta ciertas limitaciones como la fuga o evaporación del electrolito líquido encargado del transporte iónico. En su lugar, las celdas de estado sólido con PCs usan semiconductores sólidos tipo-p, y la extracción de carga hacia el cátodo es por transporte de huecos. Adicionalmente, los PCs son mucho más estables que los tintes orgánicos, lo cual es una ventaja importante considerando que las celdas solares deben tener 15 años de operación estable para ser económicamente viables [1]. Se estima que la eficiencia máxima teórica de las celdas de tercera generación puede superar el límite termodinámico del 31 %, calculado por Shockley & Queisser (1961)[37] para celdas convencionales de unión p-n. Por último, es importante anotar que todas las celdas solares de PCs reportadas hasta la fecha por la NREL han sido fabricadas con puntos cuánticos sintetizados por ruta organometálica (PCs-RO).

Los PCs coloidales han sido investigados como sensibilizadores en celdas solares híbridas durante los últimos 20 años, y el aumento significativo en la PCE de las celdas ha sido posible empleando tratamientos de pasivación post-sintéticos en los PCs-RO. Entre los trabajos realizados, Ip et al. (2012)[35] fabricaron celdas de estado sólido

usando PCs de PbS (~ 3.1 nm) pretratados con pasivación. Se introdujeron aniones haluro al final de la síntesis organometálica de los PCs para pasivar las trampas superficiales, las cuales son inaccesibles para ligantes orgánicos mucho más grandes. Específicamente, se usaron iones cloruro (Cl^-) provenientes del CdCl_2 para aumentar la pasivación superficial de los PCs. Adicionalmente durante el ensamble del dispositivo, los ligantes largos que actuaban como aislantes se remplazaron con ligantes orgánicos más cortos. Dicho intercambio-ligando consistió en la sustitución de ácido oleico (OA: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) por ácido mercaptopropionico (MPA). La configuración de la celda fue: FTO/ TiO_2 -ZnO/PCs de PbS/MoOx-Au-Ag, y los prototipos diseñados mostraron una eficiencia de conversión certificada del 7 %. El diseño anterior tiene en común con otros diseños [34,36] que los PCs actúan simultáneamente como fotogenerador y MTH, puesto que los PCs de PbS son también buenos conductores de huecos.

Más recientemente, Greany et al (2015)[38] desarrollaron una ruta coloidal, simple y tolerante al aire, para el intercambio-ligando en la superficie de PCs de seleniuro de cadmio (CdSe). El agente pasivante fue CdCl_2 , el cual proporciona iones cloruro (Cl^-) para remplazar efectivamente a los ligantes originales (es decir: tetradecanoato, ácido tetradecanoico, oleato, y ácido oleico). Adicionalmente, se prepararon suspensiones estables de los PCs por medio de la adición de ligantes butilamina. Después del intercambio-ligando coloidal, los nanocristales fueron fácilmente depositados por “*spin-coating*” desde suspensiones de clorobenceno sobre sustratos de óxido de indio y estaño (ITO: $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$). Finalmente, un calcinamiento a 250°C permitió el mejoramiento de la conductividad y la foto-respuesta, atribuido en parte a la expulsión de los ligantes de butilamina.

Cabe mencionar que el CdSe en bloque tiene una alta movilidad electrón (μ_n) igual a $900\text{ cm}^2/\text{V.s}$, la cual decrece drásticamente en confinamiento cuántico hasta aprox. $0.01\text{ cm}^2/\text{V.s}$. Sin embargo, Talgorn et al. (2010)[39] ha demostrado un importante incremento de la movilidad electrón hasta $0.1\text{ cm}^2/\text{V.s}$ a través de la calcinación térmica de películas delgadas con la siguiente secuencia: cuarzo/ TiO_2 / PCs-RO de CdSe-CdS (núcleo-coraza). El tratamiento térmico por 1 h a 190°C (1 mbar) condujo exitosamente a la remoción de surfactantes orgánicos, reducción de la distancia inter-particular y la formación de un arreglo de PCs altamente ordenado.

Actualmente las celdas solares polímero-PC invertidas presentan la PCE más alta, 3.0-4.2 % [25-27], entre los dispositivos basados en PCs-RO de CdSe. En este tipo de celda la capa activa es una mezcla PCs/polímero, donde frecuentemente el material donante es un polímero de banda prohibida estrecha y el material aceptor es una red interconectada de nanocristales esféricos de CdSe. Entre los polímeros usados se encuentran: poli(1 - metoxi - 4- (2 - etilhexiloxi - 2,5 - fenilenvinileno)) (MEH - PPV) [40], poli(3 - hexiltiofeno) (P3HT)[40,41] y poli[2,6- (4,4-bis (2-etilhexil) -4H-ciclopenta [2,1-b; 3,4-b'] -ditiofeno) -alt-4,7- (2,1,3 Benzotiadiazol)] (PCPDTBT) [25,26].

Por otro lado, los PCs-RA han sido ensamblados por interacción electrostática con poliones o ligantes de carga opuesta en diferentes dispositivos híbridos [2,5,7,8,42]. La técnica empleada es conocida como deposición electrostática capa-por-capas (*ELBL*), ya sea a través de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*) o por recubrimiento por rotación (*spin-coating*). En particular, Kniprath et al [1][2] reportaron una investigación relevante sobre celdas solares híbridas de estado sólido con PCs-RA. En este caso los PCs de CdSe con ácido tioglicólico (TGA) como agente envolvente fueron donados por *Max Planck Institute*, y la configuración de la celda híbrida fue: FTO/ NPs de TiO₂/PCs de CdSe/TFB/Au. Como MTE y MTH se emplearon nanopartículas (NPs) de TiO₂ y el copolímero poli (9,9-dioctilfluoreno-co-N- (4-butilfenil) difenilamina) (TFB), respectivamente. A pesar de la baja PCE obtenida (0.02 %), este trabajo reveló importantes conclusiones: i) el desempeño de las celdas con PCs-RA puede ser mejorado si se utilizan PCs con un intervalo de absorción más ancho y con una estructura envolvente favorable, ii) los polímeros voluminosos como el TFB deben ser sustituidos con el fin de aumentar el grado de infiltración y por ende la inyección de huecos desde los PCs; iii) otro factor que afectó negativamente el desempeño de la celda reportada fue el uso de poli (cloruro de dialildimetilamonio) (PDAC) como *cross-linker* entre las monocapas de PCs y de NPs de TiO₂. El PDAC es un polícatión con alto peso molecular (400-500 K), el cual pudo generar una larga distancia inter-particular y una gran barrera energética aún después de la sinterización de los dispositivos a 250 °C. Por lo tanto, dado que los poli-iones pueden reducir la conducción de carga en la capa activa de PCs, la técnica *ELBL* debe que ser reconsiderada.

Síntesis acuosa vs. síntesis organometálica de los PCs

Los PCs muestran propiedades ópticas únicas dependientes del tamaño, y las características de alta calidad en su preparación son:

- Distribución de tamaño estrecha
- Buena cristalinidad
- Foto-estabilidad
- Propiedades superficiales y tamaño de partícula deseados

Los PCs pueden crecer en sustratos cristalinos por métodos de epitaxia o como coloides en soluciones que contienen complejos de los átomos constituyentes. Se destacan dos técnicas de preparación de nanocristales coloides:

- Síntesis organometálica basada en la termólisis (alta temperatura) de los precursores.
- Síntesis en medio acuoso usando polifosfatos o tioles como agentes estabilizantes.

La síntesis acuosa surgió en un principio como alternativa para la obtención de nanocristales menos tóxicos con aplicación a sistemas biológicos, en lugar de los nanocristales obtenidos en solventes orgánicos no-polares. Entre las ventajas de la síntesis acuosa cabe mencionar su alta reproducibilidad y fácil escalamiento, mientras la síntesis organometálica es de difícil escalamiento debido a su pobre reproducibilidad y al empleo de reactivos extremadamente peligrosos (ej. mezcla de óxido de trioctilfosfina/trioctilfosfina: TOPO/TOP). Por ambas rutas es posible obtener PCs con estrecha distribución de tamaños, sin embargo, la ruta organometálica requiere la técnica de inyección en caliente mientras que la síntesis acuosa se realiza a temperaturas relativamente bajas. Los nanocristales obtenidos por síntesis acuosa pueden ser precipitados, lavados y mantenidos en estado seco bajo condiciones ambiente en un periodo tan largo como 2 años, permaneciendo estables y re-dispersables en agua. Generalmente, la ruta acuosa permite la síntesis de PCs más pequeños en el caso de CdTe y CdSe [43].

Por último, al comparar costos de producción se encontró que la síntesis organometálica de PCs de CdSe es cerca de 8 veces más costosa [11]. Sin embargo, un punto a favor de los PCs preparados vía organometálica es una mejor cristalinidad, debido a las altas

temperaturas de calcinación usadas (200-360 °C). En resumen, la Tabla 1 muestra las ventajas de la ruta acuosa sobre la ruta organometálica para sintetizar PCs coloidales.

Tabla 1. Ventajas de la síntesis acuosa de PCs sobre la síntesis organometálica [11]

	Síntesis acuosa	Síntesis organometálica
Fácil aplicación	Si	No
Temperatura	Baja	Alta
Reproducibilidad	Alta	Baja
Fácil escalamiento	Si	No
Consumo de tiempo	Corto	Largo
Toxicidad	Baja	Alta
Costo	Bajo	Alto

Adicionalmente, en la Figura 3 se ilustra el sistema núcleo-envolvente de PCs coloidales; por un lado la Figura 3a muestra un PC estabilizado en agua por medio de TGA [HSCH₂CO₂H], mientras que la Figura 3b representa un PC estabilizado en un solvente orgánico por medio de TOPO [OP(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)₃].

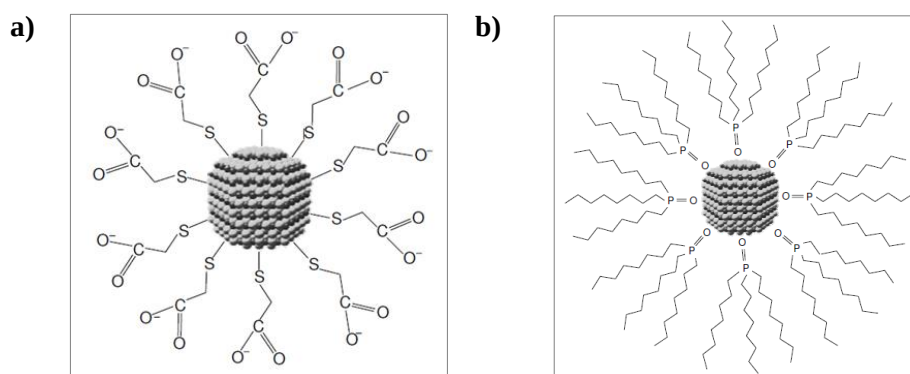


Figura 3. PCs coloidales: a) PC-SA estabilizado con TGA, y b) PC-RO estabilizado con TOPO [1]

TGA y TOPO son agentes estabilizantes comúnmente usados en síntesis acuosa y organometálica de PCs de CdSe, respectivamente; en ambos casos la molécula se une al núcleo por medio de un enlace covalente polar, Cd-S para el TGA y Cd-O para el TOPO. Mientras que el TGA es una cadena bastante corta, el TOPO es una molécula robusta compuesta de 3 cadenas alifáticas, cada una con 8 carbonos. La estructura del TOPO es conveniente durante la síntesis ya que promueve un buen control y refinamiento del tamaño, pero puede ser inconveniente para el ensamble de los PCs en celdas solares, ya que aumenta la barrera energética para la conducción en la capa activa y por tanto demanda un intercambio ligando adicional en los PCs.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Materiales semiconductores y sus propiedades

Generalmente los materiales con una energía de banda prohibida (E_g) menor a 4 eV son considerados semiconductores, y los materiales con $E_g > 4$ eV se consideran aislantes o dieléctricos. En la Figura 4 se representan los niveles de energía fundamentales (fig. 4a) y las bandas de energía (fig. 4b) de un semiconductor. En el esquema de la Figura 4a se muestran los niveles de energía absolutos, es decir, la energía mínima de la banda de conducción (BCM), la energía máxima de la banda de valencia (BVM) y el nivel de Fermi (E_F), cuya probabilidad de ocupación por electrones es 1/2. En un semiconductor intrínseco, E_F se encuentra prácticamente en el medio de la banda prohibida a temperatura ambiente.

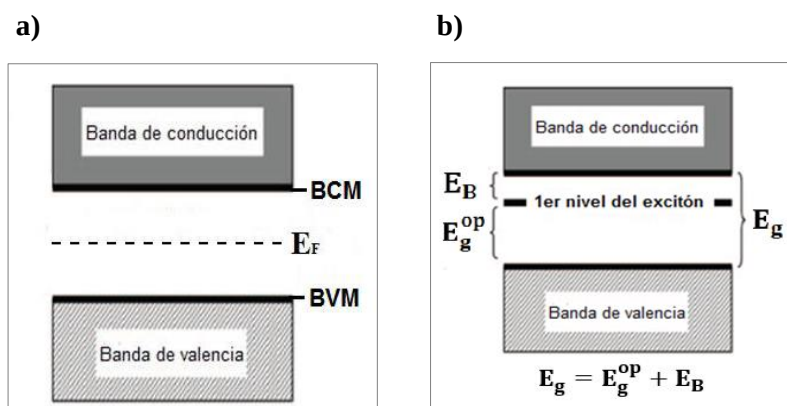


Figura 4. a) Niveles y b) bandas de energía de un semiconductor

Las bandas o deltas de energía de la Figura 4b son: la energía de enlace del excitón E_B , la energía de la banda prohibida óptica E_g^{op} y la energía de la banda prohibida electrónica E_g (en la literatura, E_g es simplemente la banda prohibida). La energía mínima necesaria para formar un par electrón-hueco, obtenida del espectro de absorción del material y la ecuación del fenómeno de absorción, corresponde a la banda prohibida óptica. Por el contrario, cuando se inyecta un electrón o este es extraído completamente del sólido aplicando un campo eléctrico, la energía medida es la de la banda prohibida electrónica. Por tanto, la E_g es usualmente mayor que la E_g^{op} , y la diferencia entre las dos corresponde a la energía Coulómbica de enlace del excitón (E_B).

Einstein utilizó la expresión de Planck de la energía del fotón, $E=h\nu$ (eV), con el fin de explicar el fenómeno del *efecto fotoeléctrico* en metales. Si la frecuencia (ν) de los

fotones es de una magnitud tal que $h\nu$ es exactamente igual a la energía de enlace de los electrones en el sólido, entonces la luz tendrá la energía suficiente para emitirlos. Con una luz de mayor frecuencia, los electrones no solo son emitidos, también adquieren cierta energía cinética KE :

$$h\nu = BE + KE \quad (1)$$

Donde BE es la energía de enlace del electrón en el sólido. Por tanto, $KE = h\nu - BE$ muestra que cuanto más energético sea el fotón, mayor será la energía cinética del electrón emitido. Cuanto más intensa sea la luz, mayor será el número de electrones emitidos por el material de prueba.

De forma análoga, cuando un electrón en la banda de valencia de un semiconductor absorbe un fotón de energía $h\nu \geq E_g$, la ecuación de conservación de la energía es:

$$h\nu = E_g + KE \quad (2)$$

Una importante distinción entre metales y semiconductores se encuentra en la dependencia de la conductividad con la temperatura. La conductividad de los semiconductores aumenta con la temperatura a medida que más electrones son promovidos a la banda de conducción. El aumento de la temperatura en un semiconductor con E_g pequeña puede promover fácilmente electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, siempre que la energía térmica del electrón k_bT sea igual o mayor a la E_g . Por el contrario, la conductividad de la mayoría de los metales disminuye con el aumento de la temperatura, dado que a mayor temperatura se acentúa la vibración de los átomos o defectos de la red cristalina, aumentando la dispersión de los electrones y por ende reduciendo su movilidad [44].

Los electrones excitados en un semiconductor dejan atrás niveles de energía desocupados, es decir huecos en la banda de valencia. Cuando un electrón se mueve para llenar un hueco, se crea otro hueco en la fuente original de dicho electrón, y en consecuencia los huecos actúan como una corriente de portadores de carga positiva. Si se aplica un voltaje eléctrico externo a un semiconductor los electrones se mueven a través de la banda de conducción, mientras que los huecos se mueven en dirección opuesta a través de la banda de valencia. La corriente neta es generada entonces por el movimiento de ambos portadores de carga. En un semiconductor intrínseco (sin

impurezas) las cargas están balanceadas, por tanto, la concentración de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración de huecos en la banda de valencia, y la conductividad (σ) en función de la temperatura se expresa como:

$$\sigma = n_0 q (\mu_n + \mu_p) \exp\left(\frac{-E_g}{2k_b T}\right) \quad (3)$$

k_b = constante de Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)

μ_n = movilidad de electrones ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

μ_p = movilidad de huecos ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

q = carga del electrón ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)

El termino $n_0(-E_g/2k_b T)$ corresponde a la concentración de portadores (portadores/ cm^3) en un semiconductor intrínseco, ya sean electrones o huecos. Como se observa, la dependencia de la σ con la temperatura es de tipo Arrhenius. El transporte de cargas causado por la aplicación de un campo eléctrico E (V/cm) es el mecanismo dominante en la conducción eléctrica, por lo cual la movilidad de los portadores depende de la velocidad de deriva $\bar{V}$ (cm/s) resultante:

$$\mu = \frac{\bar{V}}{E} \quad (4)$$

Por último, los semiconductores pueden ser clasificados como de banda prohibida directa o indirecta. En un semiconductor de banda prohibida directa, un electrón puede regresar a la banda de valencia o estado fundamental después de haber sido excitado a la banda de conducción sin cambio en el momentum del mismo. En este caso la recombinación del par electrón-hueco produce luz, conocida como recombinación radiativa, dicha propiedad es aprovechada para fabricar diodos emisores de luz (LEDs) de diferentes colores y dispositivos laser. El CdSe usado como material del núcleo de los PCs en el presente trabajo es un semiconductor de banda directa, y por tanto, la fluorescencia provee información útil acerca de los PCs. Por otro lado, en un semiconductor de banda indirecta, los electrones no pueden recombinarse sin un cambio en el momentum. En lugar de producir luz, la recombinación de electrones y huecos produce calor que es disipado dentro del material, lo cual se conoce como

recombinación no-radiativa. Cabe anotar que ambos tipos de materiales, de banda directa e indirecta, pueden ser dopados para formar semiconductores tipo-p o tipo-n.

1.1.1 Nanobarras de TiO₂-rutilo y síntesis hidrotérmica

Las nanopartículas, nanofibras, nanotubos, nanobarras y otras nanoestructuras de TiO₂-multifásico son de gran interés para aplicaciones a nivel industrial, científico y tecnológico. Entre los óxidos metálicos semiconductores, el óxido de titanio (TiO₂) es uno de los compuestos no-tóxicos más abundantes en el planeta, y dada su banda prohibida ancha ($E_g = 2.8\text{-}3.3$ eV)[45] y propiedades ajustables ha atraído un creciente interés en dispositivos optoelectrónicos. Los nanomateriales de TiO₂ son materiales polimorfos que existen tanto en forma cristalina como amorfa (a-TiO₂), y los 3 principales polimorfos de TiO₂ existentes en la naturaleza son las fases cristalinas rutilo, anatasa y brookita. Las 3 fases son estables a condiciones ambiente o de baja presión, pero difieren en como comparten la coordinación adyacente del octaedro TiO₆, de modo que la estequiometría global permanece como TiO₂. Adicionalmente, estos polimorfos de TiO₂ pueden ser divididos en dos principales categorías según las disposiciones de los aniones de óxido (O²⁻) contiguos a los cationes de titanio (Ti⁴⁺): i) estructura tetragonal para TiO₂ rutilo y anatasa, y ii) estructura ortorrómbica para TiO₂ brookita. En la Tabla 2, se muestra algunas propiedades relevantes de las fases cristalinas anatasa y rutilo del TiO₂, empleadas en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos.

Tabla 2. Propiedades de las fases anatasa y rutilo del TiO₂ [45]

	E_g (eV)	BVM (eV)	BCM (eV)	Picos de difracción	Orientaciones cristalográficas
Anatasa	3.2 ⁺	-7.4 ⁺	-4.2 ⁺	25.06°, 36.9°, 37.8°, 38.6°, 48.1°, 54.1°, 55.1°, 62.7°, 68.7°, 70.1°, 75.1°	(101),(103),(004),(112), (200),(105),(211),(204), (116),(220),(215)
Rutilo	3.0 [*]	-7.4 [*]	-4.4 [*]	27.5°, 36.2°, 39.3°, 41.4°, 44.0°, 54.3°, 56.5°, 62.7°, 63.9°, 69.1°, 69.8°, 76.7°	(110),(101),(200),(111), (210),(211),(220),(002), (310),(301),(311),(202)

*Stevanovic et al (2014)[46], medición electroquímica / ⁺Kniprath et al (2008)[1]

En cuanto a la morfología, los nanomateriales están divididos en tres categorías principales según la orientación de los nanocristales: i) esféricos, ii) alargados, y iii) planos; donde la segunda categoría se conforma de nanobarras, nanotubos, nanoalambres, nanofibras, nanoagujas y nanofilamentos, entre otros. Mientras que

Kniprath et al [1][2] usó nanopartículas de TiO_2 con fase anatasa como el MTE de celdas híbridas basadas en PCs-RA, las nanoestructuras que son objeto de interés en la presente investigación son las nanobarras (NBs) de TiO_2 -fase rutilo, puesto que constituyen la capa MTE de las celdas híbridas fabricadas. Como se mencionó antes, las nanoestructuras 1D de TiO_2 han presentado una gran ventaja que consiste en alta área superficial, pero con tasa de recombinación reducida en los límites de grano y rápida extracción de electrones, razón por lo cual, las NBs de TiO_2 -en particular- se han propuesto como MTE para mejorar el desempeño de celdas DSSC y celdas híbridas basadas en perovskitas [21].

