

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS



FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PUNTOS CUÁNTICOS

Ing. José Salvador Cabrera Robles

Tesis de Maestría

presentada a la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
de acuerdo a los requerimientos de la Universidad para obtener el Grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
ORIENTACIÓN: ENERGÍAS RENOVABLES Y CIENCIAS AMBIENTALES

Directores de tesis:

Dr. Diego Esparza Salazar y Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez

UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

Zacatecas, Zac., 25 de enero del 2019

APROBACIÓN DE TEMA DE TESIS DE MAESTRÍA



C. Ing. José Salvador Cabrera Robles

PRESENTE

De acuerdo a su solicitud de tema de Tesis de Maestría del Programa de Maestría en Ingeniería, con fecha 12 de julio de 2018, se acuerda asignarle el tema titulado:

FABRICACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PUNTOS CUÁNTICOS

Se nombran revisores de Tesis a los profesores Dr. Diego Esparza Salazar y Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez, notificándole a usted que dispone de un plazo máximo de seis meses, a partir de la presente fecha, para la conclusión del documento final debidamente revisado.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 15 de julio de 2018

Dr. Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA



Ing. José Salvador Cabrera Robles

PRESENTE

La Dirección de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica le notifica a usted que la Comisión Revisora de su documento de Tesis de Maestría, integrada por los profesores Dr. Diego Esparza Salazar y Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez, ha concluido la revisión del mismo y ha dado la aprobación para su respectiva presentación.

Por lo anterior, se le autoriza la impresión definitiva de su documento de Tesis de Maestría para la respectiva defensa en el Examen de Grado, a presentarse el 25 de enero del 2019.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 15 de noviembre de 2018

Dr. Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

APROBACIÓN DE EXAMEN DE GRADO



Se aprueba por unanimidad el Examen de Grado de Ing. José Salvador Cabrera Robles
presentado el 25 de enero del 2019 para obtener el Grado de

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
ORIENTACIÓN: ENERGÍAS RENOVABLES Y CIENCIAS AMBIENTALES

Jurado:

Presidente: Dr. Diego Esparza Salazar _____

Primer vocal: Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez _____

Segundo vocal: Dr. Jorge de la Torre y Ramos _____

Tercer vocal: Dr. Francisco Bañuelos Ruedas _____

Cuarto vocal: Dr. Manuel Reta Hernández _____

RESUMEN

Las celdas solares de tercera generación son una opción viable para las nuevas tecnologías de energía solar. Los puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés) son materiales semiconductores que presentan el fenómeno de confinamiento cuántico cuando el tamaño de la partícula es del orden del radio de Bohr del material, por lo que sus propiedades ópticas (absorción y emisión) dependen del tamaño de la partícula. Con estas propiedades ópticas pueden ser utilizados en el desarrollo de diodos emisores de luz o celdas solares.

En este trabajo se hablará de la optimización del método de adsorción y reacción sucesiva de capa iónica (SILAR, por sus siglas en inglés) para la preparación de puntos cuánticos en la configuración de $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}$, estudiando su eficiencia variando el electrolito de polisulfuros y técnicas en el pulido del contraelectrodo. La mejora del SILAR influye en la fotogeneración de la celda solar y el electrolito en el transporte de carga y la mejora del contraelectrodo contribuye en un aumento en el factor de llenado. Esto nos indica que el contraelectrodo mejora la inyección de electrones en el dispositivo y de esta forma mejora el rendimiento de la celda solar obteniendo aproximadamente 3.5% de eficiencia. Además, se presenta el método de síntesis de QDs de cadmio/selenio (CdSe) y cadmio/selenio/telurio (CdSeTe) por el método de inyección caliente y como la temperatura influye en el crecimiento de los QD afectando sus propiedades optoelectrónicas de emisión y absorción.

ABSTRACT

Third generation solar cells are a viable option for the new technologies of solar energy. Quantum dots (QDs) are semiconductor materials that present the phenomenon of quantum confinement when their size is of the order of the radius Bohr for that material. The optical properties (absorption and emission) of QDs depend on their size, thus these properties can be adjusted for the development of light-emitting diodes or solar cells.