La ruta sintética para obtener las nanoestructuras de TiO_2 debe garantizar un alto grado de control de las propiedades (fase cristalina, morfología y tamaño) y preferiblemente la producción a bajo costo en gran escala. Debido a ventajas como simplicidad, equipos económicos, fácil operación y buen control sobre las condiciones experimentales, se prefieren las rutas químicas por su aplicación práctica. La síntesis química por los métodos sol-gel, hidrotérmico y co-precipitación son de gran interés debido a ventajas como: i) control preciso de las fases estructurales y la estequiometría, ii) control del tamaño, morfología y homogeneidad, iii) reproducibles y apropiados para producción de nanomateriales de alta pureza a gran escala y bajo costo. En la presente sección se describe brevemente el método hidrotérmico, ya que esta fue la ruta sintética usada para depositar las NBs de TiO_2 -rutilo como MTE de las celdas híbridas. El método hidrotérmico es un método de síntesis simple, versátil y universal que emplea generalmente agua como solvente, a una temperatura moderada y presión alta para producir nanoestructuras de óxidos metálicos semiconductores. El crecimiento cristalino se lleva a cabo dentro de un autoclave de acero inoxidable con contenedor de teflón. En este proceso, la constante dieléctrica y la viscosidad del H_2O decrecen con el aumento de la temperatura y aumentan con una presión mayor, pero el efecto de la temperatura es el predominante. Por tanto, los cambios en las características del H_2O debido a la alta temperatura tienen un considerable efecto en la solubilidad de la muestra y el transporte de sólidos. Antes de alcanzar la condición hidrotérmica, se forma principalmente una fase laminar en la cual los aniones juegan un papel clave como surfactantes para estabilizar la organización laminada de las especies de catión metálico. Luego, la capa se envuelve para generar nanoestructuras unidimensionales (1D) (particularmente nanotubos, nanoalambres, nanopoliedros y nanobarras) en el proceso de cristalización

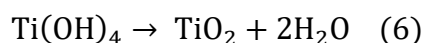
bajo tratamiento hidrotérmico. De esta manera se obtiene la fase cristalina o amorfa del hidróxido metálico. Después del tratamiento térmico, la fase de hidróxido metálico es deshidratada y transformada en nanoestructuras de óxido metálico, mientras que la morfología 1D se mantiene y los compuestos orgánicos/inorgánicos o surfactantes son removidos.

La hidrólisis inicial de alcóxidos de titanio sin catalizadores resulta en la formación de monómeros de hidróxido de titanio de acuerdo con la ecuación:



Donde R representa una cadena orgánica con fórmula $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

El dióxido de titanio con superficies terminadas en OH se forma y precipita a través de la condensación de monómeros de hidróxido para formar una red de enlaces Ti-O. Esta reacción toma lugar a través de una nucleación y un proceso de crecimiento:



Se espera que las nanoestructuras de óxido metálico 1D sintetizadas hidrotermicamente sean idénticas en estructura cristalina, uniformes en distribución de tamaño, tengan una composición química regular y no tengan defectos morfológicos o dislocaciones (interfase partícula-partícula). Usando parámetros apropiados tales como: precursores, solvente, surfactantes, temperatura de operación y tiempo de reacción, las fases estructurales, forma y distribución de tamaño de las nanoestructuras pueden ser controladas de forma precisa.

1.1.2 Polímeros y moléculas orgánicas

Los polímeros conjugados son cadenas largas de carbono que presentan enlaces simples y dobles alternados. Estos polímeros son semiconductores debido a que sus electrones- π se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena como una nube de electrones, lo cual resulta del traslape de orbitales p_z . En general, si en un polímero o molécula conjugada se presentan elementos aromáticos, la deslocalización continúa a través de los anillos debido a que estos presentan una deslocalización llamada resonancia. Los

electrones- π restringen los grados de libertad de la molécula, de igual manera que lo haría un enlace π entre dos átomos de carbono con hibridación sp^2 (este tipo de enlace restringe la rotación). Como consecuencia de dicha restricción los sistemas conjugados p resultan ser moléculas planas.

Las estructuras conjugadas y propiedades de la molécula orgánica 2,2',7,7'-tetrakis (N, N'-di-*p*-metoxifenilamina) -9,9'- espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD) y del copolímero poli (9,9-dioctilfluoreno-co-N- (4-butilfenil) difenilamina) (TFB) se muestran en la Figura 5 y en la Tabla 3, respectivamente. Ambos materiales orgánicos han sido usados como MTH en celdas solares híbridas. En particular, el Spiro-OMeTAD se caracteriza por un bajo peso molecular y un alto llenado de poros, y es actualmente investigado como MTH en celdas DSSC y celdas híbridas de perovskita. Mientras que el TFB es un polímero pesado pero con una alta movilidad de huecos; este fue usado como MTH para celdas híbridas basadas en PCs-RA por Kniprath et al [1][2].

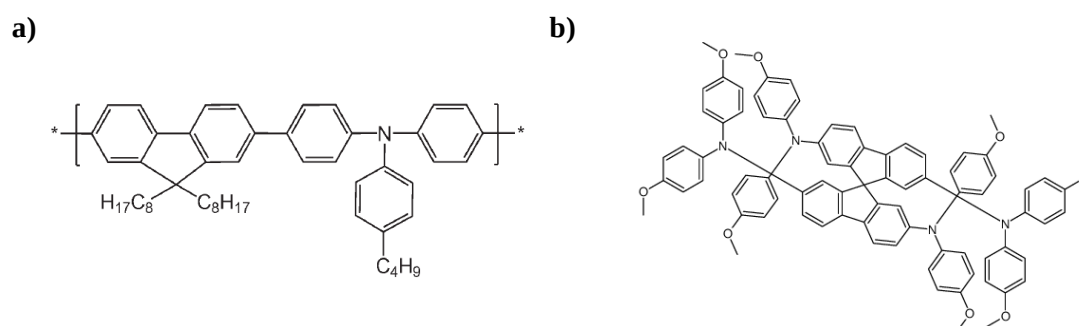


Figura 5. Estructuras conjugadas del a) copolímero TFB (American Dye Source - ADS) y del b) Spiro-OMeTAD (Molbase).

Tabla 3. Propiedades del copolímero TFB y el Spiro-OMeTAD

Semiconductor orgánico tipo-p	TFB ⁺	Spiro-OMeTAD*
Peso molecular promedio	80000 (ADS)	1225.43
HOMO (eV)	-5.3	-5.2
LUMO (eV)	-2.3	-2.2
Banda prohibida HOMO – LUMO (eV)	3.0	3.0
Movilidad de huecos (cm²/V.s)	0.01	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴ (forma original)

⁺Kniprath et al (2008)[1] / *[47-49]

Mientras que en los metales los orbitales atómicos equivalentes se superponen en todas direcciones (sólido cristalino) y forman orbitales moleculares, en los polímeros conjugados los orbitales se superponen de acuerdo a la estructura molecular del

polímero. Por lo cual, la mayoría de los polímeros solo son semiconductores en la dirección de la cadena, es decir, su mecanismo de conducción es unidimensional e intramolecular. La disposición atómica (estructura química) de las cadenas en polímeros conductores no puede cambiar sin que la cadena altere profundamente sus propiedades, pero la disposición de una cadena polimérica a la vecina si puede ser alterada.

Otra diferencia con metales y semiconductores inorgánicos es que los polímeros conjugados -en su calidad de moléculas- no presentan cambios derivados de disminuir el tamaño de la pieza desde cm a nm. Sin embargo, este hecho implica que se pueden diseñar piezas de dimensiones nanométricas usando las propiedades medidas en escala macroscópica.

Un material conjugado solo es semiconductor cuando existe un completo balance de cargas. Si se rompe el balance electrónico, por inyección de electrones (reducción) o extracción de electrones (oxidación), la cantidad de portadores de carga aumenta (dopado) y la conductividad cambia en varios órdenes de magnitud. Los polímeros conductores a escala macroscópica son menos flexibles que los aislantes como resultado de la deslocalización electrónica en toda su masa.

Entre otras, los polímeros y moléculas orgánicas semiconductoras presentan las siguientes ventajas: son transparentes, no reflexivos, buena procesabilidad, diversidad y disponibilidad infinitas, ya que pueden fabricarse a partir de combustibles fósiles y también de biomasa. Además, los semiconductores orgánicos son intrínsecamente degradables y pueden ser incinerados sin producir desechos tóxicos [50].

1.1.3 Puntos cuánticos (PCs)

Un PC es un nanocrystal semiconductor que exhibe transiciones electrónicas de manera semejante al comportamiento de un solo átomo. Lo anterior se debe a que reemite luz en una longitud de onda específica bajo radiación, la cual depende del tamaño del PC. Dicha propiedad, permite sintetizar PCs con la energía de banda prohibida (E_g) deseada por variación del tamaño de los nanocristales sin cambiar su composición química [7].

El tamaño característico de un excitón fotogenerado en un nanocrystal es conocido como el radio de Bohr (R_B). Cuando el tamaño de los nanocristales decrece por debajo del radio de Bohr, se origina un confinamiento tridimensional de los electrones y huecos, y

la estructura de niveles electrónicos observada para los cristales en bloque cambia. Lo más notable es que los niveles de energía en las bandas de valencia y conducción se hacen discretos. Las propiedades ópticas y electrónicas varían como funciones del grado de confinamiento y, por tanto, como funciones del tamaño de los nanocristales. Cuando incrementa el confinamiento, también aumenta la diferencia de energía entre las bandas de valencia y de conducción, es decir, el ancho de la banda prohibida.

La aproximación de la masa efectiva (EMA) fue la primera ecuación (7) planteada para intentar predecir el incremento de la energía de banda prohibida en PCs [1,51]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (7)$$

R = radio de la partícula

$\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J.s } (h/2\pi)$

m_e^* = masa efectiva de los electrones en la BC

m_h^* = masa efectiva de los huecos en la BV

Donde las masas efectivas dan cuenta de los efectos de las fuerzas internas que alteran la aceleración de los electrones en el sólido con relación a los electrones en el vacío. Para un PC de $R < R_B$ menor al radio de Bohr también se ha descubierto una dependencia de las masas efectivas (m_e^* y m_h^*) con el tamaño de los nanocristales. Sin embargo, se han propuesto ecuaciones modificadas a partir del EMA con el fin de mejorar el cálculo predictivo del cambio de la banda prohibida. Una corrección corresponde al modelo de Brus (1984)[52] donde se introduce un segundo término que corresponde a la atracción coulombica del par electrón-hueco, así:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8q^2}{\epsilon_r R} \quad (8)$$

ϵ_r = constante dieléctrica (adimensional)

Kayanuma (1988)[53] introdujo un tercer término ($-0.248E_{Ry}^*$) a la ecuación 8, el cual contiene la energía efectiva de Rydberg. Más recientemente, este último modelo fue validado por Vatankhah & Ebadi (2013)[54] con datos experimentales de PCs de ZnS.

Las propiedades electrónicas de los PCs pueden por lo tanto ser ajustadas escogiendo correctamente el material y el tamaño de los mismos. Estos efectos y una amplia gama

de materiales permiten igualar las posiciones de banda de los PCs con otros materiales, por ejemplo, para obtener heterouniones efectivas. Además, la eficiencia de los PCs como absorbedores cubriendo el espectro solar puede ser maximizada por un ajuste de la banda prohibida [8].

1.1.4 PCs de CdSe y su estructura de banda electrónica

La banda prohibida del seleniuro de cadmio (CdSe) en bloque es bastante estrecha, con una energía $E_g = 1.74$ eV [7,55]. Todos los nanocristales de CdSe sintetizados con radio de partícula < 5.6 nm se encuentran en régimen de confinamiento cuántico, ya que el radio de Bohr del excitón del CdSe en bloque es de 5.6 nm [56,57]. Adicionalmente, los cambios en la energía mínima de la banda de conducción (BCM) y la energía máxima de la banda de valencia (BVM) resultan en un incremento de la energía de banda prohibida ($E_{gPC} > 1.74$ eV).

El CdSe en bloque tiene una energía de enlace del excitón (E_B) muy pequeña (15 meV) [58]. Sin embargo, se ha demostrado que en confinamiento cuántico existe un incremento de la E_B , por lo cual, la suposición $E_g = E_g^{op}$ puede incurrir en un error significativo. Meulenberg et al (2009)[56] midió la E_g y la E_g^{op} de nanocristales de CdSe, y posteriormente calculó la energía del enlace excitón como la diferencia $E_g - E_g^{op}$. La E_g fue calculada como la suma del cambio de la BVM, el cambio de la BCM y la energía de banda prohibida del CdSe en bloque, es decir: $\Delta BVM + \Delta BCM + 1.74$. Dichos cambios de banda fueron medidos por espectroscopia de absorción de rayos-x (XAS) y espectroscopia de fotoemisión (PES), mientras que la E_g^{op} se obtuvo por medio de espectroscopia óptica.

Como se observa en la Figura 6, la suposición $E_g = E_g^{op}$ es una buena aproximación sólo cuando el tamaño del nanocrystal se acerca al límite del radio de Bohr del excitón. A medida que disminuye el tamaño del nanocrystal también aumenta la desviación entre E_g y E_g^{op} , es decir la E_B . En el régimen de confinamiento cuántico E_B tomó valores en el intervalo de 0.3 – 1.0 eV. Por lo tanto, dependiendo del tamaño de los PCs se debe considerar la E_B en el cálculo de las energías de los límites de banda para un acoplamiento electrónico ideal en celdas fotovoltaicas.

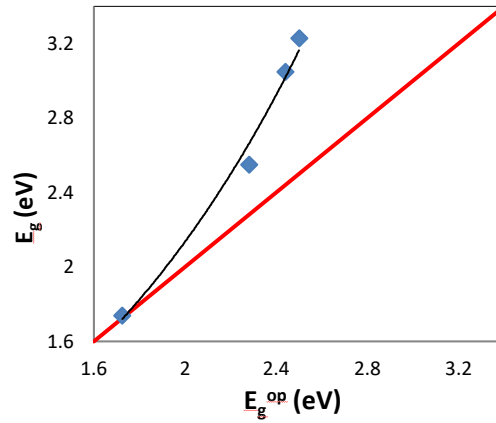


Figura 6. E_g obtenida por mediciones de XAS y de PES vs. E_g^{op} .
Los diamantes azules son datos experimentales [56].

El cálculo aproximado de las energías de los límites de banda es posible en un amplio rango del diámetro de los PCs por medio de correlaciones semi-empíricas reportadas en la literatura [55,56]. Dichas correlaciones son obtenidas ajustando la BVM y la BCM medidas por espectroscopia a un modelo semi-empírico pseudopotencial en función del diámetro de los PCs. Este método semi-empírico permite una mejor aproximación comparado con otros métodos como la aproximación de la masa efectiva (EMA): $\Delta BCM = 3\Delta BVM$ [59] ó $\Delta BCM = 4\Delta BVM$ [1]. El EMA asume que la razón de las masas efectivas (m_h^*/m_e^*) en confinamiento cuántico es constante e igual a la razón m_h^*/m_e^* del CdSe en bloque. En el intervalo de las mediciones llevadas a cabo por Meulenberg et al (2009)[56] y mostradas en la Tabla 4 se observa una desviación significativa del EMA, puesto que la razón $\Delta BCM/\Delta BVM$ cambió desde 4.1 a 0.6.

Tabla 4. ΔBVM y ΔBCM obtenidos por espectroscopias PES y XAS [56].

E_g (eV)	ΔBVM (eV) PES	ΔBCM (eV) XAS
1.74 bloque	0	0
2.55	0.16	0.65
3.05	0.66	0.65
3.23	0.77	0.72
4.98	2.04	1.20

Por otro lado, cabe anotar que tanto la naturaleza del núcleo nanocrystalino como el tipo de ligando superficial pueden afectar la banda electrónica de los PCs [60].

1.1.5 PCs coloidales de CdSe y síntesis acuosa

Un PC coloidal consiste de un núcleo de nanocrystal semiconductor y una capa envolvente orgánica, la cual controla el proceso de crecimiento y estabiliza los PCs en diferentes solventes. En la Figura 7 se representa el sistema núcleo-envolvente de PCs de CdSe sintetizados por ruta acuosa con tioles como agentes estabilizantes.

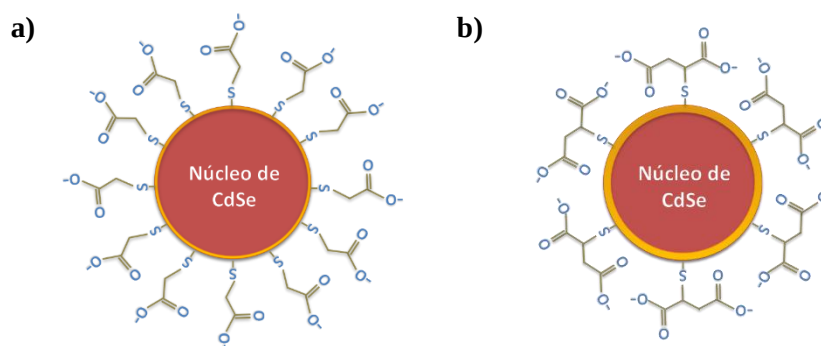


Figura 7. Esquema de PCs-RA de CdSe con diferente agente estabilizante: a) TGA y b) MSA

En particular, un PC de CdSe/tiol sintetizado en solución acuosa es un sistema núcleo-envolvente donde la molécula del agente estabilizante está covalentemente unida a la superficie del núcleo por medio de un enlace cadmio-azufre (Cd-S). Típicamente, el exceso de Cd con respecto al Se y la reacción de complejación entre el Cd y el tiol al principio de la síntesis producen PCs con una superficie rica en Cd. Al utilizarse un tiol ácido como estabilizante, los ácidos carboxílicos de la molécula se disocian en carboxilatos cuando están en solución acuosa, confiriendo una carga negativa a la superficie de los PCs y permitiendo su suspensión en medio acuoso.

Entre los tioles ácidos usados en síntesis acuosa, el agente que promueve mayor pasivación superficial de los PCs es el ácido mercaptosuccínico (MSA)[22], lo cual se refleja en rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia (PL-QY %) relativamente altos para PCs de CdSe-MSA. Se ha encontrado [61,62] que el MSA proporciona un mejor control y refinamiento de tamaño que el TGA, al favorecer un crecimiento limitado por difusión de los reactivos. Además, una sola molécula de MSA puede, en principio, enlazarse simultáneamente a dos átomos de Cd en la superficie del PC mediante los enlaces Cd-S y Cd-O (ver Figura 7). Para las dos estructuras más comunes del CdSe, wurtzita o blenda de zinc, la coordinación es tetraedral.

1.1.6 Fotoluminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno contrario a la excitación de electrones en átomos o moléculas, el cual resulta en la emisión de fotones. En pruebas de fotoluminiscencia (FL) se utilizan fotones de baja energía como luz visible o UVA (con respecto a la energía de excitación usada en otras técnicas espectroscópicas) para excitar el material antes de la emisión. Esta es una propiedad empleada en la caracterización de semiconductores fotosensibles. La fluorescencia es un tipo particular de fotoluminiscencia, en la cual la energía total emitida es siempre menor a la energía total absorbida (Ley de Stokes), y los tiempos típicos de decaimiento del estado excitado son del orden de 0.5-20 nanosegundos. En la figura 8 se ilustra el fenómeno de fluorescencia en un diagrama de Jablonsky, además de otras transiciones electrónicas después de la fotoexcitación. Los estados del diagrama se encuentran agrupados verticalmente de acuerdo a su energía relativa y horizontalmente de acuerdo a la multiplicidad de espín, S y T representan estados singlete y triplete respectivamente. Todas las flechas onduladas corresponden a transiciones no radiativas, mientras que las flechas rectas que van de un estado excitado al fundamental son la fluorescencia y la fosforescencia.

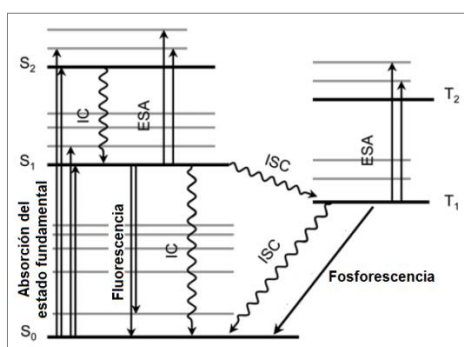


Figura 8. Diagrama de Jablonsky y transiciones electrónicas. IC: conversión interna, ESA: absorción de estado excitado, ISC: cruce entre sistemas [63].

1.2 Celdas solares híbridas con PCs

Las siguientes propiedades convierten a los PCs en una de las mejores opciones como foto-generadores en celdas de tercera generación:

- Estabilidad a largo término.
- Intervalo de absorción ajustable desde el UV al IR.

- Estructura de banda ajustable.
- Generación múltiple de excitones [64,65].

Las celdas solares de PCs tienen el potencial para aumentar la máxima eficiencia de conversión termodinámica hasta un 66 % utilizando portadores fotogenerados calientes para producir fotovoltajes más altos o fotocorrientes más altas [31]:

- *Incremento de fotovoltaje:* requiere que los portadores de carga sean extraídos del foto-convertidor antes de que se enfríen a través de emisión de fonones. Para lograrlo, las siguientes etapas deben ser más rápidas comparadas a la tasa de enfriamiento del portador de carga:
 - 1) separación de portadores fotogenerados
 - 2) transporte
 - 3) transferencia interfacial a través de los contactos del semiconductor
- *Incremento de fotocorriente:* requiere portadores calientes energéticos para producir un segundo (o más) par electrón-hueco a través de ionización de impacto [66]. Dicho proceso es el inverso de un proceso Auger, por el cual dos pares electrón-hueco se recombinan para producir un solo par electrón-hueco altamente energético. Para lograrlo, la tasa de ionización de impacto debe ser más grande que la tasa de enfriamiento del portador y que otros procesos de relajación para portadores calientes.

El proceso más importante para alcanzar altas eficiencias de conversión en todas las celdas solares de PCs es la producción múltiple de pares electrón-hueco en los PCs fotoexcitados a través de ionización de impacto; las diferentes configuraciones de celdas simplemente representan diferentes formas de recolección y transporte de los portadores fotogenerados. No obstante, el desempeño de las celdas con PCs también debe mejorarse removiendo o reduciendo la barrera energética para la transferencia de carga, lo cual se ha logrado usando PCs coloidales pasivados con haluros y/o ligandos orgánicos de cadena corta.

1.2.1 Principio de conversión y acoplamiento energético

La celda solar híbrida que es objeto de investigación en el presente trabajo tiene la configuración general: ánodo/s tipo-n/PCs/s tipo-p/cátodo. En particular, un óxido conductor transparente (OCT) (depositado sobre sustrato de vidrio) y un metal (M) actúan como el ánodo y cátodo de la celda, respectivamente. Los semiconductores tipo-n y tipo-p son el MTE y el MTH, respectivamente, y la capa de PCs es la capa activa o capa foto-generadora. Básicamente, la conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica externa ocurre en tres pasos:

- En el primer paso ocurre la absorción de fotones incidentes, generando ya sea pares ligados electrón-hueco / excitones (cuando $E_g^{op} \leq h\nu < E_g$) o cargas libres, es decir electrones y huecos separados (cuando $h\nu \geq E_g$). Posteriormente ocurre la difusión de excitones y cargas libres hacia las interfaces de heterounión.
- En el segundo paso ocurre la separación espacial y transferencia de cargas a través de las interfaces de heterounión. Los electrones son inyectados al MTE debido a la diferencia de potencial de las bandas de conducción en la interfase MTE/PCs. De igual manera, los huecos son inyectados al MTH debido a la diferencia de potencial de las bandas de valencia en la interfase PCs/MTH.
- El tercer paso consiste en el transporte de los electrones libres y huecos libres a través de las capas conductoras (MTE y MTH) y su recolección en el ánodo y el cátodo, respectivamente.

En el esquema de niveles de energía de la Figura 9 se muestra el acoplamiento de bandas de energía necesario para la celda solar híbrida, OCT/MTE/PCs/MTH/M.

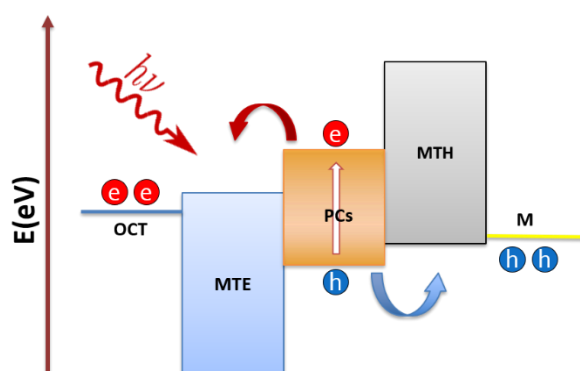


Figura 9. Esquema de niveles de energía de una celda solar híbrida de PCs

Dicho acoplamiento en forma de escalera, tanto para la banda de valencia (BV) como para la banda de conducción (BC), garantiza la diferencia de potencial (*band offset*) requerida para la separación de portadores de carga y previene el retorno de las cargas libres hacia las interfases. Como se observa, los electrones y huecos son inyectados desde los PCs bajo fotoexcitación hacia las respectivas fases conductoras.

1.2.2 Requerimiento termodinámico

Como en todas las reacciones químicas, la espontaneidad de la reacción de disociación-recombinación del excitón debe ser acompañada por un decremento neto en la energía libre de Gibbs:

$$\text{exciton} \rightleftharpoons e^- + h^+ \rightarrow dG = \mu dN < 0 \quad (9)$$

En una celda híbrida ideal, todos los excitones alcanzan la heterounión donde la energía libre disponible decrece, ΔG_{TC} , lo cual induce transferencia de carga a través de la interfase para formar un par polarón ligado (PL) con energía:

$$E_{PL} = E_g^{op} + \Delta G_{TC} \quad (10)$$

Bajo condiciones ideales, se puede suponer la siguiente relación: $qV_{co}^{max} = E_{PL}$, donde V_{co}^{max} es el máximo voltaje de circuito abierto que se puede alcanzar. Por tanto, reemplazando E_{PL} :

$$\Delta G_{TC} = qV_{co}^{max} - E_g^{op} \quad (11)$$

Finalmente, una condición necesaria para la correcta operación de la celda híbrida es la restricción dada por la segunda ley de la termodinámica:

$$\Delta G_{TC} < 0 \rightarrow E_g^{op} > qV_{co}^{max} \quad (12)$$

En el caso de las celdas híbridas orgánicas existe una restricción adicional [67] para incrementar la eficiencia por encima del límite de Shockley del 31 %:

$$-\Delta G_{TC} = E_g^{op} - qV_{co}^{max} < 0,1 \text{ eV} \quad (13)$$

1.2.3 Contacto óhmico en las interfases semiconductor/conductor

El contacto óhmico es la unión eléctrica entre dos conductores que presenta las siguientes características [68]:

- comportamiento lineal de la curva J-V (ley de ohm)
- resistencia despreciable
- efecto fotovoltaico despreciable
- ausencia de ruido $1/f$

Dicho contacto resulta ideal en las interfases semiconductor/conductor de las celdas solares híbridas, es decir la interfase ánodo/MTE y la interfase MTH/cátodo. El contacto óhmico depende de la altura de la barrera de Schottky (ϕ_B), la cual establece el umbral del exceso de energía que requiere un electrón para pasar del semiconductor al metal, o viceversa. Para formar un contacto óhmico de baja resistencia (Figura 10a), la altura de la barrera de Schottky debe ser pequeña en todas partes y la interfase no debe reflejar electrones. En la práctica, ϕ_B no es precisamente constante a través de la interfase, sino que varía sobre la superficie interfacial.

La regla de Schottky – Mott predice (de forma limitada) la altura de la barrera de Schottky entre un metal y un semiconductor tipo-n como la diferencia entre la función de trabajo del metal y la afinidad electrónica (AE) del semiconductor [68]. Mientras la altura de la barrera de Schottky entre un metal y un semiconductor tipo-p sería la diferencia entre la función de trabajo del metal y la energía de ionización (EI) del semiconductor.

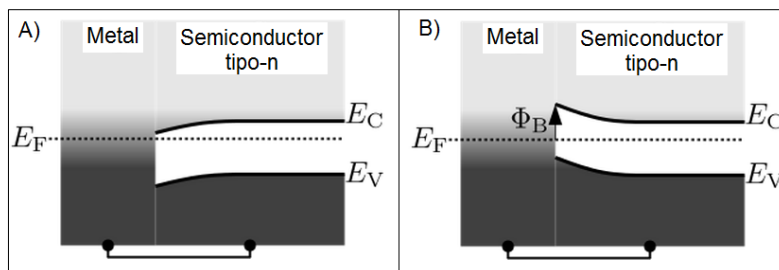


Figura 10. a) Contacto óhmico semiconductor-metal predicho por la regla de Schottky-Mott.
b) Efecto del “Bloqueo del nivel de Fermi” [69]

En la práctica, la mayoría de las interfases de metal/semiconductor no siguen esta regla en la medida prevista. El fenómeno de "bloqueo del nivel de Fermi" causa que el centro de la banda prohibida sea emparejado con el nivel de Fermi (E_F), como se representa en

la Figura 10b. Las bandas del semiconductor se doblan justo antes del contacto debido a estados superficiales, lo cual depende de la química del enlace semiconductor-metal [70]. En realidad, los metales de contacto pueden reaccionar con superficies de semiconductores para formar un compuesto con nuevas propiedades electrónicas. Una capa contaminante en la interfase puede ampliar eficazmente la barrera, o la superficie del semiconductor puede reconstruirse conduciendo a un nuevo estado electrónico. La dependencia de la resistencia de contacto con la química interfacial es lo que hace la fabricación reproducible de contactos óhmicos un verdadero reto.

Sin embargo, la regla Schottky-Mott puede usarse como una aproximación, la cual predice que los metales con funciones altas de trabajo forman mejores contactos con los semiconductores tipo-p, mientras que aquellos con funciones de trabajo bajas forman mejores contactos con los semiconductores tipo-n (la función de trabajo se compara con los valores absolutos de EI y AE).

1.3 Caracterización de las celdas solares

1.3.1 Curva característica y parámetros I-V

La curva característica de un dispositivo fotovoltaico es la curva corriente-voltaje (I-V), en la Figura 11 la curva roja representa la curva I-V de una celda solar ideal. En general, la medición estándar de la curva I-V permite la comparación de dispositivos manufacturados con diferentes tecnologías en diferentes compañías o laboratorios.

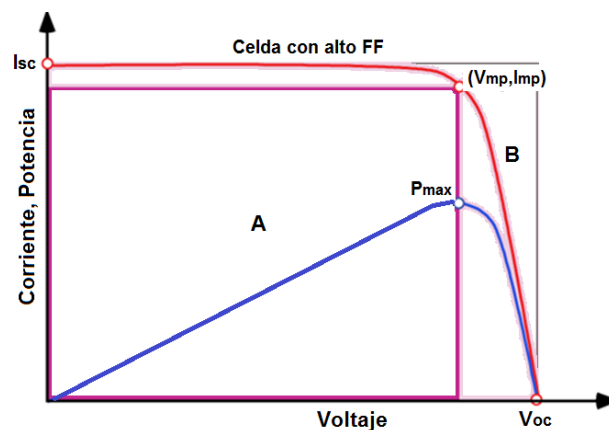


Figura 11. Curva característica corriente-voltaje (I-V)[71].

A continuación se presentan los parámetros trascendentes de la curva característica I-V:

Corriente de cortocircuito (I_{sc}): es la máxima corriente que puede entregar un dispositivo, medida cuando los dos electrodos opuestos de la celda se conectan directamente sin ninguna carga resistiva externa, es decir, en cortocircuito ($V = 0$).

En una celda solar ideal la corriente de salida se mantiene prácticamente constante e igual a la I_{sc} en el intervalo del voltaje de operación (curva roja I-V, figura 11), puesto que cada fotón con energía superior a E_g genera un portador de carga en el circuito externo. La I_{sc} depende de los siguientes factores:

- *El área de la celda solar:* para remover la dependencia del área de la celda solar, es más común nombrar la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc} en mA/cm^2) antes que la corriente de cortocircuito.
- *El número de fotones:* es decir, la potencia de la fuente de luz incidente. La I_{sc} es directamente dependiente de la intensidad de luz.
- *El espectro de luz incidente:* el espectro estándar para celdas terrestres corresponde a una masa de aire de 1.5 (AM1.5G).
- *Las propiedades ópticas:* absorción y reflexión de la celda solar.
- *La probabilidad de recolección de la celda solar:* depende principalmente de la pasivación superficial y el tiempo de vida de los portadores de carga.

Debido a la propiedad de multiplicación de cargas de los PCs, entre más pequeña sea la E_g de los PCs, más grande será la corriente fotogenerada en la celda solar híbrida.

Voltaje de circuito abierto (V_{oc}): es el máximo voltaje que puede entregar un dispositivo, correspondiente a circulación de corriente nula y consecuentemente a potencia nula. Se mide como la diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos de la celda cuando el circuito está abierto o interrumpido, y la resistencia entre los dos es infinita. Bajo estas condiciones no hay corriente eléctrica externa a pesar de que puede haber corriente internamente.

Las variables respuesta calculadas a partir de la curva I-V son:

Potencia máxima (P_{mp}): es el máximo valor de potencia que puede entregar el dispositivo y corresponde al punto de la curva en el cual el producto $V.I$ es el máximo.

La curva azul de la Figura 11 representa la potencia de salida de una celda solar en función del voltaje. I_{mp} y V_{mp} son la corriente y el voltaje a máxima potencia, y se utilizan como corriente y voltaje nominales del dispositivo. No obstante, la carga externa a conectar es la que determina el punto de operación en la curva I-V.

Eficiencia de conversión de potencia (PCE): la PCE de una celda solar conectada a un circuito eléctrico es el porcentaje de potencia convertida y colectada. Se calcula como la razón entre la máxima potencia P_{mp} (W) y la irradiación de luz incidente EA_a bajo las condiciones estándar de medición (CEM), donde A_a es el área activa, es decir el área superficial de la celda que se está irradiando [72]:

$$PCE = \frac{P_{mp}}{EA_a} \quad (14)$$

Así, una celda solar de 12 % de eficiencia con un área superficial de 100 cm^2 (0.01 m^2) puede esperarse que produzca aproximadamente 1.2 W de potencia.

Factor de llenado (FF): es la razón de la potencia máxima obtenible real ($V_{mp}J_{mp}$) sobre la potencia teórica ($V_{oc}J_{sc}$). Las celdas comerciales típicas tienen un $FF > 0.7$. El FF también se puede calcular como una relación de áreas a partir de la Figura 11 [72]:

$$FF = \frac{V_{mp}J_{mp}}{V_{oc}J_{sc}} = \frac{A}{B} \quad (15)$$

1.3.2 Característica de una celda solar ideal

En adelante cualquier corriente será expresada en términos de densidad de corriente (J , mA/cm^2). Dado que la celda solar se comporta como un diodo en la oscuridad, la curva I-V de una celda solar es la superposición de la curva I-V de un diodo en oscuridad y la curva de corriente fotogenerada bajo irradiación. Por tanto, la celda solar bajo irradiación puede ser representada por el circuito equivalente de la Figura 12.

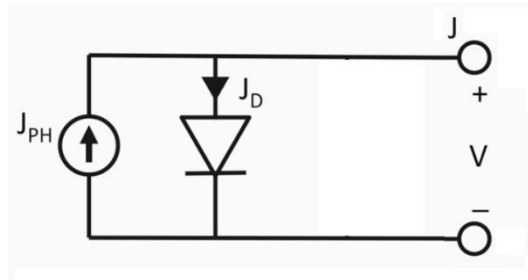


Figura 12. Circuito equivalente de una celda solar ideal

La luz tiene el efecto de mover la curva I-V hacia abajo, la cual resulta en el cuadrante V (eje Y negativo, eje X positivo). La densidad de corriente del dispositivo en la oscuridad, y en función del voltaje, está dada entonces por la ecuación del diodo de Shockley:

$$J_D = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{\beta k_b T} \right) - 1 \right] \quad (16)$$

Donde, J_0 : corriente de saturación en la oscuridad (polarización inversa)

V : voltaje aplicado entre los terminales del diodo

β : factor de idealidad

J_0 es la corriente de saturación para voltajes negativos grandes y está directamente relacionada con la recombinación, un diodo con una mayor recombinación tendrá una J_0 más alta. El factor de idealidad β también es conocido como factor de calidad o coeficiente de emisión.

Para obtener la corriente total que sale de la celda bajo iluminación, la corriente fotogenerada (J_{PH}) es restada de la corriente normal del diodo en la oscuridad (J_D), lo que produce la siguiente expresión:

$$J = J_D - J_{PH} \quad (17)$$

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{\beta k_b T} \right) - 1 \right] - J_{PH} \quad (18)$$

Por convención, la ecuación anterior (18) se modifica para analizar la curva I-V en el cuadrante I (eje Y positivo, eje X positivo):

$$J = J_{PH} - J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{\beta k_b T} \right) - 1 \right] \quad (19)$$

El termino -1 de la ecuación 19 puede ser despreciado ya que el termino exponencial es usualmente $\gg 1$, excepto para voltajes por debajo de 0.1 V. Además, a bajos voltajes la J_{PH} domina el termino J_0 de manera que no se necesita el -1 bajo iluminación:

$$J = J_{PH} - J_0 \exp \left(\frac{qV}{\beta k_b T} \right) \quad (20)$$

1.3.3 Efecto de las resistencias internas

En general, las comparaciones con curvas I-V de diodos simulados muestran que las eficiencias de las celdas híbridas reportadas en la literatura son limitadas por sus altas resistencias internas. Los efectos resistivos reducen la eficiencia de la celda solar a través de disipación de potencia en las resistencias. Las resistencias parasitas más comunes son la resistencia en serie R_s y la resistencia de derivación R_{sh} . En la mayoría de los casos y para valores típicos, el impacto principal de ambas resistencias parasitas es la reducción del factor de llenado (FF). Dado que el valor de la resistencia dependerá del área de la celda solar, para una comparación válida de la R_s de celdas solares con diferentes áreas, comúnmente se emplea $\Omega \cdot \text{cm}^2$ como unidad de la resistencia. Esta resistencia normalizada con el área resulta de remplazar la corriente con la densidad de corriente en la ley de ohm:

$$R' = \frac{V}{J} \quad (21)$$

A continuación se da una descripción detallada de cada una de las resistencias mencionadas.

Resistencia en serie (R_s): es el resultado de las resistividades de las capas, interfases y contactos metálicos que constituyen el dispositivo. Como se observa en la Figura 13, la R_s se calcula a partir de la pendiente ($1/R$) de la curva I-V en el punto correspondiente al V_{oc} . La R_s de una celda solar domina las pérdidas del factor de llenado, FF.

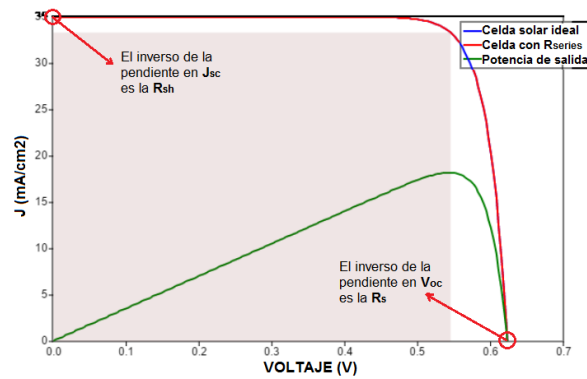


Figura 13. Cálculo de las resistencias R_s y R_{sh} a partir de la curva I-V de la celda solar.

En la Figura 14 se representa el efecto del aumento gradual de la R_s sobre: la curva J-V, la curva de potencia vs. voltaje y el factor de llenado (FF).

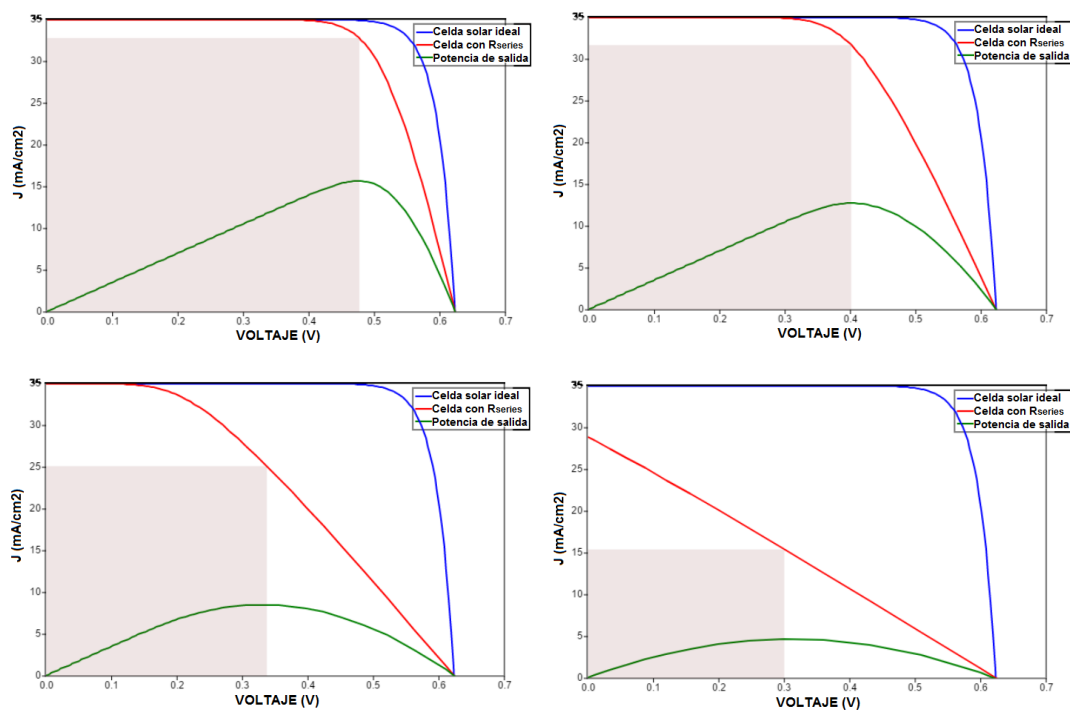


Figura 14. Efecto del aumento gradual de la resistencia en serie R_s

Resistencia de derivación “shunt” (R_{sh}): esta se atribuye a defectos de fabricación, y también es conocida como la resistencia en paralelo (R_p). Una R_{sh} baja causa pérdidas de potencia al proporcionar un camino alternativo (causado por ej. por una fisura o el borde de la celda) para la corriente fotogenerada. Dicha desviación reduce la cantidad de

corriente fluyendo a través de la celda solar y reduce el voltaje. De forma similar a la R_s , el valor de la R_{sh} puede ser estimado a partir de la pendiente ($1/R$) de la curva I-V en la vecindad de la I_{sc} , como se indica en la Figura 13. En la Figura 15 se representa el efecto de la reducción gradual de la R_{sh} sobre: la curva J-V, la curva de potencia vs. voltaje y el factor de llenado (FF).

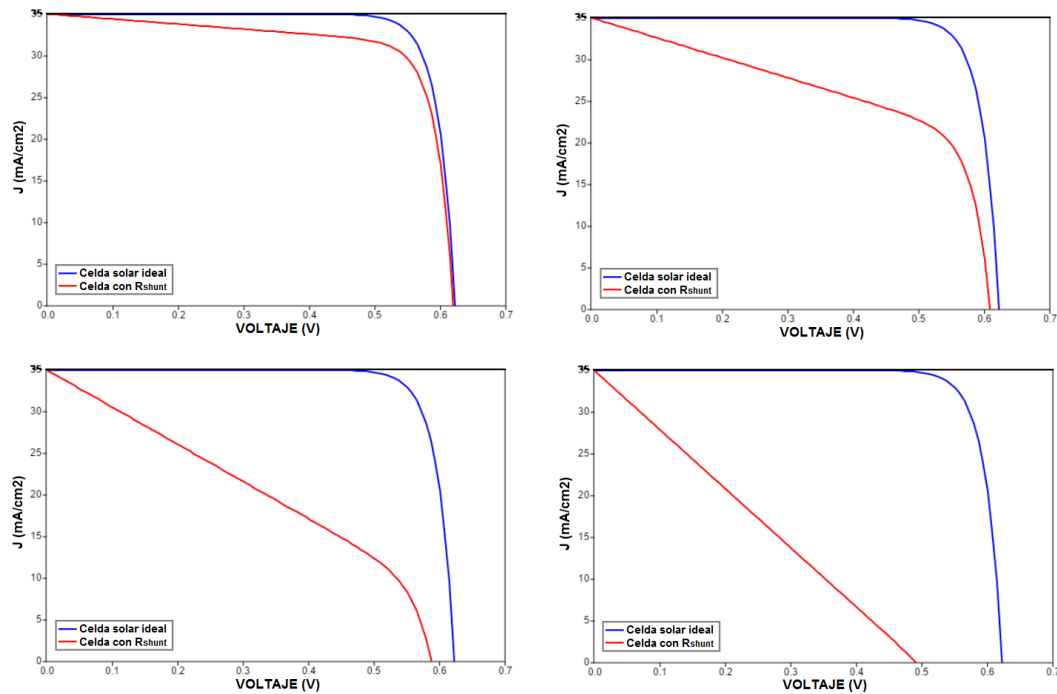


Figura 15. Efecto de la reducción de la resistencia de derivación R_{sh}

1.3.4 Característica de una celda solar real

Una celda solar puede estar bajo la influencia de ambas resistencias, R_s y R_{sh} , y su inclusión en el modelo de la celda produce el siguiente circuito equivalente:

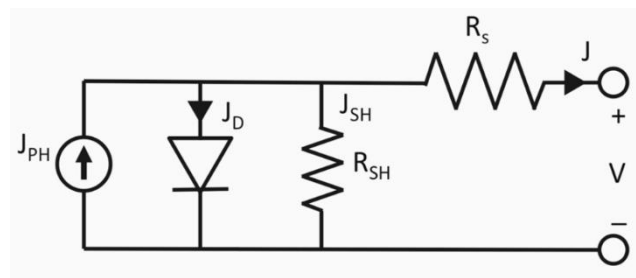


Figura 16. Circuito equivalente de una celda solar real

La expresión para el voltaje de salida es entonces:

$$V = V_{\text{ideal}} - JR_s \quad (22)$$

Donde V_{ideal} es el voltaje ideal que resulta al despreciar cualquier resistencia interna dentro de la celda, y JR_s es la caída del voltaje a través de la resistencia en serie, R_s . Luego, la expresión para el cálculo de la densidad de corriente total J es:

$$J = J_{\text{PH}} - J_D - J_{\text{SH}} \quad (23)$$

Donde, J_{SH} es la densidad de corriente de fuga a través de la R_{SH} . La corriente de fuga J_{SH} está dada por la siguiente expresión basada en la definición anterior del voltaje ideal:

$$J_{\text{SH}} = \frac{V_{\text{ideal}}}{R_{\text{SH}}} = \frac{V + JR_s}{R_{\text{SH}}} \quad (24)$$

Finalmente, remplazando en la expresión anterior para la densidad de corriente total se obtiene la siguiente ecuación:

$$J = J_{\text{PH}} - J_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V + JR_s)}{\beta k_b T} \right] - 1 \right\} - \frac{V + JR_s}{R_{\text{SH}}} \quad (25)$$

Únicamente en los casos ideales, es decir cuando $R_s = 0$ ó $R_{\text{SH}} = \infty$, la ecuación puede resolverse analíticamente ya sea para $J(V)$ o V .