In this work, a description is made of the optimization of the successive ionic layer adsorption and reaction method (SILAR) to sensitized solar cells with quantum dots. The configuration is $\text{TiO}_2 / \text{CdS} / \text{ZnS}$. Studying the cell efficiency by varying the electrolyte of polysulfides and the preparation techniques of the efficiency counter electrode. The improvement of SILAR influences the photogeneration of the solar cell, the charge carrier in the electrolyte and the improvement of the counter electrode contributes in an increase in the fill factor. This indicates that the counter electrode improves the injection of electrons in the device and in this way it improves the performance of the solar cell obtaining around 3.5% efficiency. QDs of cadmium/selenium (CdSe) and cadmium/selenium/tellurium (CdSeTe) synthesized by the hot injection method have also been studied. Temperature influences the growth of the QDs affecting their optoelectronic emission and absorption properties .

Este trabajo de tesis se lo quiero dedicar a mi esposa María Guadalupe Murillo por ser mi compañera incondicional y apoyo en cada momento desde que la conocí, por todas las alegrías y adversidades que hemos enfrentado en esta aventura, a mis padres José Cabrera y Elvia Robles por darme la vida y todo su apoyo para estudiar, todo su amor y cariño que tuve de manera incondicional, a mi tía Martha Guadalupe Cabrera por su amor y cuidados, abuelitos Salvador Cabrera por sus consejos y todo su amor y apoyo, a Jesusita Zamora por su preocupación siempre por mí, Herminio Robles y Eva Robles por su apoyo y cariño, a mis hermanos Erick Eduardo Cabrera, Elvia Gabriela Cabrera, Edgardo Robles por ser mis compañeros de infancia y aventuras y en general a toda mi hermosa familia de Zacatecas y Valparaiso.

Agradecimientos

Agradesco a la Universidad Autónoma de Zacatecas por formarme como profesionista y toda la enseñanza que he tenido en estos años, agradezco a nuestro grupo de investigación GIMF de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería, al Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez y Dr. Diego Esparza Salazar por guiarme en mi camino de tesista y estar al pendiente siempre de mi trabajo.

Al grupo de trabajo del Dr. Elder de la Rosa y Dra Tzarara López Luke en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), por recibirme de estancia de investigación con las puertas abiertas a su grupo de trabajo de GNAFOMA y ser parte de su equipo de trabajo de laboratorio, al Dr. Christopher Rosiles Pérez que me apoyó en mi estancia en el CIO y compartir todos sus conocimientos, al Dr. Isaac Zarazua, así como a todos los compañeros de laboratorio.

Al CONACYT por ser una dependencia dedicada a formar profesionistas y brindarme la oportunidad de otorgarme una beca para crecer como persona y profesionista, así como en poder llevar acabo mi estancia en el CIO.

Al COZCYT por apoyar a los estudiantes zacatecanos y brindame apoyo para mis gastos en la estancia de investigación y congresos.

Se agradece al Laboratorio Nacional en Innovación y desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO), a través del CONACYT-294030 por dar parte del soporte financiero al presente trabajo.

Contenido General

	Pag.
Resumen	iv
Abstract	v
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xii
Nomenclatura	xiii
1 Introducción	1
1.1 Marco teórico	4
1.2 Estado del arte	5
1.3 Energía solar	7
1.3.1 Sistemas fotovoltaicos	8
1.3.2 Celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos	9
1.4 Funcionamiento de celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos	9
1.4.1 Técnicas de preparación de celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos	10
1.4.2 Depósito de QDs	12
1.5 Identificación del problema	16
1.6 Justificación	17
1.7 Objetivo general	17
1.8 Objetivos particulares	17
1.9 Hipótesis	17
2 Sección Experimental	18
2.1 Fabricación del dispositivo y materiales utilizados	18
2.1.1 Preparación del electrodo de la celda solar	18
2.1.2 Preparación de QDs de CdS por medio de SILAR	22
2.1.3 Preparación de electrolito	24
2.1.4 Preparación del contraelectrodo	24