1.3.5 Eficiencia cuántica (QE)

La eficiencia cuántica también es conocida como IPCE, que corresponde a la sigla en inglés para: *eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente*. Existen dos tipos de eficiencia cuántica, la eficiencia cuántica externa (EQE) y la eficiencia cuántica interna (IQE). La EQE se define como la razón entre la tasa de portadores de carga recolectados y la tasa de fotones de una energía dada irradiando sobre la celda solar desde el exterior [72]. Normalmente QE se refiere a EQE en la literatura.

$$EQE = \frac{\# \text{ portadores de carga recolectados}}{\# \text{ fotones incidentes}} \quad (26)$$

Mientras la IQE se define como la razón entre la tasa de portadores de carga recolectados y la tasa de fotones de una energía dada irradiados desde el exterior y absorbidos por la celda solar:

$$IQE = \frac{\# \text{ portadores de carga recolectados}}{\# \text{ fotones absorbidos}} \quad (27)$$

La IQE siempre es más grande que la EQE. Una baja IQE indica que la separación de carga en la capa activa de la celda solar es ineficiente. Una baja EQE puede indicar lo mismo, pero también puede indicar que una gran cantidad de luz está siendo reflejada. La IQE se puede obtener a partir de mediciones de la EQE, la transmisión y la reflexión de la celda solar. Dado que la EQE es la QE empleada para la caracterización de las celdas solares de la presente investigación, el procedimiento para su medición y cálculo se explica con detalle en la sección de metodología. La EQE se grafica como una función de la longitud de onda o la energía de los fotones incidentes, como se observa en la Figura 17.

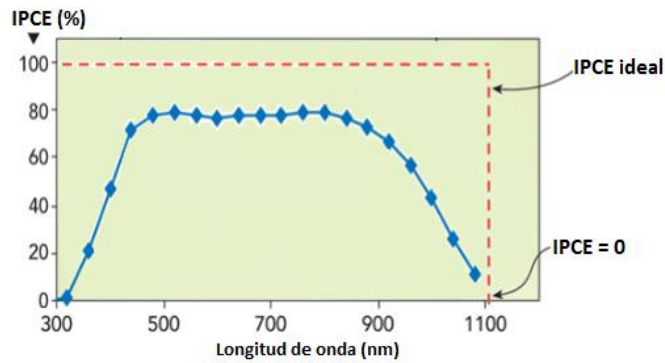


Figura 17. Ejemplo de espectro IPCE o EQE (curva azul) y límite de idealidad (línea punteada roja).

Si todos los fotones de una cierta longitud de onda son absorbidos y todos los portadores de carga generados son recolectados, la EQE tendrá un valor de 100 % a dicha longitud de onda. La EQE para fotones con energía menor a la energía de banda prohibida del material de la capa activa es cero. Usualmente la EQE es medida a partir de 350 nm ya que la potencia del espectro AM1.5G a longitudes de onda menores a 350 nm es muy baja. El espectro EQE ideal tiene forma cuadrada, y su valor es bastante

constante en todo el espectro de longitudes de onda medidas. Sin embargo, la EQE para la mayoría de las celdas solares es reducida debido a los efectos de recombinación, y por tanto la extracción de los portadores de carga hacia el circuito externo es limitada. Los mismos mecanismos que afectan la probabilidad de recolección también afectan a la EQE.

2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención y caracterización de los PCs de CdSe

2.1.1 Materiales y reactivos

Para la síntesis de PCs de CdSe estabilizados con MSA se emplearon los siguientes reactivos: cloruro de cadmio 2.5 hidratado $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 80.7 %), ácido mercaptosuccínico (MSA) (Sigma-Aldrich, 97 %), borohidruro de sodio NaBH_4 (Panreac, 96 %), selenito de sodio Na_2SeO_3 (Sigma, ~ 98 %), e hidróxido de sodio NaOH (Sigma-Aldrich, 97 %).

2.1.2 Síntesis de los PCs estabilizados con MSA

La síntesis por ruta acuosa se realizó siguiendo el protocolo utilizado por Wang et al. (2012)[22], y aplicando las siguientes modificaciones reportadas anteriormente [62]: 1) la dispersión cruda de PCs (sin reflujo o calentamiento) fue obtenida bajo atmósfera inerte de N_2 dentro de una caja de guantes. 2) La razón molar Cd/MSA/Se fue: 1/1.6/0.15, corregida por pureza de los reactivos. 3) Se cambió el orden de adición de los reactivos para la formación de Se^{-2} (Na_2SeO_3 primero, puesto que el NaBH_4 reacciona lentamente con agua). Adicionalmente, en lugar de usar el cambio colorimétrico de la solución (a rojo parduzco), se obtuvo un tiempo ideal de 6 min para la mezcla de los precursores. Este periodo de tiempo fue determinado por monitoreo del pH de la solución, asumiendo que la máxima concentración de Se^{-2} se alcanzó con el máximo pH.

Los PCs fueron obtenidos por reacción de los respectivos precursores de: Cd^{+2} y Se^{-2} . El precursor de cadmio se preparó mezclando 566 mg de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ y 495.4 mg de MSA en 100 mL de agua tipo I (18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$). Después, el pH de la solución se ajustó a 11.0 usando una solución 0.1 M de NaOH . El seleniuro (Se^{-2}) fue obtenido a partir de la

reacción de 53 mg de Na_2SeO_3 y 100 mg de NaBH_4 en 5 mL de agua tipo I. Después de 6 minutos de reacción, la solución de Se^{-2} se añadió a la solución de Cd^{+2} bajo agitación magnética. Estas reacciones fueron llevadas a cabo dentro de una caja de guantes con atmósfera de N_2 (Figura 18a).

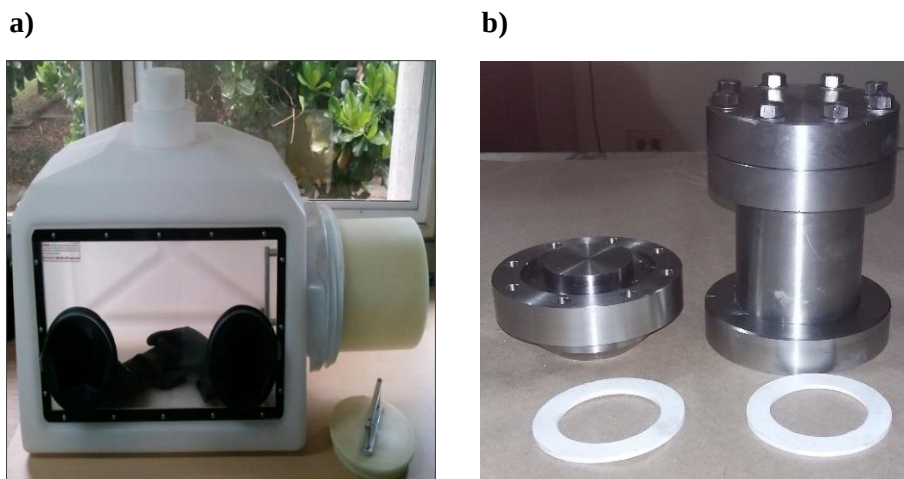


Figura 18. a) Caja de guantes de polietileno, con ventana acrílica y antecámara. b) Autoclave en acero inoxidable SS 316 de 200 mL.

2.1.3 Crecimiento de los PCs y obtención del polvo

Después del proceso de nucleación, la dispersión de nanocristales (~120 mL) se vertió bajo condiciones atmosféricas dentro de un autoclave de acero inoxidable, SS 316, de 200 mL en volumen (Figura 18b); una vez sellado se introdujo dentro de una mufla a 135 °C. Cuando se terminó el periodo de calentamiento, la dispersión de PCs se transfirió al balón aforado de un rota-evaporador y se evaporó 4/5 del volumen inicial de agua bajo condiciones de vacío (60-70 °C) para obtener 24 mL de una solución coloidal concentrada. Luego, se añadió 2-propanol (anti-solvente) bajo agitación para precipitar los nanocristales, y la dispersión fue posteriormente centrifugada a 1900 rpm por 15 minutos. Se removió el sobrenadante y el precipitado se re-dispersó en agua desionizada para lavar los nanocristales. La precipitación-dispersión se repitió una vez más y finalmente, el precipitado húmedo fue secado dentro de un horno al vacío a 70 °C durante 1 h.

2.1.4 Caracterización óptica y morfológica de los PCs

Los espectros de absorción UV-vis de las dispersiones de PCs y las capas de PCs de CdSe (usando la película de NBs de TiO_2 como blanco) fueron obtenidos usando un

espectrómetro UV-vis-NIR marca Shimadzu UV-3101PC. Se midió el espectro de absorción UV-vis a cada dispersión de PCs al final del calentamiento, para 3 soluciones coloidales correspondientes a 2, 3 y 4 h de crecimiento, respectivamente.

Los espectros de fotoluminiscencia (FL) fueron medidos a una longitud de onda de excitación de 365 nm en un espectrómetro Jasco FP-8500. El tamaño promedio y la distribución de tamaño de partícula de los PCs fueron medidos con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM, JEOL JEM-2010). Para procesar las imágenes tomadas se empleó el software *ImageJ*.

2.1.4.1 Cálculo de la energía de banda prohibida óptica

Se empleó el método gráfico de Tauc para calcular la E_g^{op} de los PCs [73], de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g^{op})^{1/2}, \quad (h\nu \geq E_g^{op}) \quad (28)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, definido como el cociente de la absorbancia y la longitud de trayectoria del rayo (A/L), C es una constante, $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes de determinada frecuencia ν , y el valor del exponente $\eta = 1/2$ denota la naturaleza de la transición electrónica.

Primero se convirtió el espectro de absorción de cada solución coloidal en una gráfica $[\alpha(h\nu)]^2$ vs. $h\nu$, calculando $h\nu$ (eV) con la ecuación de Planck ($h\nu = hc/\lambda$). Luego, en la misma gráfica se graficó $d[\alpha(h\nu)]^2/d(h\nu)$ vs. $h\nu$ realizando derivación numérica de la primera curva. La derivación numérica se realizó por el método de *diferencias finitas hacia adelante*. Posteriormente, se trazó una vertical en el primer pico de la derivada para hallar el punto de intersección con la curva $[\alpha(h\nu)]^2$ vs. $h\nu$. Sobre dicho punto de inflexión se trazó una recta tangente cuya ecuación corresponde al cuadrado de la ecuación 28, es decir $[\alpha(h\nu)]^2 = C'(h\nu - E_g^{op})$, de la cual se dedujo que $h\nu = E_g^{op}$ cuando $[\alpha(h\nu)]^2 = 0$. Por lo tanto, el intercepto de la recta tangente con el eje de la abscisa correspondía al valor de la E_g^{op} en eV.

2.1.4.2 Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PL-QY)

La absorbancia y el espectro de fotoluminiscencia de un material fluorescente permiten el cálculo del rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PL-QY %) definido como:

$$QY = \frac{\text{No. de fotones emitidos}}{\text{No. de fotones absorbidos}} = \frac{\alpha A}{\beta F} \quad (29)$$

Una breve formulación de las ecuaciones emplea QY en lugar de PL-QY. Dónde:

α = fracción de luz emitida detectada por el fluorímetro

β = intensidad de la fuente de excitación

A = área integrada bajo el espectro de fluorescencia corregido

F = fracción de la luz absorbida

A continuación se describe el método comparativo [74] empleado para obtener el PL-QY, en el cual se compara la muestra de interés con un fluoróforo estándar usando datos derivados de los espectros de fluorescencia y las absorbancias. Este método se basa en el hecho de que α y β de la ecuación 29 deben ser cuantitativamente las mismas para soluciones de muestras diferentes, pero comparadas bajo idénticas condiciones de excitación y ajustes de apertura del fluorímetro. De manera que el valor absoluto del PL-QY de la muestra de interés se calcula a partir del PL-QY conocido de la muestra patrón, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$QY_x = QY_s * [m_x/m_s] * [n_x/n_s]^2 \quad (30)$$

Donde los subíndices s y x corresponden a las muestras patrón y la de interés, respectivamente. m es la pendiente de la recta ajustada a datos experimentales de *intensidad de fluorescencia integrada vs. absorbancia* de 5 disoluciones de la muestra s o x. Y n es el índice de refracción del disolvente de la muestra en cuestión.

Tanto la muestra patrón como la muestra de interés deben absorber a la longitud de onda de excitación escogida, y en lo posible emitir en la misma región. En la Tabla 5, se muestran las propiedades ópticas de la Rodamina 6G disuelta en etanol, usada como muestra patrón para los PCs de CdSe.

Tabla 5. Propiedades ópticas de la Rodamina 6G en etanol.

Muestra	Solvente (IR)	PL-QY	Máxima fluorescencia (nm)	Intervalo de emisión (nm)
*Rodamina 6G	Etanol (1.36)	0.95 Conc. < 2×10^{-4} M	559	500-650

*Magde et al (2002)[75]

2.2 Ensamble y caracterización de las celdas solares

2.2.1 Materiales y reactivos

Para la fabricación de los prototipos de celda solar se usaron los siguientes materiales: agua desionizada (DI, $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$), sustratos de vidrio cubiertos con FTO (óxido de estaño-flúor) (resistencia de $8 \text{ }\Omega \text{ sq}^{-1}$) de Dyesol, Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis (N, N'-di-p-metoxifenilamina) -9,9' – espirobifluoreno). Isopropóxido de titanio(IV) (TTIP, 97 %), clorobenceno (99.8 %), 4-tert-butilpiridina (tBP, 96 %), sal de litio bis(trifluorometilsulfonil)amina (LiTFSI, 99.95 %) y oro (Au, 99.99 %), adquiridos de Sigma-Aldrich.

2.2.2 Fabricación de las celdas solares

Primero, el FTO de los sustratos ($2.0 \times 2.5 \text{ cm}^2$) fue parcialmente removido con polvo de zinc y una solución 2 M de HCl (área descubierta de $0.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$ para evitar cortocircuito); luego, los sustratos se lavaron con jabón y agua desionizada, se sumergieron en una mezcla de 2-propanol/agua DI/etanol (1:1:1 v/v) dentro de un “*beaker*” y se sometieron a sonicación por 20 min. Las NBs de TiO_2 fueron sintetizadas mediante un método hidrotérmico reportado anteriormente [21,76,77]. 1 mL de TTIP fue añadido gota por gota a una solución de HCl (25 mL de sln. HCl 37 v/v + 25 mL de agua desionizada), la cual se mantuvo bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución transparente. Luego la solución fue transferida al contenedor de teflón de un autoclave, donde los sustratos de FTO fueron ubicados formando un ángulo respecto a la pared interna, con la cara del FTO hacia abajo. El autoclave fue ubicado dentro de un horno y el crecimiento hidrotérmico fue llevado a cabo a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1.5 h, para obtener NBs de TiO_2 con longitud de $\sim 600 \text{ nm}$. Después del crecimiento, los sustratos con NBs fueron extraídos del contenedor, lavados con abundante agua DI y secados al aire. Adicionalmente, se llevó a cabo el siguiente tratamiento hidrotérmico para pasivar las NBs de TiO_2 : se añadió 1 mL de TTIP gota por gota a una solución de HCl (830 μL de sln. 37 v/v) en agua desionizada (39 mL), la cual se mantuvo bajo agitación vigorosa

por aprox. 1 - 1.5 h para obtener una solución transparente. Luego, la solución fue transferida al contenedor de teflón del autoclave, donde los sustratos cubiertos con NBs de TiO_2 fueron ubicados formando un ángulo respecto a la pared interna, esta vez con la cara FTO-NBs hacia arriba. El autoclave fue ubicado dentro de un horno (precalentado) y el tratamiento hidrotérmico fue llevado a cabo a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Cuando el periodo de calentamiento terminó, los sustratos fueron extraídos del contenedor, lavados con agua DI y secados al aire. Luego, se removieron las NBs de un extremo de cada sustrato (frotando con el borde de otro sustrato de vidrio) para dejar un área descubierta como contacto de FTO ($0.5 \times 2\text{ cm}^2$). Finalmente, los sustratos con las NBs pasivadas fueron calcinados dentro de una mufla a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, y se dejaron enfriar por convección natural (mufla apagada).

Para la deposición de la capa de PCs de CdSe se evaluaron dos técnicas diferentes: “*spray-coating*” y recubrimiento por goteo térmico (*thermal drop-coating*) asistido con un marco de alambre de cobre. El análisis de los ensayos experimentales de las dos técnicas se presenta en la sección de resultados y análisis. A continuación, se describe el procedimiento establecido para la deposición de los PCs por “*thermal drop-coating*”, dada su simplicidad y mayor control de la uniformidad de película en comparación con el “*spray-coating*”.

Los sustratos con NBs fueron ubicados sobre una lámina metálica (acero inoxidable) y ajustados a la lámina con alambre de cobre ($\varnothing = 0.25\text{ mm}$). Se usó aire comprimido para limpiar la superficie de los sustratos. Luego, el ensamble (sustrato-lámina) fue ubicado sobre una plancha de calentamiento dentro de una campana extractora, y la lámina se mantuvo a $45 - 47\text{ }^\circ\text{C}$. Antes de la deposición, la dispersión de PCs de CdSe se pasó a través de un filtro de jeringa de $0.22\text{ }\mu\text{m}$ para remover aglomerados grandes. A continuación, se gotearon $270\text{ }\mu\text{L}$ de solución coloidal de PCs (10 mg/mL) y se distribuyó dentro del área delimitada por el alambre usando la punta de la micropipeta. Seguidamente, la ventana de la campana de extracción se dejó con una pequeña abertura (8 cm) para permitir que el aire circundante fluyera a una mayor velocidad. Después de 15 minutos el ensamble fue extraído de la campana, y el sustrato se quitó de la lámina. Antes de la deposición del MTH, la mayoría de los dispositivos fueron calcinados a $190\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h dentro de un horno al vacío ($\sim 0.09\text{ MPa}$). Para depositar la capa del MTH, se preparó una solución homogénea de 72.3 mg de Spiro-OMeTAD en un 1 mL de clorobenceno. Luego, la solución fue mezclada con $28.8\text{ }\mu\text{L}$ de tBP y $17.5\text{ }\mu\text{L}$ de una solución stock: 520 mg de sal de litio (LiTFSI) en un 1 mL de acetonitrilo. La solución

final se depositó por “*spin-coating*” sobre las capas de los PCs de CdSe a 4000 rpm por 30 s, bajo condiciones atmosféricas. Finalmente, los prototipos fueron completados al depositar contraelectrodos de oro con 57 nm de espesor, por evaporación térmica al vacío.

El diagrama de flujo de la Figura 19 y la secuencia de la Figura 20 resume el proceso de fabricación de las celdas solares.

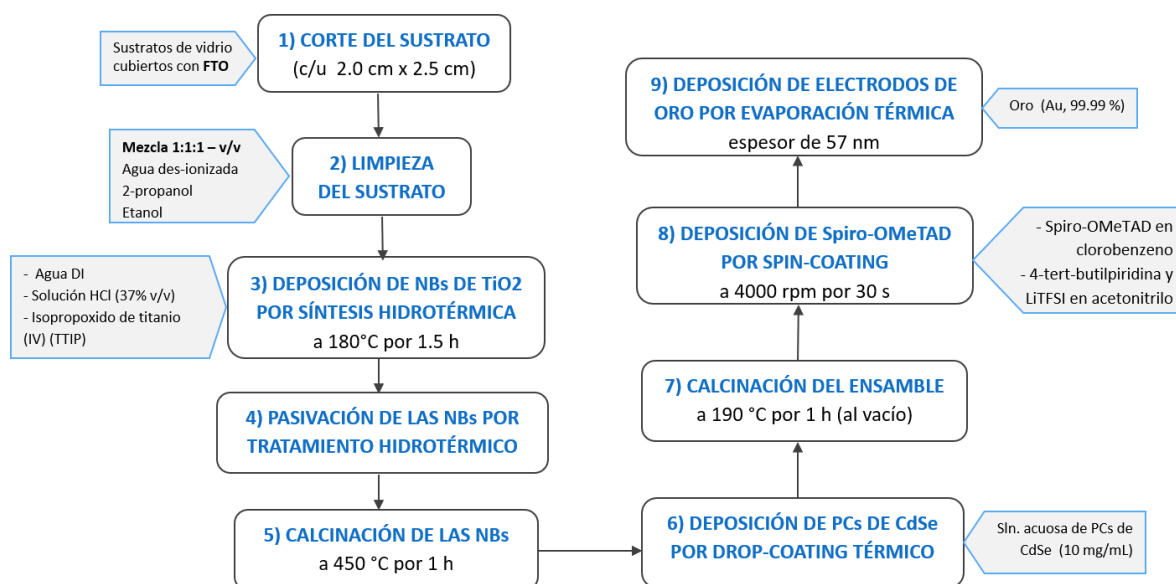


Figura 19. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las celdas solares: FTO/NBs de TiO_2 /PCs de CdSe/Spiro-OMeTAD /Au

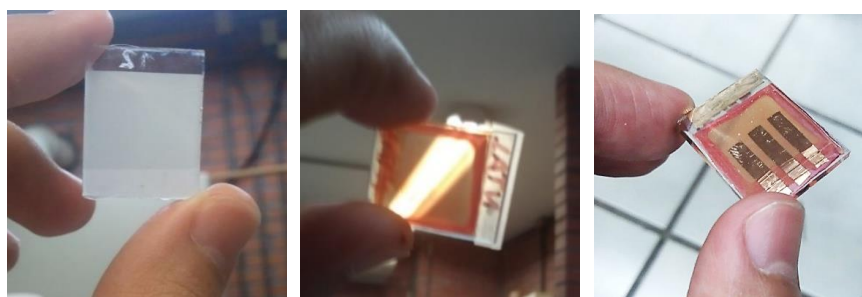


Figura 20. Fotografías de la evolución de la celda durante la fabricación: a) sustrato de vidrio - FTO/NBs de TiO_2 -rutilo b) FTO/NBs de TiO_2 /PCs de CdSe/Spiro-OMeTAD, y c) celda terminada FTO/NBs de TiO_2 /PCs de CdSe/Spiro OMeTAD/Au.

2.2.3 Caracterización de las celdas solares

La sección transversal y el espesor de capa fueron examinados con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) usando un Hitachi S-5500.

La espectroscopia infrarroja (IR) por reflectancia total atenuada (ATR) fue medida usando un Perkin Elmer Spectrum GX. Se midió el espectro IR antes y después de la calcinación de las películas de PCs de CdSe para evaluar la presencia del agente estabilizante y el agua ligadas a la superficie de los PCs.

La estructura cristalina de las NBs de TiO₂ y de las películas de PCs de CdSe (antes y después de calcar) fue caracterizada por difracción de rayos-X (XRD), realizada a un ángulo de 5° respecto a la superficie (*grazing*), empleando un difractómetro Rigaku D/MAX 2200 con una fuente de radiación CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

2.2.3.1 Medición de la curva característica I-V

Las curvas de corriente-voltaje se midieron usando un medidor de fuente digital modelo Keithley y un simulador de lámpara de arco xenón (Oriel Sol 3A, Newport) con un filtro espectral AM1.5G (figura 21). La densidad de poder de la lámpara fue calibrada a 1 sol de iluminación (100 mW/cm²). Todas las mediciones fueron realizadas usando una máscara negra, dejando un área activa de $\sim 0.1 \text{ cm}^2$, a temperatura de 25 °C e irradiación incidente perpendicular [71].



Figura 21. Medidor de fuente digital Keithley (izq.) y simulador solar Newport (der.), empleados para medir las curvas J-V de las celdas.

El espectro con masa de aire 1.5 (AM1.5G) y las condiciones especificadas, corresponden a la irradiación y el espectro solar incidente en un día claro, superficie inclinada 37° de cara al sol, y el sol con un ángulo de 41.81° sobre el horizonte.

Un medidor de fuente digital o probador I-V es una estructura básica que mide la corriente y el voltaje por separado para vencer los problemas de resistencia de contacto. Ajustando la altura de las lámparas en lugar de la potencia de las lámparas se mantiene el espectro constante. Sin embargo, es posible hacer pequeños ajustes a la potencia de la lámpara sin afectar el espectro de luz. Los criterios que debe cumplir la fuente de luz son:

- No uniformidad espacial de menos del 1 %
- Una variación de la radiación total en el tiempo de menos del 1 %
- La filtración para un espectro de referencia dado debe tener un error de desfase espectral de menos del 1 %

Estos requerimientos son esenciales en la obtención de una precisión mejor que el 2 %. La fuente de luz más común es una lámpara de arco-xenón con filtros instalados para aproximar el espectro AM1.5G [78]. A pesar de la perturbación en el tiempo y un intervalo infrarrojo más intenso, el espectro de la lámpara arco-xenón (Figura 22) simula bastante bien el espectro AM1.5G.

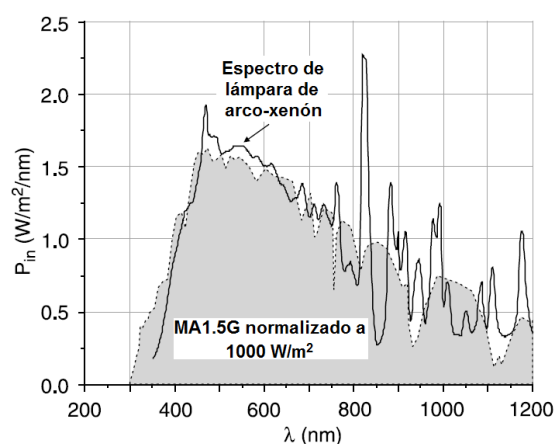


Figura 22. Comparación del espectro estándar AM1.5G con el espectro de una lámpara de xenón de arco corto [78].

2.2.3.2 Medición y cálculo de los espectros IPCE

Las mediciones de los espectros IPCE se llevaron a cabo usando un sistema electroquímico Gamry PCI4-750 y una lámpara de halógeno-tungsteno de 100 W (27 mW/cm²) acoplados con un monocromador (Oriel 77250). El sistema IPCE fue calibrado con un fotodiodo de silicio estándar. El cálculo de la IPCE o EQE a partir de

la J_{sc} medida para cada longitud de onda (luz monocromática), se realizó mediante la expresión:

$$EQE = \frac{J_{sc}/q}{P/E_{ph}} \quad (31)$$

Donde J_{sc} es la densidad de corriente de cortocircuito en A/cm^2 , q es la carga elemental del electrón, P es la potencia de la luz monocromática incidente en W/cm^2 , y E_{ph} es la energía de los fotones en eV. De acuerdo con la ecuación de Planck la energía de un fotón de cierta longitud de onda equivale a:

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \cong \frac{1240}{\lambda} \quad (32)$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, y el producto hc es constante y aproximadamente igual a $1240 \text{ nm} \cdot \text{eV}$. Al sustituir E_{ph} y q en la ecuación (31) se obtiene:

$$EQE = \frac{1240 J_{sc}}{1.6 * 10^{-19} P \lambda} \quad (33)$$

Al aplicar el factor de conversión de J a eV en las unidades de la potencia se elimina la constante del denominador, lo cual conduce a la formula final para la EQE (en %):

$$EQE \% = \frac{1240 J_{sc}}{P \lambda} 100 \quad (34)$$

2.2.3.3 Medición de la diferencia de potencial de contacto (CPD)

Finalmente, las mediciones de diferencia de potencial de contacto (CPD) fueron llevadas a cabo en una estación de sonda Kelvin *KP Technology SKP-5050 system*, usando una punta de oro de 2 mm como referencia (4.9 eV). Antes de la medición, todas las muestras fueron estabilizadas en la oscuridad.

A continuación se describe brevemente la técnica y se resumen los principios de medición de la CPD. La sonda Kelvin de barrido (SKP) es un dispositivo para la

determinación (*spatially resolved*) de la función de trabajo en materiales conductores, semiconductores y biológicos. Es una técnica no-destructiva y sin-contacto respecto de la muestra.

La serie de diagramas esquemáticos de la Figura 23 ilustra los principios de la medición de la función de trabajo local usando una SKP. En la Figura 23a, la punta de la sonda Kelvin (típicamente un electrodo de disco metálico) tiene un nivel de Fermi (E_{sonda}) diferente al de la muestra (E_{muestra}). La diferencia en los niveles de Fermi también implica una diferencia en la función de trabajo (ϕ), el cual es definido como el trabajo mínimo requerido para extraer un electrón hacia el vacío desde el nivel de Fermi de una fase conductora a través de la superficie. Si se hace contacto eléctrico entre la sonda y la muestra, los niveles de Fermi (y por tanto las funciones de trabajo) se igualan, resultando en la generación de una carga eléctrica en la superficie respectiva (Figura 23b).

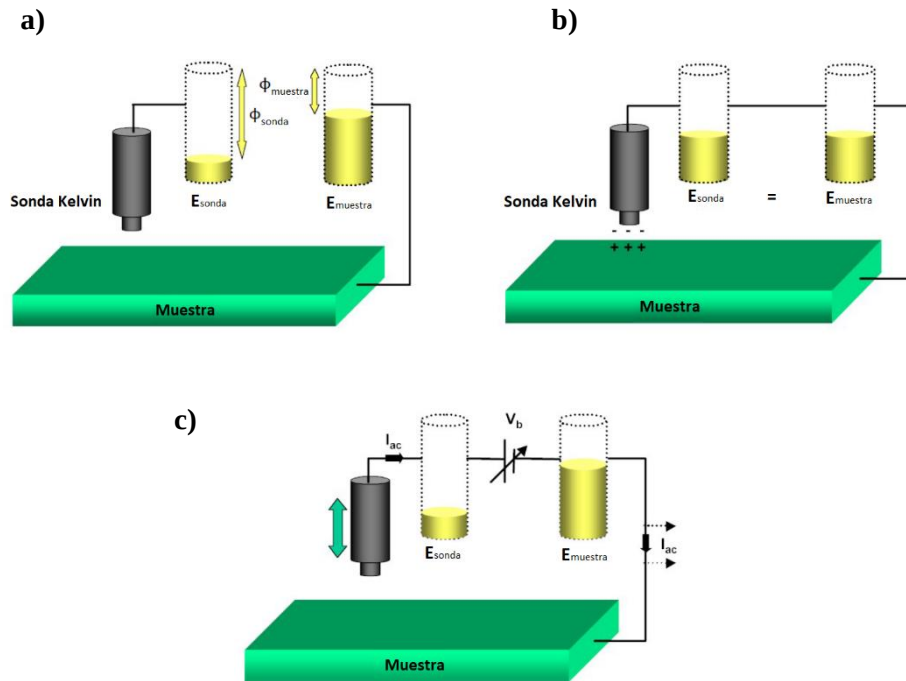


Figura 23. a) Sonda Kelvin y muestra con diferentes niveles de Fermi (E) y funciones de trabajo (ϕ). b) Contacto eléctrico entre la sonda Kelvin y la muestra. c) El potencial de apoyo V_b se aplica a la muestra y la carga superficial será cero en el punto donde $V_b = -V_c$, por lo tanto, la corriente $I_{AC} = 0$.

Esta carga da lugar a la CPD ó V_c , que se relaciona con la diferencia de las funciones de trabajo de la siguiente manera:

$$-qV_c = \phi_{\text{sonda}} - \phi_{\text{muestra}} \quad (35)$$

Donde q es la carga del electrón. Si un potencial de soporte (*backing potential*) (V_b) es introducido al sistema, como se muestra en la Figura 23c, entonces la carga superficial se convertirá en cero en un punto único donde:

$$V_b = -V_c \quad (36)$$

La SKP mide el punto de carga cero por vibración de la punta en un plano vertical perpendicular a la superficie de la muestra y midiendo el flujo de corriente AC (I_{AC}) que resulta si una carga superficial existe. Un amplificador de bloqueo (*lock-in*) es entonces usado para medir la I_{AC} a la frecuencia de vibración específica. El potencial de soporte (V_b) es variado automáticamente para mantener la corriente en cero, y la diferencia de las funciones de trabajo es simplemente igual al opuesto de la V_b (como se describe en la ec.36).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Obtención y caracterización de los PCs

3.1.1 Síntesis acuosa de los PCs estabilizados con MSA

Como se describió anteriormente en la metodología, se sintetizaron PCs de CdSe aplicando modificaciones a un método previamente reportado [22]. Primero, se llevó a cabo la nucleación de los nanocristales de CdSe estabilizados con MSA dentro de una caja de guantes con atmosfera inerte de N_2 . El crecimiento convencional de nanocristales en medio acuoso usualmente se lleva a cabo dentro de un sistema de reflujo, el cual está limitado por la temperatura de ebullición del agua bajo presión atmosférica ($\sim 98\text{ }^\circ\text{C}$ medida en el laboratorio de Ingeniería Química, Cali). Por lo tanto, con el objetivo de aumentar la temperatura de ebullición y consecuentemente la tasa de crecimiento de los nanocristales, la dispersión cruda de PCs fue calentada dentro de un autoclave (bajo $P > P_{\text{atm}}$). Diferentes soluciones coloidales se sometieron a periodos de crecimiento de 2, 3 y 4 h a $135\text{ }^\circ\text{C}$. Los PCs sometidos a estos periodos de crecimiento se referencian como: PCs – 2 h, PCs – 3 h y PCs – 4 h, respectivamente.

3.1.2 Caracterización óptica y morfológica de los PCs

La Figura 24 muestra los espectros de absorción y fotoluminiscencia (FL) de las dispersiones de los PCs, medidos después del crecimiento hidrotérmico. Como se puede observar en la Figura 24a, todas las soluciones coloidales tienen picos de absorción excitónica bien definidos. La E_g^{op} de los PCs obtenida por medio de los espectros UV – vis y el método gráfico de Tauc se presentan en la Tabla 6. En la Figura 24b se pueden observar espectros de emisión estrechos correspondientes a los PCs crecidos durante 3 y 4 h, con un ancho total a la mitad del máximo (ATMM) $\leq 31\text{ nm}$ (ver Tabla 6). Lo anterior indica un buen refinamiento de tamaño controlado por el agente estabilizante (MSA). Entre los diferentes tioles ácidos, el MSA ha mostrado ser un excelente surfactante, lo cual se evidencia por una fuerte reducción de la recombinación no-radiativa en los PCs. Los espectros de intensidad absoluta (no normalizada) de FL para dispersiones de PCs con igual absorbancia revelan que el periodo de crecimiento de 3 h corresponde al punto-brillante (*brightpoint*) [27], donde ocurre la transición de la etapa de crecimiento de los núcleos a la maduración de Ostwald [79]. La fotografía de la

Figura 24c muestra un cambio hacia el rojo (izquierda – derecha) en el color de emisión de las dispersiones de PCs bajo radiación UV, respectivamente.

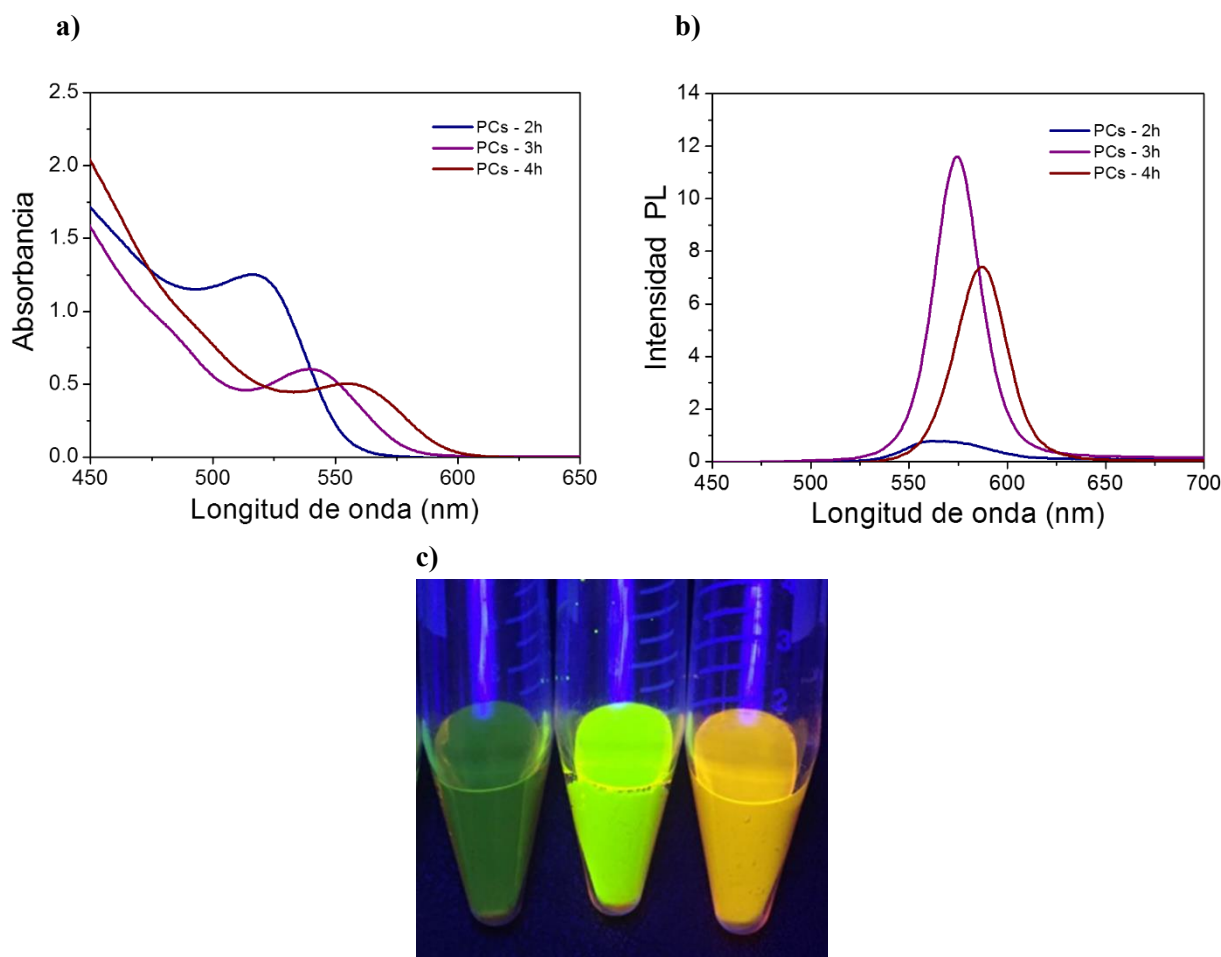


Figura 24. Espectros de a) absorción y b) fotoluminiscencia de los PCs de CdSe en dispersión acuosa, crecidos por 2, 3 y 4 h a 135 °C (λ_{ext} de 365 nm). c) Fotografía de las dispersiones de PCs crecidos por 2, 3 y 4 h (izq. a der.) bajo radiación UV (365 nm).

También se llevó a cabo la caracterización morfológica de los PCs usando microscopía electrónica de transmisión (TEM), con el fin de obtener el diámetro promedio y las distribuciones de tamaño de partícula (PSD). Las micrografías TEM (Figura 25) y la Figura 26 muestran aglomerados de PCs y PSDs estrechos, respectivamente. El tamaño promedio y el ATMM basados en TEM y calculados con el software *ImageJ* se resumen en la Tabla 6, con su respectiva desviación estándar. Como era de esperarse, la PSD más estrecha obtenida con TEM y el mínimo ATMM calculado de los espectros de FL corresponden a los PCs – 3 h.

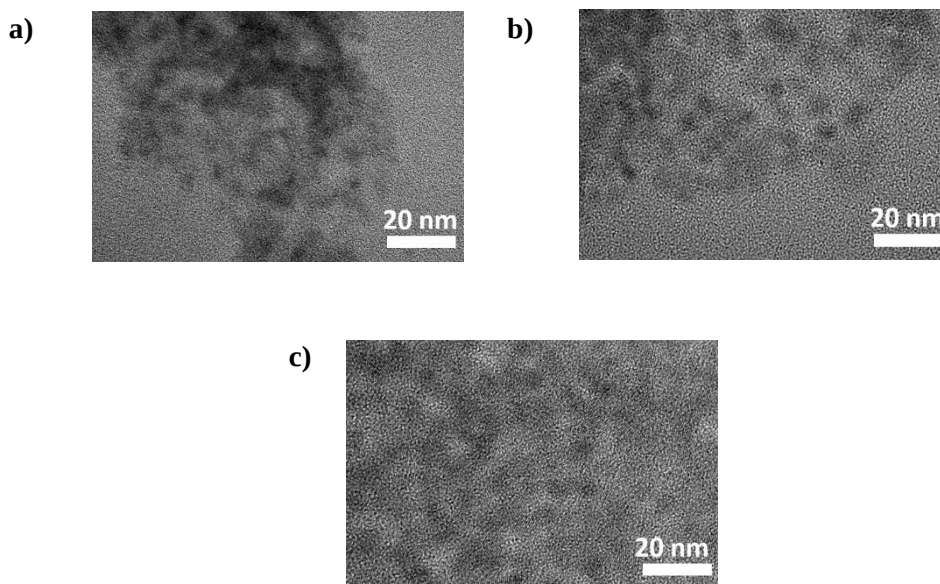


Figura 25. Micrografías TEM de los a) PCs-2h, b) PCs-3h y c) PCs-4h de CdSe.

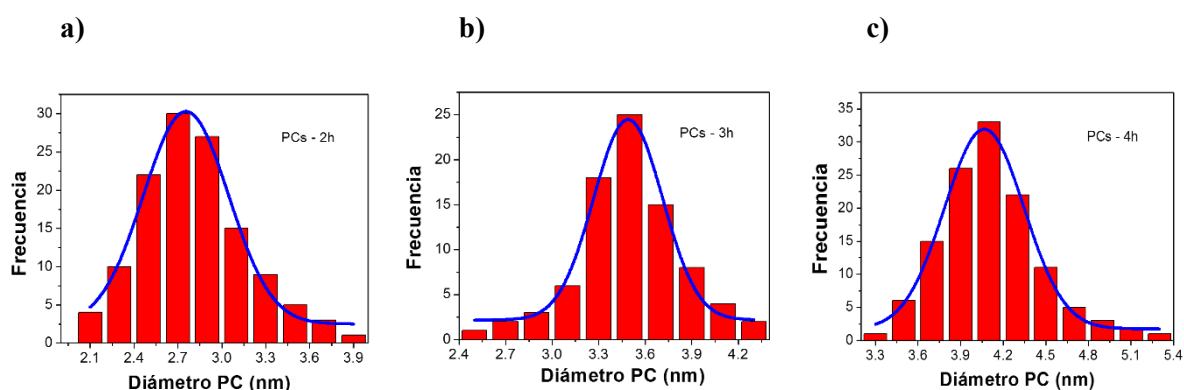


Figura 26. Distribución de tamaño de partícula (PSD) de los a) PCs-2h, b) PCs-3h y c) PCs-4h de CdSe, obtenidos con ImageJ.

Tabla 6. Propiedades ópticas y morfológicas de los PCs de CdSe estabilizados con MSA.

Periodo de crecimiento (h)	1er pico de absorción excitónica λ (nm)	Diámetro – TEM (nm)	FWHM - TEM (nm)	FWHM - FL ancho en λ (nm)	E_g^{op} (eV) T_{auc}
2	516.5	2.75 ± 0.01	0.69 ± 0.04	49	2.3
3	539.5	3.49 ± 0.01	0.52 ± 0.04	27	2.2
4	554.5	4.07 ± 0.01	0.66 ± 0.03	31	2.1

Adicionalmente, los PCs crecidos durante 4 h presentaron el diámetro más grande y la energía de banda prohibida más pequeña entre los PCs sintetizados (aún en régimen de

confinamiento cuántico: $E_g > E_{g \text{ bulk}}$). La E_g^{op} medida se atribuye al núcleo nanocrystalino de los PCs, ya que no se detectaron picos excitónicos adicionales en los espectros de absorción que puedan sugerir un cambio apreciable de la banda electrónica de la superficie con respecto al centro del nanocrystal.

3.2 Ensamble y caracterización de las celdas solares

3.2.1 NBs de TiO₂ fase rutilo y pasivación superficial

Con el fin de aumentar el área hetero-interfacial entre el MTE y los PCs de CdSe, se emplearon NBs de TiO₂ en lugar de una capa compacta o mesoporosa de TiO₂. Las NBs de TiO₂ se hicieron crecer directamente sobre sustratos de vidrio cubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) por la ruta hidrotérmica descrita anteriormente. Este método produjo NBs de TiO₂ en fase rutilo con una longitud promedio de 600 nm, correspondiente a 1.5 h de crecimiento hidrotérmico dentro de un autoclave. Dichas propiedades fueron evidenciadas a través del patrón XRD de la Figura 27a y la micrografía SEM de la Figura 27b. Para tiempos de reacción menores a 1.5 h las películas de NBs no fueron homogéneas. Adicionalmente, la superficie de las NBs fue sometida a un tratamiento hidrotérmico para depositar una capa delgada de TiO₂-rutilo (aprox. 3 nm de espesor [80]). Con esta intercapa se buscó reducir la recombinación de electrones asistida por estados-trampa, y por ende mejorar la inyección de electrones en la interfase NBs de TiO₂/PCs.