	Pag.
2.1.5 Montaje de celdas solares	28
2.1.6 Preparación de los puntos cuánticos de CdSe y CdSeTe	28
2.2 Caracterización	31
2.2.1 Curva IV	31
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34
2.2.3 Absorción UV-VIS	35
2.2.4 Fluorómetro	35
3 Optimización de la celda solar de sulfuro de cadmio	37
3.1 Optimización de SILAR de puntos cuánticos de CdS	37
3.1.1 SILAR 1 de CdS	38
3.1.2 SILAR 2 de CdS	38
3.1.3 SILAR 3 para obtener la celda de TiO ₂ /CdS/ZnS	39
3.1.4 Fabricación del electrolito	39
3.2 Curvas I-V	40
3.2.1 Celdas de referencia de SILAR 1 y SILAR 2	40
3.2.2 Celdas de referencia con el SILAR 1 variando el electrolito 1 y 2	42
4 Optimización del contraelectrodo de Cu₂S	45
4.1 Curvas J-V de contraelectrodos en celdas de CdS	46
5 Síntesis y caracterización de puntos cuánticos coloidales de CdSe y CdSeTe	51
5.1 Puntos cuánticos de CdSe	51
5.1.1 Emisión	52
5.1.2 Absorción	53
5.2 Puntos cuánticos de CdSeTe	54
5.2.1 Emisión	55
5.2.2 Absorción	56
5.2.3 Aplicaciones de los QDs de CdSe y CdSeTe	57
Conclusiones	59
Referencias	60

Lista de figuras

Figura	Pag.
1.1 Brecha prohibida de conductores y semiconductores	5
1.2 Esquema de celda solar de QDSSC.	6
1.3 El espectro solar extraterrestre comparado con un cuerpo negro de 5800 K	7
1.4 Métodos de fabricación QDSSC	11
2.1 Dibujo esquemático de vaso de precipitado de 600 ml de FTO	19
2.2 Imagen de máquina de serigrafía para la deposición de la capa mesoporosa de TiO_2	22
2.3 Esquema del SILAR del CdS.	23
2.4 Imagen de lijado del contraelectrodo	26
2.5 Partes que conforman una QDSSC y ensamble.	29
2.6 Curva IV	34
3.1 Gráfica de curva J-V de SILAR 1 y SILAR 2	41
3.2 Gráfica potencia contra voltaje de SILAR 1 y 2	41
3.3 Curvas JV de las celdas solares hechas por SILAR 1 hechas con el electrolito 1 y 2	43
3.4 Curvas P-V de las celdas solares hechas por SILAR 1 hechas con el electrolito 1 y 2	43
4.1 Curvas J-V de pruebas de contraelectrodos lijados a 220, 600 y alúmina atacados durante 45 minutos	46
4.2 Curvas de potencia contra voltaje de pruebas de contraelectrodos lijados a 220, 600 y alúmina atacados durante 45 minutos	47

Figura	Pag.
4.3 Curvas de J-V de pruebas de contraelectrodos lijados a 220, 600 y alúmina atacados durante 60 minutos	48
4.4 Curvas de potencia contra voltaje de pruebas de contraelectrodos lijados a 220, 600 y alúmina atacados durante 60 minutos	49
5.1 Preparación puntos cuánticos de CdSe	52
5.2 Gráfica de emisión de puntos cuánticos de CdSe	53
5.3 Gráfica de absorción de puntos cuánticos de CdSe	54
5.4 Puntos cuánticos de CdSeTe	54
5.5 Emisión de puntos cuánticos de CdSeTe	55
5.6 Gráfica de absorción de diferentes puntos cuánticos de CdSeTe	56
5.7 Curva J-V de la celda solar con la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSeTe}/\text{ZnS}$	57
5.8 Curva PV	58