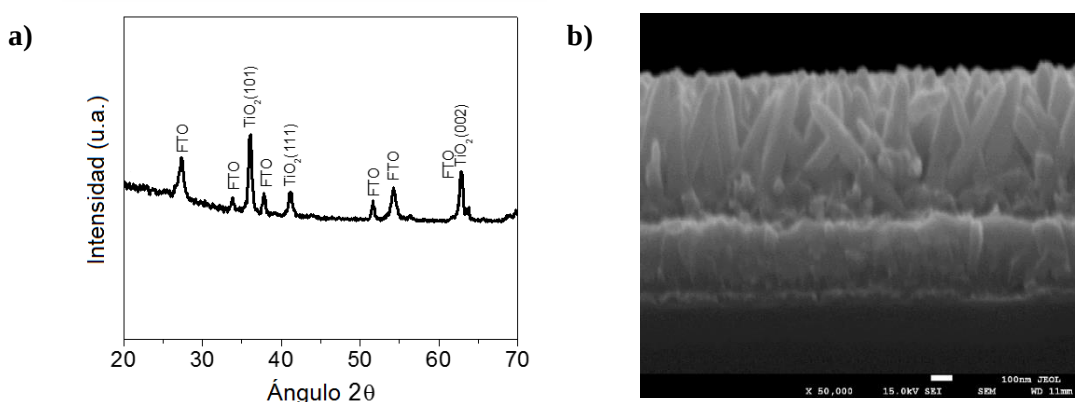


Figura 27. a) Patrón XRD de película de NBs de TiO₂ crecida sobre FTO, b) micrografía SEM de la sección transversal de NBs de TiO₂ crecidas por síntesis hidrotérmica a 180 °C por 1.5 h.

El desempeño de las NBs pasivadas por este método hidrotérmico fue contrastado con el de NBs sin ningún tratamiento, y con el de NBs pasivadas con una intercapa de TiO₂

anatasa depositada por baño químico. Como resultado, las NBs pasivadas con la intercapa TiO₂-rutilo mostraron un mejor desempeño [80].

3.2.2 Deposición de películas de PCs sobre las NBs de TiO₂

Como se indicó anteriormente, se evaluaron dos técnicas diferentes para encontrar la mejor deposición de las capas de PCs de CdSe sobre las NBs de TiO₂. Primero, se ensayó el “*spray-coating*” para depositar los PCs de CdSe siguiendo condiciones previamente reportadas [15]. El sustrato con NBs de TiO₂ se puso sobre una plancha calentadora y se mantuvo a 45 °C, luego la dispersión de PCs de CdSe se roció sobre la superficie de NBs de TiO₂ usando un aerógrafo con boquilla de 0.3 μm, a través de 40 aplicaciones. La clave de esta técnica se encontró en el intervalo de tiempo entre aplicaciones. Si el intervalo era largo se formaban diminutas manchas que desaparecían con aplicaciones subsiguientes. Por el contrario, si el intervalo era corto una capa líquida se depositaba y se formaba una gran mancha después del secado (ver Figura 28a). Para el último caso no se observó el usual efecto del anillo de café (*coffee-ring*), dado que la deposición de capa densa se experimentó en las áreas internas en lugar del perímetro. En efecto, el control para obtener una deposición homogénea de los PCs de CdSe por *spray-coating* fue complejo.

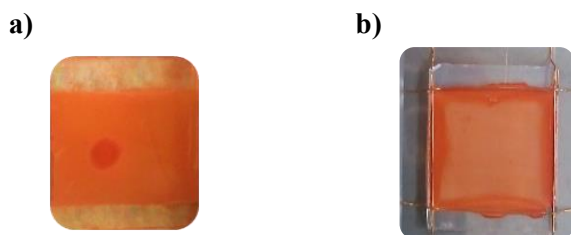


Figura 28. Capas de PCs de CdSe depositadas por: a) *Spray-coating* y secado por flujo de aire forzado, b) *Drop-coating* térmico asistido con un marco y llevado a cabo dentro de una campana de extracción.

Como alternativa para simplificar la deposición de los PCs se consideró el recubrimiento por goteo térmico asistido con un marco. Aunque el recubrimiento por goteo convencional resultó en manchas oscuras sobre el área interna, fue posible obtener capas homogéneas de PCs de CdSe usando un marco cuadrado de cobre alrededor del área de deposición. Primero, el sustrato de NBs de TiO₂ se sujetó a una lámina metálica con alambre de cobre (como se muestra en la Figura 28b), luego el ensamble se ubicó sobre una plancha caliente y se mantuvo a 47 °C; por último, la

solución coloidal de PCs fue goteada y dispersada dentro del área delimitada. En la capa seca obtenida después de 15 minutos se observó una pequeña acumulación en el borde delimitado por el marco, no obstante, la deposición fue homogénea en toda el área interna. El efecto de anillo de café fue bien controlado al desplazar el flujo capilar hacia el borde del sustrato y el pH neutro de la dispersión de PCs (7.5) permitió afinidad interfacial entre las NBs de TiO_2 y los PCs de CdSe-MSA, lo cual contribuyó a que la dispersión mojara toda la superficie de las NBs. La clave para obtener una deposición homogénea fue la completa humectación del marco (contacto dispersión-alambre), en la Figura 29 se ilustra la deposición térmica y los meniscos formados entre la dispersión acuosa y el alambre. Finalmente, la alta porosidad de las películas de NBs de TiO_2 aumentó la adsorción de los nanocristales y el tratamiento térmico mejoró la tasa de difusión y el ordenamiento de los nanocristales a través de la matriz intersticial de las NBs.

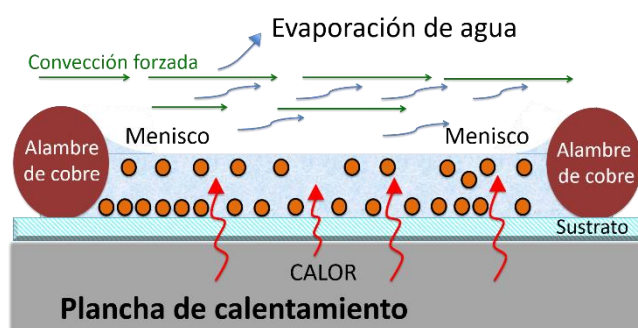


Figura 29. Esquema (sección transversal) de la deposición de la capa de PCs de CdSe por *drop-coating* térmico asistido con un marco.

Una vez se establecieron las condiciones del recubrimiento por goteo, se determinó el espesor máximo posible para la capa de PCs por medio de la concentración máxima permitida para la dispersión goteada. En el caso de la solución coloidal de PCs de CdSe estabilizados con MSA, el punto de saturación bajo condiciones ambiente estuvo alrededor de 13.6 mg/mL. Sin embargo, la concentración para la deposición se fijó en un menor valor, 10 mg/mL, dada la dinámica del secado. Cuando la dispersión goteada tenía una concentración mayor a 10 mg/mL, esta se saturó antes de la evaporación total del agua, lo cual se evidenció por aglomeración de los nanocristales en la superficie. El espesor promedio de la sobre-capa de los PCs de CdSe depositada con una dispersión de 10 mg/mL fue 96 nm, el cual se midió por medio de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

La Figura 30a muestra una micrografía SEM de la sección transversal, en la cual puede observarse la infiltración de los PCs de CdSe entre las NBs, y donde la sobre-capa es resaltada con una banda de color naranja. La línea base usada para el cálculo del espesor de la sobre-capa se ubicó sobre el extremo superior de las NBs de TiO_2 ; en la Figura 30b se muestra una imagen ampliada de la sección transversal donde los extremos superiores son claramente visibles.

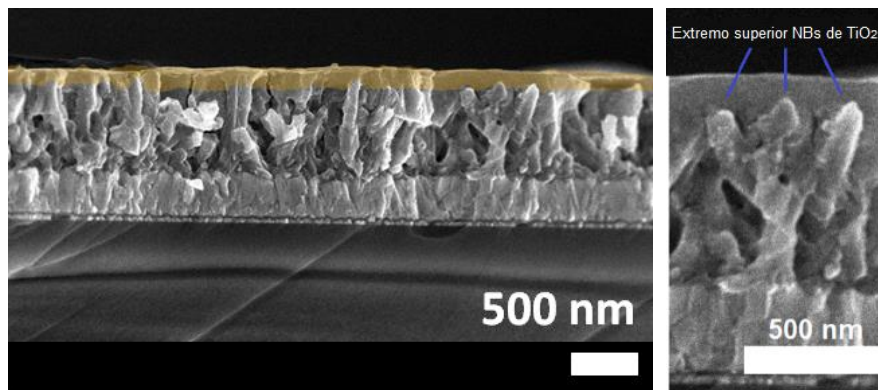


Figura 30. a) Micrografía SEM de la sección transversal de la capa de PCs de CdSe depositada por “*drop-coating*” térmico sobre NBs de TiO_2 . b) Ampliación de micrografía SEM para identificar el extremo superior de las NBs de TiO_2 .

Adicionalmente, se depositaron dispersiones de PCs con concentración menor a 10 mg/mL, 6 y 7.5 mg/mL, respectivamente. Sin embargo, las respectivas capas más delgadas condujeron a un detrimento en el desempeño fotovoltaico de los dispositivos.

3.2.3 Efecto del tamaño de los PCs y del tratamiento térmico

La figura 31a muestra las curvas J-V de las celdas solares de puntos cuánticos (CSPCs) fabricadas con PCs de CdSe crecidos por 2, 3 y 4 h, abreviadas como: CSPC-C 2 h, CSPC-C 3 h y CSPC-C 4 h, respectivamente. -C significa que la capa de CdSe fue calcinada después de su deposición, además se presenta el dispositivo sin calcinar CSPC 3 h para observar el efecto del tratamiento térmico. El acoplamiento de banda de electrónica y la porosidad de la capa activa fueron considerados las principales propiedades dependientes del tamaño, las cuales afectan la fabricación y el desempeño fotovoltaico. Primeramente, se debe garantizar la transferencia de carga efectiva en las interfaces por medio de un apropiado acoplamiento energético a medida que el tamaño del PC cambia. Para el intervalo de tamaño de los PCs evaluados, la BCM cambia rápidamente con el tamaño del PC, mientras que la BVM no cambia significativamente

respecto a la BVM reportada para el CdSe en bloque [56]. Por lo tanto, la variación del tamaño de PC modifica principalmente la fuerza impulsora de la inyección de electrones en la interface PCs de CdSe/NBs de TiO_2 , y también la absorción de luz visible. Un aumento simultáneo de la fuerza impulsora y la absorción de luz conduciría a un incremento de la corriente fotogenerada; sin embargo, estos fenómenos cambian inversamente con la variación del tamaño de PC [81]. En este sentido, un tamaño de PC óptimo correspondiente a máxima fotocorriente puede ser encontrado en un intervalo de tamaño delimitado por dos condiciones: inyección de electrones nula (el tamaño más grande) y escasa absorción de luz visible (el tamaño más pequeño). En el presente caso se encontró un óptimo (PCs – 3 h) en el intervalo de tamaño evaluado, aunque este óptimo también es influenciado por efectos superficiales y morfológicos. Como se muestra en la Tabla 7, la mejor densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) de 0.22 mA/cm^2 fue obtenida después del calcinamiento de la película con PCs – 3 h. El calcinamiento a 190°C causó un desplazamiento del primer pico de absorción excitónico hacia el rojo ($\Delta\lambda \approx 35 \text{ nm}$), lo cual indica un crecimiento *in-situ* de los PCs (Figura 31b). Aplicando el método gráfico de Tauc al espectro de absorbancia de la película calcinada (Figura 31c), se calculó una E_g^{op} de 2.06 eV para los PCs después del calcinamiento. Al comparar este valor con la E_g^{op} de PCs de 3.5 nm (2.2 eV, Tabla 6) y la energía de banda prohibida del CdSe en bloque (1.74 eV) se puede inferir que el ligero crecimiento de los nanocristales de CdSe está aún bajo régimen de confinamiento cuántico. El esquema de niveles de energía de las celdas solares CSPC 3 h y CSPC – C 3 h muestra un acoplamiento de banda apropiado para la transferencia de carga en ambas celdas, como se observa en la Figura 31d. Todos los valores del esquema de la Figura 31d fueron indexados con respecto a la escala de energía en el vacío [46,48], y las energías de los límites de banda (BCM y BVM) de los PCs de CdSe fueron calculadas usando las correlaciones semi-empíricas reportadas por Jasieniak et al (2011)[55]. Un uso más efectivo de la energía fotónica podría ser logrado usando un intervalo de tamaños de PC bien definido en el mismo dispositivo, lo cual implicaría un acoplamiento de las energías en cascada. En una celda solar de PCs con unión en cascada, la pérdida de energía cinética de los electrones y el potencial electroquímico extraído son reducidos por absorción fotónica selectiva [82].

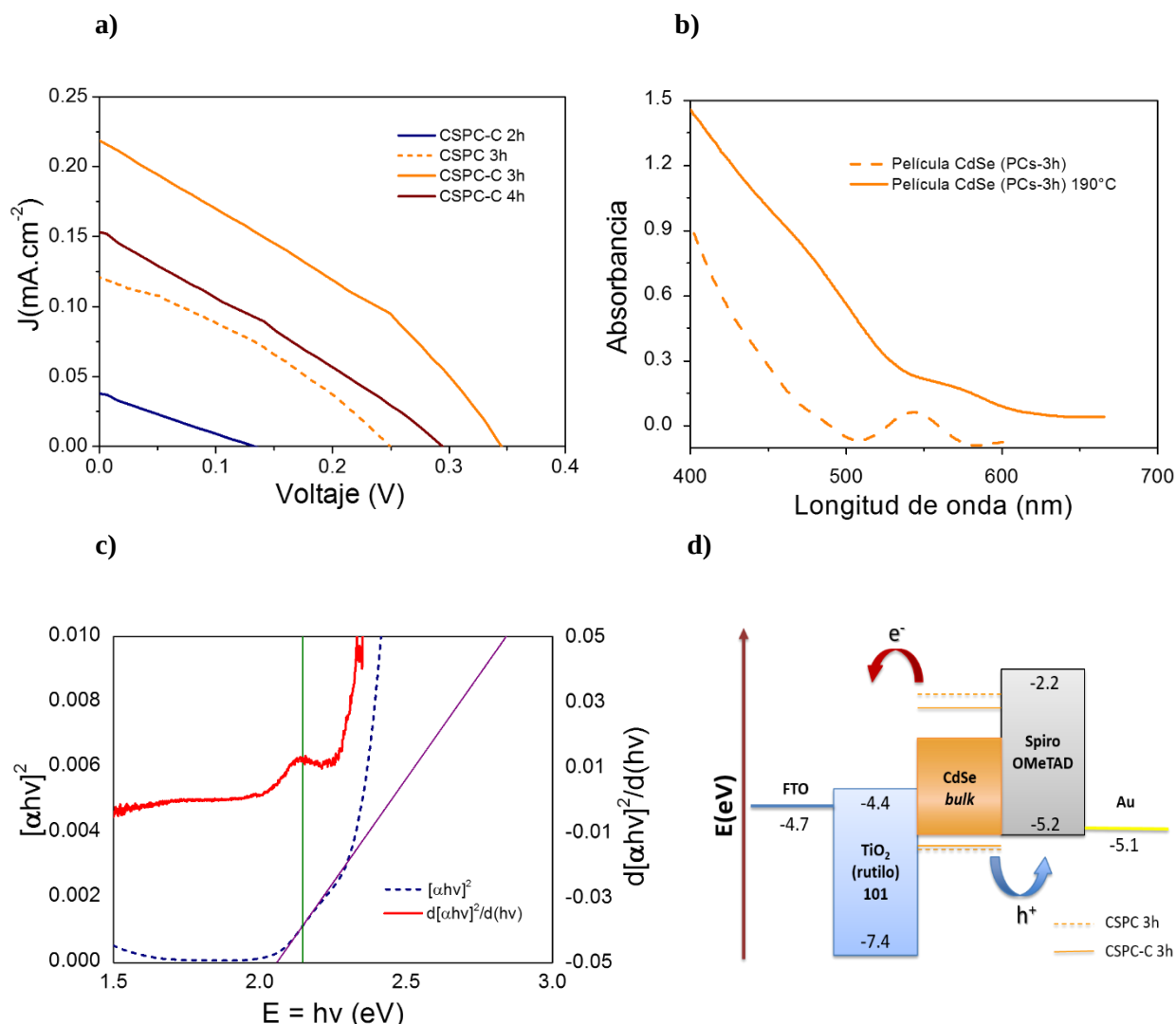


Figura 31. a) Curvas J-V de las celdas calcinadas con PCs – 2 h, PCs – 3 h y PCs – 4 h (calcinadas antes de la deposición del MTH) y la celda con PCs – 3h sin calentar, bajo iluminación AM1.5G de 100 mW.cm⁻². b) Espectro de absorbancia óptica de películas con PCs-3h: sin calentar y calcinada a 190 °C. c) Aplicación del método gráfico de Tauc al espectro de absorbancia óptica para determinar la E_g^{op} de los PCs-3h después de calentar. d) Esquema de niveles de energía de las celdas solares C-SPC – 3 h y C-SPC – C 3 h.

Para comparar el desempeño de las celdas solares calcinadas también se midió la IPCE. Los espectros de IPCE mostrados en la Figura 32 indican que la C-SPC – C 3 h produjo la eficiencia cuántica externa (EQE) más alta con un máximo de 6 % a 460 nm, en contraste con un máximo EQE de 2.2 % a 390 nm reportado por Kniprath et al (2008)[1] para celdas de PCs de CdSe estabilizados con TGA. Este resultado es consistente con la reducción de la recombinación de carga y con la máxima J_{sc} encontrada para la celda con PCs – 3 h después de calcinamiento. La tendencia del aumento de la EQE al variar el tamaño de los PCs es igualmente consistente con las

curvas J–V de la Figura 31a, y el inicio de los espectros IPCE coincide con el inicio de los espectros de absorción de la Figura 24a.

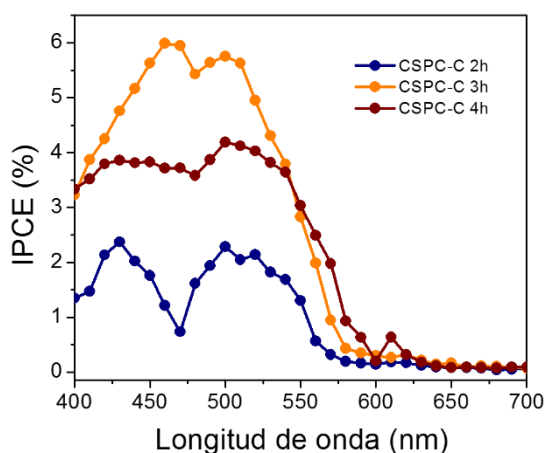


Figura 32. Espectros IPCE de las celdas solares calcinadas: CSPC-C 2 h, CSPC-C 3 h y CSPC-C 4 h.

Mientras que el acoplamiento de la banda electrónica de los PCs afecta directamente a la J_{sc} , se asume que el efecto morfológico y la infiltración influenciaron principalmente al V_{oc} . A medida que el tamaño de PC aumenta, la porosidad de la capa de PCs también aumenta. En consecuencia, se espera un área hetero-interfacial PCs/MTH más grande bajo mayor infiltración del Spiro-OMeTAD a tamaño de PC más grande. Una prueba de un mayor llenado de poro a tamaño de PC más grande es la reducción sustancial de la resistencia en serie (R_s) observada al comparar los dispositivos CSPC – C 2 h y CSPC – C 3 h (Tabla 7). Una reducción del 80 % de la R_s puede atribuirse principalmente a un mejor contacto hetero-interfacial; mientras que el importante incremento del V_{oc} observado en PCs más grandes (ver Tabla 7) sugiere la eliminación de estados trampa (in-gap) mediante pasivación superficial de los PCs (discutida más adelante).. Adicionalmente, se puede observar en la Tabla 7 una dependencia de la resistencia de derivación (R_{sh}) con el tamaño. Dado que los PCs más grandes produjeron una R_{sh} más baja, la alta porosidad (es decir, la alta infiltración del MTH) pudo conducir a la deposición irregular de la capa superior por *spin-coating*. Sobre esta base, la obtención de una carga de MTH óptima por medio de velocidades de rotación más bajas podría reducir la corriente de fuga asociada con defectos físicos y baja R_{sh} .

Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos J-V obtenidos de 3 réplicas por cada tipo de celda solar

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (k Ω cm ²)	R_{sh} (k Ω cm ²)
CSPC-C 2h	0.04±0.008	0.13±0.0003	0.24±0.004	0.001±0.0003	3.82	8.06
CSPC 3h	0.12±0.02	0.25±0.0003	0.33±0.002	0.010±0.002	1.23	3.66
CSPC-C 3h	0.22±0.04	0.34±0.0003	0.37±0.001	0.028±0.005	0.77	2.00
CSPC-C 4h	0.16±0.03	0.29±0.0003	0.29±0.001	0.014±0.003	1.25	2.03

Incertidumbre: $I = \pm(0.027\% \text{ input} + 6 \times 10^{-8} \text{ A})$; $V = \pm(0.012\% \text{ input} + 3 \times 10^{-4} \text{ V})$; $l = \pm 0.25 \text{ mm}$

Por otro lado, la coordinación superficial y la distribución de tamaño de los PCs están correlacionadas con la cinética de crecimiento de estos, y afectan tanto la densidad superficial de estados-trampa como al acoplamiento energético. Entre los espectros PL (Figura 24b), los PCs – 2 h muestran el ATMM más ancho (49 nm) y la intensidad PL más baja. La baja fotoluminiscencia es el resultado de una coordinación superficial deficiente, la cual conduce a recombinación no-radiativa asistida por trampas. Adicionalmente, aunque los PCs más grandes (PCs – 3 h y PCs – 4 h) mostraron una distribución de tamaño estrecha, el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PLQY %) marcó la diferencia dado que los PCs – 3 h arrojaron el PLQY más alto (11 % respecto a la rodamina 6G). Esto sugiere una mejor coordinación de los átomos de cadmio (Cd) con el agente MSA y menos estados-trampa en la superficie de los PCs-3h, lo cual condujo a una reducción de la recombinación para la transferencia de carga.

Con el objetivo de evaluar el efecto de calcinamiento en la composición de las capas de PCs de CdSe, se obtuvieron espectros infrarrojos (IR) por reflectancia total atenuada (ATR) de las películas calcinadas y sin calcinar. En la Figura 33a, la banda de absorción ancha entre 2750 - 3600 cm⁻¹ observada para el prototipo sin calcinar, prácticamente desapareció después del calcinamiento térmico (curva roja). Las vibraciones de estiramiento – OH correspondientes a agua ligada y a ácidos carboxílicos (-COOH) están localizados en dicha región. Cabe anotar que las vibraciones de estiramiento C- H encontradas en el intervalo 2800 – 3000 cm⁻¹, características de cadenas alquílicas, son usualmente solapadas por la contribución ácida – OH. En conclusión, la eliminación de ligandos en exceso y agua, acumulada o débilmente ligada, contribuye a un mejor contacto entre la mezcla MTH y la superficie del núcleo de los PCs, lo cual explica la reducción del 37 % de la R_s y el aumento de la J_{sc} (de 0.12 a 0.22 mA/cm²) después del calcinamiento.

Por último, se midieron los patrones XRD de las películas de PCs de CdSe, esto con el fin de demostrar que el mejoramiento en la fotocorriente después del calcinamiento (ver Figura 33b) es causado por un empaquetamiento denso de los PCs en lugar de una transición de fase cristalina. Todos los picos de difracción encontrados pueden ser asignados a una estructura blenda de zinc, igual que la estructura de los PCs de CdSe sintetizados a baja temperatura [22]. Los picos característicos de la estructura blenda de zinc fueron encontrados a 2θ : 26.5° , 43.5° y 51.6° correspondientes a los planos (111), (220) y (311), respectivamente. Mientras que los otros picos de difracción observados pueden atribuirse a la fase rutilo tetragonal del TiO_2 y al FTO (ver Figura 33b). Según la literatura [22], la temperatura de transición entre las estructuras blenda de zinc y wurtzita está alrededor de 200°C . Aunque la temperatura de calcinamiento (190°C) estuvo cerca a este límite, las capas de PCs de CdSe calcinadas se mantuvieron con estructura blenda de zinc como se observa en la Figura 33b.

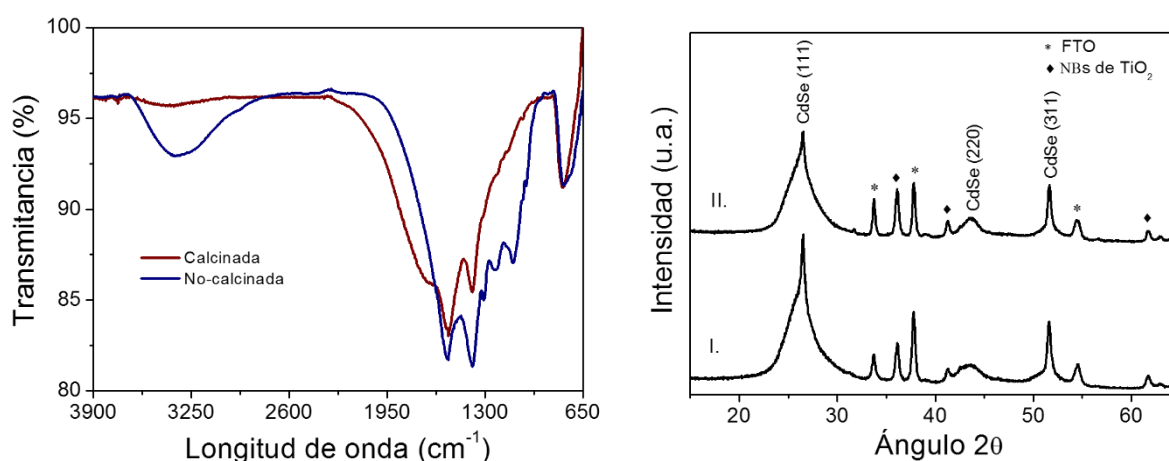


Figura 33. a) Espectros FTIR de capa de PCs de CdSe sin calcinar (curva azul) y capa de PCs de CdSe calcinada a 190°C (curva roja). b) Patrón XRD de: (I) capa de PCs de CdSe sin calcinar y (II) capa de PCs de CdSe calcinada a 190°C .

3.2.4 Evaluación del MTH y el efecto del llenado de poros

El llenado de poros fue considerado en dispositivos con PCs – 3 h bajo dos condiciones diferentes en temperatura y tiempo: (1) los dispositivos ensamblados fueron mantenidos a temperatura ambiente (25°C) por una semana, (2) después de la deposición del Spiro-OMeTAD los dispositivos fueron calcinados a 190°C por 1 h sobre una plancha caliente. En ambos casos los dispositivos se mantuvieron dentro de una caja de guantes

con N_2 , para evitar la sobre-oxidación y pérdida subsecuente de conductividad del Spiro-OMeTAD. El desempeño fotovoltaico y los parámetros J-V del dispositivo recién preparado (1 día) y el dispositivo envejecido (1 semana) se muestran en la Figura 34 y la Tabla 8, respectivamente. Después de una semana, la PCE de las CSPCs aumentó de 0.028 a 0.045 % con un aumento simultáneo en V_{oc} , J_{sc} y el factor de llenado (FF), como se reporta anteriormente [83]. El aumento significativo del V_{oc} es notable comparado con el cambio de los otros parámetros. Este resultado sugiere que durante una semana de envejecimiento ocurrió infiltración adicional de la mezcla del Spiro-OMeTAD desde la sobre-capa hacia el interior de los poros de la capa de PCs de CdSe. Al mantener los dispositivos en atmósfera inerte, se descartó el aumento del V_{oc} debido a un cambio del HOMO del Spiro-OMeTAD por oxidación.

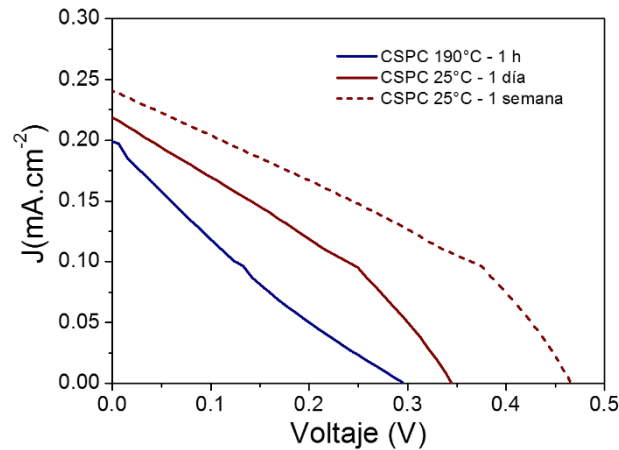


Figura 34. Curvas J-V del dispositivo calcinado después de la deposición del MTH, y de los dispositivos mantenidos bajo atmósfera de N_2 a 25 °C (por 1 día y 1 semana). Medidas bajo iluminación AM1.5G de 100 $mW \cdot cm^{-2}$.

Tabla 8. Parámetros fotovoltaicos J-V obtenidos de 3 réplicas por cada tipo de celda solar

	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s ($k\Omega \cdot cm^2$)	R_{sh} ($k\Omega \cdot cm^2$)
CSPC (25 °C–1 día)	0.22±0.04	0.34±0.0003	0.37±0.001	0.028±0.005	0.77	2.00
CSPC (25 °C-1 sem)	0.25±0.04	0.46±0.0003	0.39±0.001	0.045±0.007	0.69	2.77
CSPC (190 °C-1 h)	0.20±0.04	0.30±0.0003	0.21±0.001	0.013±0.003	1.97	1.97

Incertidumbre: $I = \pm(0.027\% \text{ input} + 6 \times 10^{-8} A)$; $V = \pm(0.012\% \text{ input} + 3 \times 10^{-4} V)$; $l = \pm 0.25 \text{ mm}$

Por otro lado, el calcinamiento térmico a 190 °C después de la deposición del Spiro-OMeTAD (sobre la temperatura de transición vítrea, 125 °C [47]) condujo a una PCE más baja a pesar de que se esperaba un aumento del llenado de poros [83]. Esta

reducción del desempeño se atribuyó a una rápida evaporación del aditivo 4-tertilpiridina (tBP) durante el tratamiento térmico, empezando a una temperatura de 85 °C. Usualmente, para la deposición en fase-solución de la capa MTH, el Spiro-OMeTAD es diluido en clorobenceno con dos aditivos: sal de litio Li-TFSI y tBP. Se espera que la Li-TFSI catalice la oxidación del Spiro-OMeTAD y que la tBP ayude a la dilución de la Li-TFSI, manteniendo una capa MTH homogénea después de la deposición. Aunque se ha reportado que la Li-TFSI y la tBP no tienen ningún efecto directo en la conductividad del Spiro-OMeTAD, la adsorción de tBP dentro de la capa activa puede influenciar la transferencia de carga interfacial mejorando tanto el V_{oc} como la J_{sc} [49,84]. Recientemente, se ha encontrado que el dopaje molecular remoto de PCs puede inducir efectivamente un dopaje tipo-p en PCs por medio de la compensación de estados-trampa y la contribución de portadores de carga libres a través de la inyección de huecos dentro de los PCs [85]. En el presente caso, es altamente probable que la tBP (líquida a 25 °C) se haya infiltrado y adsorbido en la capa de PCs. Consecuentemente, la tBP pudo actuar como un agente oxidante (dopante tipo-p) debido a su nivel HOMO más profundo comparado con la EI de los PCs de CdSe. En la Figura 35 se presenta el diagrama de bandas de energía de la celda con mejor desempeño, CSPC-C 3h (25 °C – 1 sem), donde se incluye la banda electrónica de la tBP entre la banda de los PCs y la del Spiro-OMeTAD.

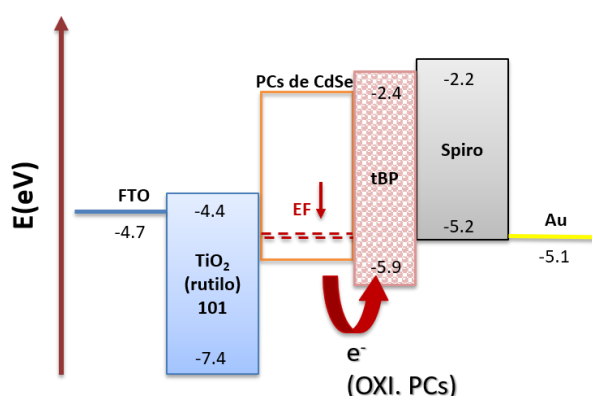


Figura 35. Diagrama de bandas de energía de la celda con mejor desempeño, CSPC-C 3h (25 °C – 1 sem). Dopaje remoto tipo-p inducido por la tBP.

Así, con el fin de demostrar la hipótesis anterior y detectar cualquier cambio inducido por dopaje molecular, se usó la SKP para medir el nivel de Fermi sobre dos capas de PCs de CdSe: I) en una se goteó y se dispersó una solución de tBP (0.015 mL/mL en

acetonitrilo), II) y en la otra no se aplicó ningún tratamiento. En efecto, se midió un cambio de 0.062 eV hacia un nivel de energía más profundo después de tratar la capa de PCs de CdSe con la solución de tBP, indicando un débil dopaje tipo-p.

Continuando con la evaluación del desempeño del MTH, se fabricó un dispositivo adicional con la configuración FTO/NBs de TiO₂/PCs de CdSe/TFB /Au, donde el polímero TFB actuó como el MTH. En este caso, la capa de TFB se depositó por *spin-coating* de una solución 20 mg/mL (en ciclohexanona/tolueno) a 2000 rpm por 40 s, y una vez depositada, el dispositivo fue calcinado dentro de un horno al vacío a 190 °C. La curva característica J-V para esta celda basada en TFB se presenta en la Figura 36, y se compara con la curva J-V de la mejor celda obtenida basada en Spiro-OMeTAD.

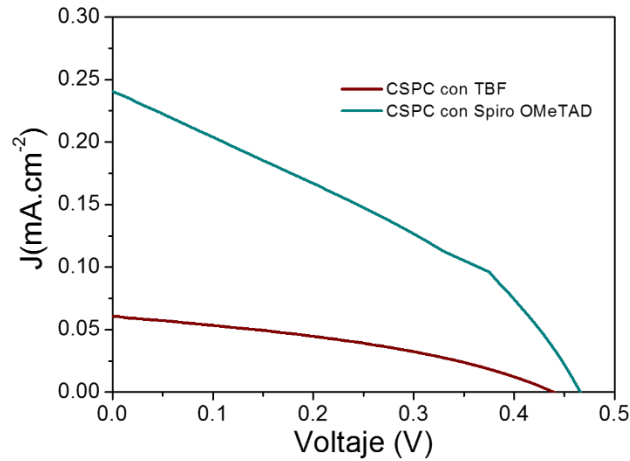


Figura 36. Curvas J-V de celdas solares fabricadas con TFB o Spiro OMeTAD como MTH. Medidas bajo iluminación AM1.5G de 100 mW.cm⁻².

Aunque el V_{oc} obtenido para ambos dispositivos es comparable, la J_{sc} de la celda CSPC-Spiro-OMeTAD es casi 5 veces la J_{sc} de la celda CSPC-TFB. Este resultado se atribuye principalmente al alto peso molecular del TFB (~ 80.000) y el pobre llenado de poro alcanzado aún después del calcinamiento térmico. Dado que únicamente se cambió el MTH y que la energía HOMO es aproximadamente igual para el TFB y el Spiro-OMeTAD (ver Tabla 3), el V_{oc} normalmente comparado con la banda prohibida efectiva (ecuación 37) es aproximadamente igual en ambos dispositivos.

$$V_{oc} \cong \frac{|EI_{MTH} - AE_{MTE}|}{q} \quad (37)$$

Finalmente, los parámetros J-V de la celda solar óptima se compararon con los parámetros correspondientes a la celda solar reportada por Kniprath et al [1][2] en la Tabla 9. Claramente la referencia CSPC-C 3h (25 °C–1 sem) indica las condiciones ideales de fabricación encontradas: i) PCs crecidos por 3 h, ii) calcinación después de depositar los PCs, iii) e infiltración de la mezcla del Spiro-OMeTAD a temperatura ambiente por 1 semana, para obtener dispositivos con la configuración: FTO/NBs de TiO₂/PCs de CdSe-MSA/Spiro-OMeTAD/Au. A excepción del cátodo y el ánodo, los demás materiales y técnicas de deposición fueron cambiados con respecto de la celda previamente reportada: FTO/NPs de TiO₂/PCs de CdSe-TGA/TFB/Au.

Tabla 9. Comparación de parámetros J-V de la mejor celda obtenida con celda reportada previamente

	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Max. EQE (%)
CSPC-C 3h (25 °C–1 sem)	0.25	0.46	39	0.045*	6.0 (460 nm)
Kniprath et al [1][2]	0.05	1.0	31	0.020	2.2 (390 nm)

* P_{mp}: 0.045 mW/cm², correspondiente a una radiación incidente de 100 mW/cm²

Considerando los parámetros de la Tabla 9, el desempeño de la nueva celda superó al de la celda de Kniprath, con una J_{sc} 5 veces mayor, una PCE 2.3 veces mayor y una EQE 2.7 veces mayor. Este resultado se debe principalmente al ensamble directo de los PCs - sin el uso de poli-iones- y al aumento en la inyección de electrones y regeneración de los PCs por parte del MTH, mucho más liviano y con mayor llenado de poro. Adicionalmente, empleando la aproximación del primer pico de absorción excitónico, se calculó una E_g^{op} de 2.4 eV para los PCs de CdSe-TGA de la celda reportada, lo que en principio significa menor absorción y por ende menor aprovechamiento del espectro solar.

Por último, el V_{oc} = 1.0 V reportado para la celda de Kniprath et al (2009) se atribuye principalmente a la AE menos profunda (4.2 eV) de las NPs de TiO₂ fase anatasa en comparación con las NBs de TiO₂ fase rutilo. Dicho V_{oc} se aproxima razonablemente al V_{oc} teórico calculado como 1.1 V, sustituyendo los valores de las tablas 2 y 3 en la ecuación 37.

4. CONCLUSIONES

Se ensamblaron celdas solares híbridas basadas en PCs sintetizados por ruta acuosa (PCs-RA) usando técnicas de deposición en fase-solución, lo cual simplificó y redujo el costo de fabricación. En particular, se eliminó el intercambio ligando y el uso de *cross-linkers* en el ensamble de los PCs-RA, al depositar los PCs directamente por la técnica de *drop-coating* térmico.

Se demostró la importancia de la polaridad del agente envolvente durante la deposición en fase-solución de los PCs-RA, con la cual se debe evitar: I) fácil aglomeración o II) baja concentración de los PCs en dispersión causada por una alta repulsión.

Se demostró que la distribución de tamaño estrecha y la coordinación superficial de los PCs determinaron el mejor desempeño de conversión de potencia. Por lo cual, el periodo de crecimiento de los PCs óptimos puede ser correlacionado con el punto-brillante (*brightpoint*), donde el mejor PLQY % y el ATMM más estrecho son alcanzados simultáneamente.

Se reveló un aumento simultáneo del V_{oc} , la J_{sc} y el PCE después del calcinamiento térmico de la capa de PCs de CdSe y de la infiltración del Spiro-OMeTAD a temperatura ambiente:

- I) el calcinamiento causó el crecimiento *in situ* de los PCs y eliminó agua ligada y el exceso de ligandos, causando un empaquetamiento denso de los PCs y un mejor transporte de electrones a través de la capa activa.
- II) el aumento del V_{oc} observado después de la infiltración adicional del MTH-aditivo puede ser atribuido a la pasivación superficial de estados-trampa (in-gap) y a un débil dopaje tipo-p de los PCs inducido por la 4-tert-butilpiridina (tBP), como se evidenció a través de mediciones de SKP.

Se logró mejorar el desempeño de la celda solar con respecto a las celdas híbridas basadas en PCs-RA reportadas hasta el momento, mediante las modificaciones claramente descritas. Específicamente, se aumentaron la J_{sc} , la EQE, la PCE y el FF, respectivamente.

A pesar de la baja R_{sh} medida en la celda solar con mejor desempeño ($2.77 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2 \ll \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$), la R_s correspondiente a esta celda ($0.69 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) es relativamente baja si se compara con la celda reportada previamente ($3.8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) y celdas de silicio altamente eficientes ($0.5 - 1.3 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$). Por lo tanto, dado que la R_{sh} es normalmente comparada con la resistencia a la recombinación, el mecanismo principal de pérdida de potencia en la celda fabricada es la alta tasa de recombinación.

Aún cuando la diferencia $E_g^{op} - qV_{co}^{max}$ (aprox. 1.26 eV para la celda de mejor desempeño) es alta comparada con celdas de alto desempeño y PCs de estrecha banda prohibida (absorción en el NIR), la principal causa del detrimento de la PCE no es de carácter termodinámico, sino que depende de la alta tasa de recombinación debida a defectos superficiales en los PCs o a defectos estructurales.

En futuros trabajos, el aumento del tamaño de los PCs para obtener un área de contacto hetero-interfacial más grande y mayor absorción del espectro solar puede mejorar el desempeño fotovoltaico. Por lo tanto, la determinación del *punto-brillante* de PCs más grandes y una mejor coordinación superficial para obtener PCs-RA de alta calidad serán esenciales para competir con PCs obtenidos por ruta organometálica. También es necesario optimizar el espesor de capa del MTH, dado que la infiltración puede ser limitada por el reservorio de la sobre-capas de MTH y consecuentemente producir defectos estructurales.

RECOMENDACIONES

Como se planteó en las conclusiones, el empleo de PCs-RA con menor energía de banda prohibida ($E_g^{op} < 2.2$ eV) y mayor pasivación superficial puede aumentar sustancialmente la PCE de las celdas híbridas. La optimización realizada para aumentar la J_{sc} y reducir la R_s , eliminando el uso de poli-iones en el ensamble de los PCs y usando un agente estabilizante de cadena corta, demostró un factor aún más influyente en el rendimiento de las celdas. Dicho factor corresponde a la alta recombinación superficial en los PCs-RA debido a una alta densidad de defectos o trampas para electrones. Como se mencionó anteriormente, un alto PL-QY indica que los PCs tienen una baja densidad de trampas superficiales, lo cual debe contribuir a una menor tasa de recombinación y por ende a una mayor corriente de salida de la celda híbrida. El máximo PL-QY de los PCs-RA de CdSe-MSA usados aún es relativamente bajo (11 %) si se compara con el de los PCs-RO usados en celdas híbridas con eficiencia récord.

En la fase final del presente proyecto se reprodujo la técnica reportada por Zhu et al (2012)[86] para sintetizar PCs-RA de telurio de cadmio (CdTe) estabilizados con MSA. Esta síntesis tiene como ventaja que no requiere atmósfera inerte en ninguna etapa del proceso, y que la reacción entre los precursores de Cd^{+2} y Te^{-2} se realiza en un medio neutro (pH: 6-7). Los PCs obtenidos presentan propiedades prometedoras para el desarrollo de celdas más eficientes, en particular, un PL-QY de aprox. 84 % y pico de emisión en 536 nm. Después de la nucleación, el crecimiento de los nanocristales se realizó hidrotermicamente -dentro de un autoclave de acero inoxidable y contenedor de teflón- a 160 °C por 70 min. El tiempo de crecimiento a temperatura constante puede variar dependiendo de la razón líquido-gas (v/v) dentro del autoclave y de la inercia térmica correspondiente al sistema autoclave-horno. Las fotografías de la Figura 37 corresponden a la dispersión de PCs de CdTe obtenida con emisión en el verde; en la Fig. 37a se irradia la dispersión con una linterna UV en un cuarto iluminado, y en la Fig. 37b se irradia la dispersión con una lámpara UV en un cuarto oscuro. Cabe anotar que la dispersión original de PCs presenta un tono verde muy claro (semitransparente) bajo iluminación normal, y que la concentración de saturación de estos PCs en agua es muy baja, lo cual es consistente con un mayor PL-QY y una mayor repulsión entre los PCs altamente pasivados con MSA.

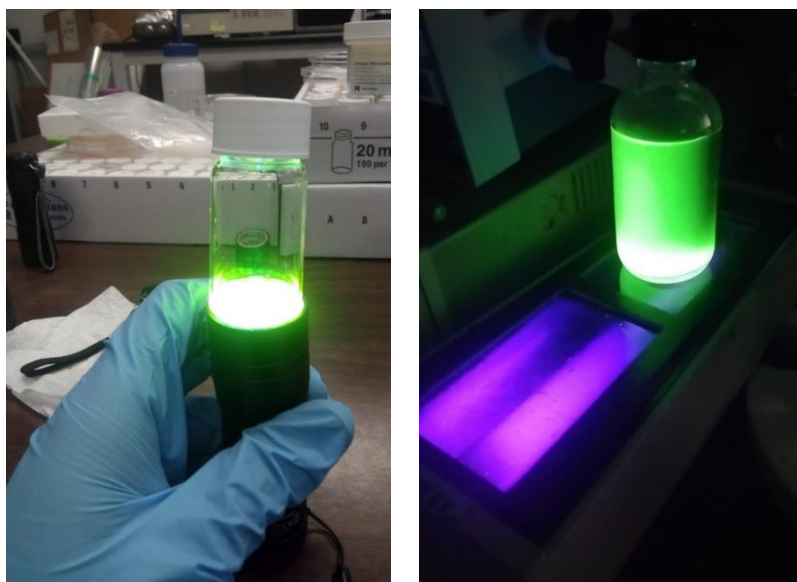


Figura 37. PCs-RA de CdTe-MSA con PL-QY de $\sim 84\%$ y pico de emisión en 536 nm.