Lista de tablas

Tabla	Pag.
1.1 Semiconductores de la tabla periódica	4
2.1 Reactivos para la deposición de la capa compacta por asperción pirolítica	20
3.1 Tabla de valores Jsc, Voc, FF y eficiencia de SILAR 1 y 2	42
3.2 Tabla de valores Jsc, Voc, FF y eficiencia de celda solar TiO ₂ /CdS/ZnS hecha con el SILAR 1	44
4.1 Tabla de valores Jsc, Voc, FF de celdas solares de referencia con electrolito 2 y diferentes acabados superficiales de contraelectrodos.	49
5.1 Tabla de valores Jsc, Voc, FF de celda con la configuración TiO ₂ /CdS/CdSeTe/ZnS	57

Nomenclatura

Simbología

V_{oc}	V	Volatge de circuito abierto
I_{sc}	A	Corriente de corto circuito
I_d	A	Ecuación del diodo
I_0	A	Corriente de saturación
q	C	Carga elemental del electrón
T	<i>Kelvin</i>	Temperatura
K	J/K	Constante de Boltzman
FF	%	Factor de llenado
η	%	Eficiencia de una celda solar
λ	nm	Longitud de onda
J	mA/cm^2	Densidad de corriente
P	mW	Potencia

Abreviaturas

<i>Si</i>	Silicio
$\alpha - Si$	Silicio amorfo
<i>CIGS</i>	Cobre-indio-galio-selenio
<i>CdTe</i>	Telurio de cadmio
<i>TiO₂</i>	Óxido de titanio
<i>QDs</i>	Puntos cuánticos
<i>QDSSC</i>	Celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos
<i>LEDs</i>	Diodos emisores de luz
<i>GaAs</i>	Arsenuro de galio
<i>CdS</i>	Sulfuro de cadmio
<i>E_g</i>	Energía de banda prohibida
<i>SILAR</i>	Adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas
<i>QY</i>	Eficiencia cuántica
<i>PL</i>	Fotoluminiscencia
<i>FTO</i>	Óxido de estaño dopado con flúor
<i>ITO</i>	Óxido de estaño dopado con indio
<i>rpm</i>	Revoluciones por minuto
<i>CBD</i>	Depósito de baño químico
<i>ECD</i>	Deposición electroquímica

<i>PILAR</i>	Adsorción y reacción de capa iónica potencial inducida
<i>MLA</i>	Unión molecular de enlace
<i>MPA</i>	Ácido mercaptoproponico
<i>TOP</i>	Trioctilfosfina
<i>TOPO</i>	Óxido de trioctilfosfina
<i>OA</i>	Ácido oleico
<i>DA</i>	Adsorción directa
<i>SP</i>	Pirólisis por pulverización
<i>CVD</i>	Deposición química por vapor

Capítulo 1

Introducción

El gran desafío al que nos enfrentamos hoy en día es mitigar los efectos del cambio climático tratando de liberar menos gases de efecto invernadero a la atmósfera, que se libera principalmente mediante la producción de electricidad a partir de la quema de combustibles fósiles. Una opción factible de empezar a aminorar estos gases de efecto invernadero es emplear la utilización de medios de producción de electricidad apartir de energías limpias, es decir, que tengan los menores índices de contribución de gases de efecto invernadero en su ejercicio de operación. Una de éstas energías limpias son las celdas solares fotovoltaicas.

Las celdas solares fotovoltaicas se clasifican comúnmente como dispositivos de primera, segunda y tercera generación, según la tecnología subyacente. Las de primera generación se basan en obleas de silicio (Si), principalmente de celdas solares de Si de unión P-N monocristalinas y policristalinas [1, 2], también hay de silicio-amorfo (α -Si) que reduce mucho los costos de producción de estos paneles solares pudiendo dar una producción rollo a rollo [3, 4] y heterounión que han alcanzado el 26% de eficiencia y que se sigue trabajando mucho en ésta tecnología [5, 6].

Las celdas solares de segunda generación iniciaron en respuesta a los altos costos de las obleas de silicio en los paneles de primera generación. Una forma de eliminar este componente de gran costo es mediante la sustitución de obleas por películas delgadas de semiconductores depositados sobre un sustrato de soporte (más comúnmente, un sustrato de vidrio) [7]. Las tres principales tecnologías de celdas solares de película delgada incluyen (α -Si), un semiconductor

compuesto de cobre-galio-indio-selenio (CIGS, por sus siglas en inglés) y telurio de cadmio (CdTe) [8].

Las celdas solares de tercera generación son la opción más económica y factible para fabricar celdas solares, se basan en celdas fotoelectroquímicas, las que se sensibilizan con puntos cuánticos de materiales semiconductores como CdS, CdSe, CdTe, CuInS₂, Cu₂S, PbS, PbSe, InP, InAs, Ag₂S, Bi₂S₃ y Sb₂S₃ [9]. Entre las celdas solares de tercera generación se encuentran principalmente las celdas sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés) [10]. Los materiales de DSSC como el óxido de titanio (TiO₂) son baratos, abundantes e inofensivos para el medio ambiente. Dado que los materiales de DSSC son menos propensos a la contaminación y procesables a temperatura ambiente, se podría utilizar un proceso de rollo a rollo para imprimir DSSC en la línea de producción en masa. Las DSSC se desempeñan mejor bajo intensidades de luz más bajas, lo que las convierte en una excelente opción para aplicaciones en interiores [11]. Las DSSC se dividen en tres categorías: las orgánicas [12], las inorgánicas [13] e híbridas [14]. También hay celdas solares orgánicas, a base de polímero fotovoltaico [15]. Los semiconductores orgánicos tienen varias ventajas: (a) bajo costo de síntesis, y (b) fácil fabricación de dispositivos de película delgada por evaporación al vacío, sublimación, solución fundida o tecnologías de impresión [16].

La otra categoría con un auge reciente son celdas solares basadas en semiconductores orgánicos-inorgánicos con estructura de perovskita. En su forma ideal, las perovskitas simples son descritas por la fórmula química ABX₃, compuesta por tres elementos químicos diferentes (A,B,X) presentes en proporción 1:1:3. A y B son los cationes y X los aniones. Los haluros de estaño de metilamonio y los haluros de plomo de metilamonio son de interés para su uso en celdas solares sensibilizadas por colorantes [17, 18]. Estas perovskitas tienden a tener altas movilidades de portadores de carga, porque, junto con la vida útil de los portadores de carga, significa que los electrones y los huecos generados por la luz pueden moverse distancias lo suficientemente grandes como para ser extraídos como corriente, en lugar de perder su energía como calor dentro de la celda [19–21].

Otro tipo de celdas solares de tercera generación son celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés). Los QDs son materiales semiconductores que, cuando el tamaño de la partícula es del radio de Bohr del material, presenta confinamiento cuántico. Por lo tanto, pueden ajustar tanto la absorción como la emisión dependiendo del tamaño del punto cuántico. Debido a esto, pueden usarse en varias aplicaciones, incluidas las celdas solares [22].

Las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos tienen diferentes formas de fabricación, tanto para la preparación del electrodo revestido de semiconductor como para la capa sensibilizada con QDs. De las técnicas de fabricación destacan el método de adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR, por sus siglas en inglés) [23], la electroforesis [24] y el baño químico [25]. La mayor ventaja que tiene las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos (QDSSC, por sus siglas en inglés) frente a las celdas solares de primera generación y las de segunda generación, es que estas últimas son bastante costosas y se restringen por el límite de Shockley Queisser a 32.9 % de eficiencia [26]. En cambio en las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos, el crecimiento en diferentes tamaños de los puntos cuánticos hace posible variar la brecha prohibida de los materiales. Esto permite absorber un mayor rango del espectro solar y sobrepasar el límite teórico de eficiencia de las celdas solares de primera y segunda generación [27].

Los QDs, como un agente prometedor debido a sus características ópticas y electroquímicas, se usan en diferentes campos de la optoelectrónica como en diodos emisores de luz (LEDs) y celdas solares fotovoltaicas [28, 29]. Las QDSSC alcanzan cada vez eficiencias más altas, la cuál sobrepasan el 12% [30]. Varios grupos de investigación están desarrollando métodos para la fabricación, tanto para la preparación de electrodos recubiertos de semiconductores, como para la preparación de la capa sensibilizada por QDs, que son de muy bajo costo y fácil de fabricar. También los puntos cuánticos de núcleo-coraza están ganando aceptación, ya que este método asegura mayores eficiencias que los puntos cuánticos desnudos y obtienen mejor transferencia de electrones disminuyendo defectos superficiales [31].