El CdTe es un semiconductor con banda directa y estructura blenda de zinc (cúbica), ciertas propiedades como su E_g de 1.50 eV y su comportamiento ambipolar -tiene tanto buena movilidad de huecos como de electrones, 100 y 1050 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ en el bloque [87]- lo han convertido en un material predilecto para celdas de película delgada de segunda generación [33]. No obstante, la investigación reciente se ha centrado en celdas de tercera generación basadas en nanocristales de CdTe sintetizados por ruta acuosa, con el fin de reducir sustancialmente el costo de fabricación [20]. Los nanocristales de CdTe han sido usados simultáneamente como capa activa y MTH de celdas solares híbridas.

El próximo reto para la aplicación de este tipo de PCs, con elevado PL-QY, consistirá entonces en la modificación de los iones carboxilato del agente envolvente, con el objetivo de: estabilizar los PCs en solventes menos polares que el agua, aumentar la concentración de saturación de las soluciones coloidales y proponer una técnica de deposición en fase-solución, simple y de bajo costo. Para PCs de CdSe o CdTe estabilizados con tioles ácidos también es importante un adecuado acoplamiento energético entre el núcleo nanocristalino y la delgada capa de CdS formada en la superficie, el cual debe permitir la disociación efectiva de los pares electrón-hueco fotogenerados.

Finalmente, entre los candidatos que pueden remplazar al oro usado en pequeña escala como contacto catódico (Tabla 10), el níquel parece tener un futuro prometedor. Lo anterior se debe a la función de trabajo similar, y al menor costo y mayor abundancia del níquel. El precio de los metales en la Tabla 10 corresponde al costo en USD \$ / g de pellets empleados en evaporación térmica. Según Debnath et al (2010)[88], es posible reducir el precio de las celdas solares basadas en PCs en un 80 % al remplazar el oro por níquel.

Tabla 10. Comparación de propiedades de metales usados como contraelectrodo [89][90]

	Oro (Au)^a	Níquel (Ni)	Aluminio (Al)	Plata (Ag)
Función de trabajo (eV)^b	5.1 - 5.3	5.0 - 5.4	4.1 – 4.3	4.3 – 4.7
Conductividad eléctrica S/m	4.3×10^7	1.5×10^7	3.8×10^7	6.3×10^7
Posición en abundancia	75	22	3	66
Costo (USD \$ /g)^c Pureza $\approx$ 99.99 %	57 - 65	0.4 – 2.1	0.4 – 1.9	0.4 - 3

^a Metal noble al igual que el platino, no se oxida o corroe fácilmente.

^b Medido por efecto fotoeléctrico (PE).

^c https://www.lesker.com/newweb/menu_depositionmaterials.cfm?section=evapmats&init=skip

Agradecimientos

Gracias al alma máter: Universidad del Valle, mi escuela y segundo hogar desde el 2003.

Agradecimientos a Colciencias por la Beca doctoral otorgada a través de la: “Convocatoria Nacional 567 Estudios de Doctorado en Colombia” (Feb 2013-Dic 2017)

Al Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), y a la profesora Marina E. Rincón, quienes me abrieron las puertas para llevar a cabo una estancia de investigación (Jul-Dic 2016), la cual resultó decisiva para la ejecución del proyecto doctoral en su fase experimental.

Gracias a la Vicerrectoría de Investigaciones por la financiación parcial de estancias de investigación a través de: “Convocatoria Interna de Apoyo a la Movilidad (CIAM)”.

Al Centro de Tecnología en Nanociencia (NSTC) de la Universidad Central de Florida (UCF), y al profesor Yajie Dong, quienes me abrieron las puertas para desarrollar otra estancia de investigación (Ago-Dic 2017), en la cual fue posible desarrollar nuevos PCs y LEDs basados en PCs, ampliando mi conocimiento y experiencia en dispositivos optoelectrónicos.

A mi esposa Adriana (mi ángel) por su apoyo, afecto y comprensión incondicionales durante todo el doctorado.

A mis padres y familia por sus oraciones y palabras de aliento, en especial a mi señora madre quien ha sido un ejemplo de vida. A mi padre por despertarme desde temprana edad la curiosidad y el interés por el saber.

A mi profesor y tutor Rubén Camargo por su gestión, asesoría y constante interés en el desarrollo de la investigación, y por sus enseñanzas que trascienden al entorno académico.

A la Iglesia Apostólica de Jesucristo por sus grandes aportes de vida.

Y al Gran Programador por su creación, fuente de inspiración primaria.

Referencias bibliográficas

1. Kniprath R. (2008). Layer by layer self-assembled active electrodes for hybrid photovoltaic cells. Disertación doctoral. Departamento de Física. Universidad de Humboldt. Berlín, Alemania.
2. Kniprath R., Rabe J., McLeskey J., Wang D., & Kirstein S. (2009). Hybrid photovoltaic cells with II-VI quantum dot sensitizers fabricated by layer-by-layer deposition of water-soluble components. *Thin solid films*, 518, 295-298.
3. Liu M., Voznyy O., Sabatini R., Pelayo F., Munir R., Balawi A., Lan X., Fan F., Walters G., Kirmani A., Hoogland S., Laquai F., Amassian A., & Sargent E. (2016). Hybrid organic–inorganic inks flatten the energy landscape in colloidal quantum dot solids. *Nat. Mater*, 4800, 1-7.
4. Lan X., Voznyy O., Pelayo F., Liu M., Xu J., Proppe A., Walters G., Fan F., Tan H., Liu M., Yang Z., Hoogland S., & Sargent E. (2016). 10.6 % Certified Colloidal Quantum Dot Solar Cells via Solvent- Polarity-Engineered Halide Passivation. *Nano Lett.*, 16, 4630–4634.
5. Ishii S., Ueji R., Nakanishi S., Yoshida Y., Nagata H., Itoh T., Ishikawa M., & Biju V. (2006). Fabrication of a quantum dot-polymer matrix by layer-by-layer conjugation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 183, 285–291.
6. Singh P., Kim K., & Rhee H. (2009). Quantum dot doped solid polymer electrolyte for device application. *Electrochemistry Communications*, 11, 1247–1250.
7. Tomczak N., Janczewski D., Han M., & Vancso G. (2009). Designer polymer–quantum dot architectures. *Progress in Polymer Science*, 34, 393–430.
8. Guchhait A., Rath A., & Pal A. (2010). To make polymer: Quantum dot hybrid solar cells NIR-active by increasing diameter of PbS nanoparticles. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95(2), 651-656.

9. Reiss P., Couderc E., De Girolamo J., & Pron A. (2011). Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials—preparation, electrical transport properties and applications. *Nanoscale*, 3, 446–489.
10. Bhattacharyya S. & Patra A. (2014). Interactions of π -conjugated polymers with inorganic nanocrystals. *Photochem. Photobiol. C.*, 20, 51–70.
11. Gaponik A., Talapin D., Rogach A., Hoppe K., Shevchenko E., Kornowski A., Eychmüller A., & Weller H. (2002). Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes. *J. Phys. Chem. B*, 106, 7177–7185.
12. Shibin W., Chun L., & Gaoquan S. (2008). Photoresponsive properties of multilayers of conductive polymer and CdSe nanoparticles. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 92, 543–549.
13. Kotov N., Dekany I., & Fendler J. (1995). Layer-by-layer Self-Assembly of polyelectrolyte – Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *J. Phys. Chem.*, 99, 13065.
14. Gaponik N., Talapin D., Rogach A., & Eychmüller A. (2000). Electrochemical Synthesis of CdTe Nanocrystals/Polypyrrole Composites for Optoelectronic Applications. *J. Mater. Chem.*, 10, 2163–2216.
15. Chen M., Yu H., Kershaw S., Xu H., Gupta S., Hetsch F., Rogach A., & Zhao N. (2014). Fast, Air-Stable Infrared Photodetectors based on Spray-Deposited Aqueous HgTe Quantum Dots. *Advanced Functional Materials*, 24, 53-59.
16. Decher G. (1997). Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, 277, 1232.
17. He J., Mosurkal R., Samuelson L., Li L., & Kumar J. (2003). Dye-sensitized Solar Cell Fabricated by Electrostatic Layer-by-Layer Assembly of Amphoteric TiO₂ Nanoparticles. *Langmuir*, 19, 2169-2174.
18. Schulze K., & Kirstein S. (2005). Layer-by-layer deposition of TiO₂ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 246, 415–419.

19. Kniprath R., Duhm S., Glowatzki H., Koch N., Rogaschewski S., Rabe J., & Kirstein S. (2007). Internal Structure of Nanoporous TiO₂/Polyion Thin Films Prepared by Layer-by-Layer Deposition. *Langmuir*, 23, 9860-9865.
20. Du X., Chen Z., Liu F., Zeng Q., Jin G., Li F., Yao D., & Yang B. (2016). Improvement in Open-Circuit Voltage of Thin Film Solar Cells from Aqueous Nanocrystals by Interface Engineering. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 900–907.
21. Jaramillo-Quintero O., Solís de la Fuente M., Sánchez R., Recalde I., Juarez-Perez E., Rincón M., & Mora-Seró I. (2016). Recombination reduction on lead halide perovskite solar cells based on low temperature synthesized hierarchical TiO₂ nanorods. *Nanoscale*, 8, 6271–6277.
22. Wang Y., Yang K., Pan H., Liu S., & Zhou L. (2012). Synthesis of high-quality CdSe quantum dots in aqueous solution. *Micro & Nano Letters*, 7, 889–891.
23. Lee M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T., & Snaith H. (2012). Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 338, 643–647.
24. Kim H., Lee C., Im J., Lee K., Moehl T., Marchioro A., Moon S., Humphry-Baker R., Yum J., Moser J., Grätzel M., & Park N. (2012). Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9 %. *Sci. Rep.*, 2, 591.
25. Jeltsch K., Schädel M., Bonekamp J., Niyamakom P., Rauscher F., Lademann H., Dumsch I., Allard S., Scherf U., & Meerholz K. (2012). Efficiency Enhanced Hybrid Solar Cells Using a Blend of Quantum Dots and Nanorods. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 397–404.
26. Eck M., van Pham C., Züfle S., Neukom M., Sessler M., Scheunemann D., Erdem E., Weber S., Borchert H., Ruhstaller B., & Krüger M. (2014). Improved efficiency of bulk heterojunction hybrid solar cells by utilizing CdSe quantum dot-graphene nanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 12251–12260.

27. Eck M., & Krueger M. (2016). Correlation between CdSe QD Synthesis, Post-Synthetic Treatment, and BHJ Hybrid Solar Cell Performance. *Nanomaterials*. 6, 1-12.
28. Hersch P., & Zweibel K. (1982). Basic Photovoltaic Principles and Methods. Washington: U.S. Government Printing Office. Chap. 1, 7.
29. Grätzel M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature* 414, 338-344.
30. Martí A., Antolín E., Cánovas E., López N., Linares P., Luque A., Stanley C., & Farmer C. (2008). Elements of the design and analysis of quantum-dot intermediate band solar cells. *Thin Solid Films*, 516, 6716–6722.
31. Nozik A. (2002). Quantum dot solar cells. *Physica E* 14, 115-120.
32. Kashyout A., Soliman H., Fathy M., Gomaa E., & Zidan A. (2012). CdSe Quantum Dots for Solar Cell Devices. *International Journal of Photoenergy*, 1-7.
33. NREL: National Center for Photovoltaics (2018). Best research-cell efficiencies. Recuperado en Mayo de 2018 de <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
34. Gao J., Luther J., Semonin O., Ellingson R., Nozik A., & Beard M. (2011). Quantum Dot Size Dependent J-V Characteristics in Heterojunction ZnO/PbS Quantum Dot Solar Cells. *Nano Letters*, 11, 1002–1008.
35. Ip A., Thon S., Hoogland S., Voznyy O., Zhitomirsky D., Debnath R., Levina L., Rollny L, Carey G., Fischer A., Kemp K., Kramer I., Ning Z., Labelle A., Chou K., Amassian A., & Sargent E. (2012). Hybrid passivated colloidal quantum dot solids. *Nature Nanotechnology*, 7, 577-582.
36. Chuang C., Brown P., Bulović V., & Bawendi M. (2014). Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering. *Nature Materials*, 13, 796–801.
37. Shockley W., & Queisser H. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510.

38. Greaney M., Couderc E., Zhao J., Nail B., Mecklenburg M., Thornbury W., Osterloh F., Bradforth S., & Brutchey R. (2015). Controlling the Trap State Landscape of Colloidal CdSe Nanocrystals with Cadmium Halide Ligands. *Chem. Mater.*, 27(3), 744-756.
39. Talgorn E., Abellon R., Kooyman P., Piris J., Savenije T., Goossens A., Houtepen A., & Siebbeles L. (2010). Supercrystals of CdSe Quantum Dots with High Charge Mobility and Efficient Electron Transfer to TiO₂. *ACS Nano*, 4 (3), 1723-1731.
40. Choi S., Song H., Park I., Yum J., Kim S., Lee S., & Sung Y. (2006). Synthesis of size-controlled CdSe quantum dots and characterization of CdSe–conjugated polymer blends for hybrid solar cells. *J. Photochem. Photobiol. A*, 179, 135–141.
41. Zhou Y., Riehle F., Yuan Y., Schleiermacher H., Niggemann M., Urban G., & Krüger M. (2010). Improved efficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly(3-hexylthiophene). *Appl. Phys. Lett.*, 96, 013304:1-3.
42. Kotov N., Dekany I., & Fendler J. (1995). Layer-by-layer Self-Assembly of polyelectrolyte – Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *J. Phys. Chem.* 99 13065.
43. Rogach A., Kornowski A., Gao M., Eychmüller A., & Weller H. (1999). Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 103, 3065.
44. Askeland D., Fulay P., & Wright W. (2011). The Science and Engineering of Materials. *Cengage Learning*. Chap. 19, 733-735, 740.
45. Verma R., Gangwar J., & Srivastava A. (2017). Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. *RSC Adv.*, 7, 44199-44224.
46. Stevanović V., Lany S., Ginley D., Tumas W., & Zunger A. (2014). Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and electron affinities only. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 3706-3714.

47. Leijtens T., Ding I., Giovenzana T., Bloking J., McGehee M., & Sellinger A. (2012). Hole Transport Materials with Low Glass Transition Temperatures and High Solubility for Application in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, 6, 1455–1462.
48. Krishna A., Sabba D., Li H., Yin J., Boix P., Soci C., Mhaisalkar S., & Grimsdale A. (2014). Novel hole transporting materials based on triptycene core for high efficiency mesoscopic perovskite solar cells. *Chem. Sci.*, 5, 2702–2709.
49. Fang Y., Wang X., Wang Q., Huang J., & Wu T. (2014). Impact of annealing on spiro-OMeTAD and corresponding solid-state dye sensitized solar cells. *Phys. Status Solidi A*, 211, 2809–2816.
50. Barbero C. (2005). Polímeros conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología. *Revista SAM: Asociación Argentina de Materiales*, 2, 1-13.
51. Farfan W. (2011). First Photoluminescence Studies of Bulk Crystalline Antimony Selenide (Sb_2Se_3) and Possible Connection with Previously Reported Erroneous Results of Energy Band Gaps. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 4, 176-179.
52. Brus L. (1984). Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Chemical Physics*, 80, 4403-4409.
53. Kayanuma Y. (1988). Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys Rev B Condens Matter.*, 38(14), 9797-9805.
54. Vatankhah C., & Ebadi A. (2013). Quantum size effects on effective mass and band gap of semiconductor quantum dots. *Research Journal of Recent Sciences*, 2(1), 21-24.
55. Jasieniak J., Califano M., & Watkins S. (2011). Size-Dependent Valence and Conduction Band-Edge Energies of Semiconductor Nanocrystals. *ACS Nano*, 5, 5888–5902.

56. Meulenbergh R., Lee J., Wolcott A., Zhang J., Terminello L., & Van Buuren T. (2009). Determination of the exciton binding energy in CdSe quantum dots. *Acs Nano*, 3(2), 328.
57. Kim H., Jung S., Yang S., Ahn K., & Kang S. (2013). Bifunctional TiCl_4 treatment in CdSe quantum dots sensitized TiO_2 microrods for photoelectrochemical water splitting. *Materials Letters*, 111, 47–50.
58. Ko H., Park D., Kawakami Y., Fujita Shizuo., & Fujita Shigeo. (1997). Self-organized CdSe quantum dots onto cleaved GaAs (110) originating from Stranski–Krastanow growth mode. *Applied Physics Letters*, 70(24), 3278–3280.
59. Callan J., & Raymo F. (2013). Quantum Dot Sensors - Technology and Commercial Applications. *Pan Stanford Publishing Pte.* Chap. 6, 169.
60. Brown P., Kim D., Lunt R., Zhao N., Bawendi M., Grossman J., & Bulovic V. (2014). Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange. *ACS Nano*, 8, 5863–5872.
61. Morris T., & Zubkov T. (2014). Steric effects of carboxylic capping ligands on the growth of the CdSe quantum dots. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 443, 439– 449.
62. Triana M., (2015). Síntesis y caracterización de puntos cuánticos (PCs) de CdSe para fuentes de energía alternativas. Tesis de maestría. Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Valle. Cali, Colombia.
63. Zimmermann J., Zeug A., & Röder B. (2003). A generalization of the Jablonski diagram to account for polarization and anisotropy effects in time-resolved experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 5, 2964–2969.
64. Klymov V. (2003). Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis, Electronic and Optical Properties. Marcel Dekker, New York, Chap. 9, 340-346.
65. Sambur J., Novet T., & Parkinson B. (2010). Multiple Exciton Collection in a Sensitized Photovoltaic System. *Science*, 330, 63-66.

66. Nozik A. (2003). Advanced Concepts for Photovoltaic Cells. NREL/CD-520-33586, 422-426.
67. Giebink N., Wiederrecht G., Wasielewski M., & Forrest S. (2011). Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells. *Physical Review B* 83, 195326-5.
68. Fahrenbruch A., & Bube R. (1983). Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion. *Academic Press, Inc.* 161-168, 187-189.
69. Bardeen, J. (1947). Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact". *Physical Review*, 71(10), 718.
70. Tung R. (2001). Formation of an electric dipole at metal-semiconductor interfaces. *Physical Review*, B 64 (20), 205310.
71. Sánchez M. (2013). Energía Solar Fotovoltaica. *Limusa*. Cap. 3, 68-70.
72. Luque A., & Hegedus S. (2003). Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. *Wiley*. Chap. 3, 94. Chap. 12, 539, Chap. 16, 731.
73. Mi W., Tian J., Tian W., Dai J., Wang X., & Liu X. (2012). Temperature dependent synthesis and optical properties of CdSe quantum dots. *Ceramics International*, 38, 5575–5583.
74. Williams A., Winfield S., & Miller J. (1983). Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst*, 108, 1067-1071.
75. Magde D., Wong R., & Seybold P. (2002). Fluorescence quantum yields and their relation to lifetimes of rhodamine 6G and fluorescein in nine solvents: improved absolute standards for quantum yields. *Photochemistry and Photobiology*, 75(4), 327-334.
76. Xi J., Wiranwetchayan O., Zhang Q., Liang Z., Sun Y., & Cao G. (2012). Growth of single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on fluorine-doped tin oxide glass for organic–inorganic hybrid solar cells. *J Mater Sci: Mater Electron.*, 23, 1657-1663.

77. Kim H., Lee J., Yantara N., Boix P., Kulkarni S., Mhaisalkar S., Grätzel M., & Park N. (2013). Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9 %. *Nano Lett.*, 13, 2412–2417.
78. Granek F., & Zdanowicz T. (2004). Advanced system for calibration and characterization of solar cells. *Opto-Electronics Review*, 12(1), 57-67.
79. B. Dickerson, D. Irving, E. Herz, R. Claus, W. Spillman and K. Meissner, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 171915.
80. Jaramillo O.A., Triana M.A., & Rincón M.E. (2017). Optimization of charge transfer and transport processes at the CdSe quantum dots/TiO₂ nanorod interface by TiO₂ interlayer passivation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 235305, 1-9.
81. Kongkanand A., Tvrđy K., Takechi K., Kuno M., & Kamat P. (2008). Quantum Dot Solar Cells. Tuning Photoresponse through Size and Shape Control of CdSe–TiO₂ Architecture *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4007–4015.
82. Hou B., Cho Y., Kim B., Hong J., Park J., Ahn S., Sohn J., Cha S., & Kim J. (2016). Highly Monodispersed PbS Quantum Dots for Outstanding Cascaded-Junction Solar Cells. *ACS Energy Lett.*, 1, 834–839.
83. Bailie C., Unger E., Zakeeruddin S., Grätzel M., & McGehee M. (2014). Melt-infiltration of spiro-OMeTAD and thermal instability of solid-state dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 4864—4870.
84. Nguyen W., Bailie C., Unger E., & McGehee M. (2014). Enhancing the Hole-Conductivity of Spiro-OMeTAD without Oxygen or Lithium Salts by Using Spiro(TFSI)₂ in Perovskite and Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 136, 10996–11001.
85. Kirmani A., Kiani A., Said M., Voznyy O., Wehbe N., Walters G., Barlow S., Sargent E., Marder S., & Amassian A. (2016). Remote Molecular Doping of Colloidal Quantum Dot Photovoltaics. *ACS Energy Lett.*, 1, 922–930.
86. Zhu Y., Li Z., Chen M., Cooper H.M., Lu G.Q., & Xu Z.P. (2013). One-pot preparation of highly fluorescent cadmium telluride/cadmium sulfide quantum dots

under neutral-pH condition for biological applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 390, 3–10.

87. Berger L. (1996). Semiconductor Materials. *CRC Press, Inc.* Appendix B, 218
88. Debnath R., Greiner M., Kramer I., Fischer A., Tang J., Barkhouse A., Wang X., Levina L., Lu Z., & Sargent E. (2010). Depleted-heterojunction colloidal quantum dot photovoltaics employing low-cost electrical contacts. *Applied Physics Letters*, 97, 023109, 1-3.
89. Lide R. D (2005). Handbook of Chemistry and Physics. 85th edition, CRC PRESS LLC. Chap. 12, 114.
90. Raymond A. Serway (1998). Principles of Physics. 2nd edition, Fort Worth, Texas; London: Saunders College Pub. 602.