1.1 Marco teórico

La energía fotovoltaica se obtiene utilizando materiales semiconductores para convertir la luz solar en electricidad. Esta tecnología está muy relacionada con las tecnologías de estado sólido utilizadas para fabricar transistores, diodos y todos los demás dispositivos optoelectrónicos que utilizamos en la actualidad. El punto de partida para la mayoría de la generación actual de dispositivos fotovoltaicos en el mundo, así como para casi todos los semiconductores, es el silicio cristalino puro. Este elemento está en la cuarta columna de la tabla periódica, que se conoce como Grupo IV (ver Tabla 1.1). Germanio es otro elemento del Grupo IV y también se usa como semiconductor en algunos productos electrónicos. Otros elementos que desempeñan un papel importante en la energía fotovoltaica son el boro y el fósforo, de los grupos III y V, los cuáles se agregan al silicio para producir la mayoría de celdas fotovoltaicas comerciales. El galio y el arsénico se usan en las celdas solares para formar el arsenuro de galio (GaAs), mientras que el cadmio, el azufre y el telurio se usan en las celdas solares de sulfuro de Cadmio y telurio de cadmio (CdS/CdTe). Los principales elementos de estos grupos de la tabla periódica usados en celdas de tercera generación formando puntos cuánticos, son Cd, Te, Zn, Cu, Se [32].

Tabla 1.1 La parte de la tabla periódica de mayor importancia para la energía fotovoltaica incluye el elemento silicio, boro, fósforo, galio, arsénico, cadmio y telurio [33].

I	II	III	IV	V	VI
		5 B	6 C	7 N	8 O
		13 Al	14 Si	15 P	16 S
29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te

La teoría de la brecha prohibida de energía cuántica describe las diferencias entre conductores (metales) y semiconductores usando diagramas de bandas de energía. Los electrones tienen energías que corresponden a ciertas bandas de energía permitidas. La banda de energía superior se denomina banda de conducción y son los electrones de esta región los que contribuyen al flujo de corriente [34]. Como se muestra en la Fig. 1.1, la banda de conducción para los metales está parcialmente llena, pero para los semiconductores a temperatura de cero

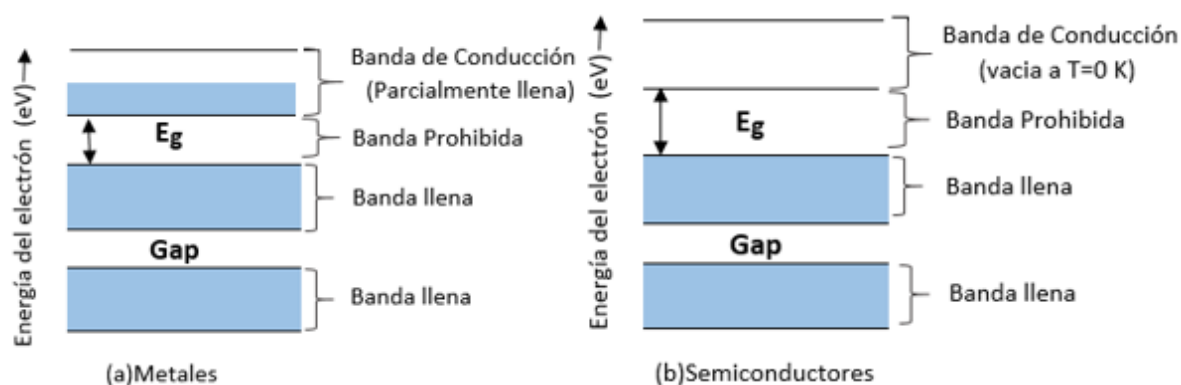


Figura 1.1 Bandas de energía para (a) metales y (b) semiconductores. Los metales tienen bandas de conducción parcialmente llenas, lo que les permite transportar corriente eléctrica con facilidad. Los semiconductores a temperatura de cero absoluto no tienen electrones en la banda de conducción, lo que los hace aislantes [33].

absoluto, la banda de conducción está vacía. A temperatura ambiente, sólo uno de cada 10^{10} electrones en silicio existe en la banda de conducción.

Las brechas entre las bandas de energía permisibles se llama brecha prohibida. La más importante es la brecha que separa la banda de conducción de la banda llena más alta debajo de la banda de conducción. La energía que debe adquirir un electrón para saltar a través de la brecha prohibida a la banda de conducción se denomina energía de brecha prohibida, designada como E_g . Las unidades para la energía de brecha prohibida son usualmente electrón-volts (eV), donde un electrón-volt es la energía que adquiere un electrón cuando se mueve a través de una diferencia de potencial de un volt [35].

1.2 Estado del arte

Las celdas fotovoltaicas se clasifican comúnmente como dispositivos de primera, segunda y tercera generación, según la tecnología subyacente. Las celdas de silicio de unión p-n monocristalinas o policristalinas son hoy en día los convertidores fotovoltaicos más comunes con una cuota de mercado de aproximadamente 85% y son los denominados dispositivos de primera generación. Los requisitos de alta pureza para cristales de silicio, las altas temperaturas de fabricación y la gran cantidad de material necesario para una celda basada en obleas son los principales factores de costo. La segunda generación fotovoltaica se basa en películas delgadas,

que típicamente se depositan entre un sustrato conductor transparente y un electrodo posterior. Los módulos fotovoltaicos de segunda generación actualmente tienen una cuota de mercado de aproximadamente 15% y se basan principalmente en películas delgadas [36]. La arquitectura de dispositivo típica de una celda solar de QDs de CdS insetados en TiO_2 se muestra figura 1.2 basada en la configuración de una celda solar sensibilizada por tinte [37].

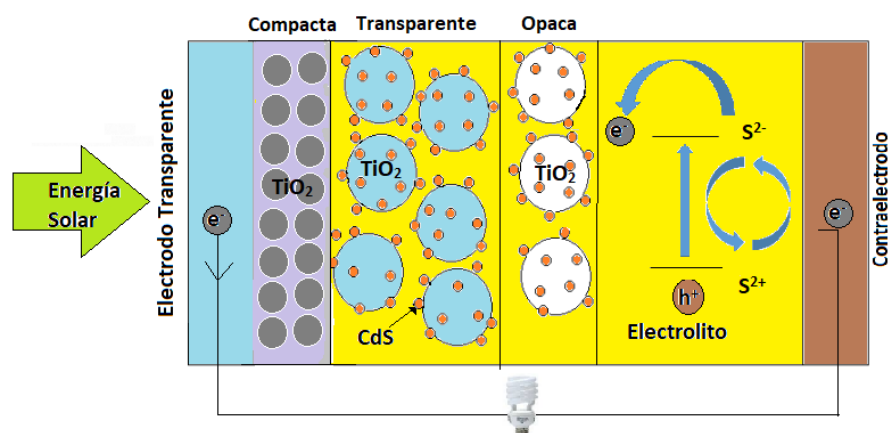


Figura 1.2 Esquema de la arquitectura del dispositivo de una celda solar de QDSSC de unión con electrolito redox.

Las QDSSC se componen un semiconductor de brecha prohibida ancha mesoporoso (generalmente TiO_2), más allá del TiO_2 se encuentra una que está sensibilizado con nanocristales de semiconductores (comunmente QDs) con una brecha energética más pequeña, una solución de electrolito reducción-oxidación (redox) y un contraelectrodo. Tras la excitación, los electrones se inyectan desde los nanocristales semiconductores a la banda de conducción del TiO_2 seguido de difusión al contacto de frente mientras los huecos se transfieren al electrolito para la regeneración en el contraelectrodo [37, 38].

Los QDs están unidos a un semiconductor de brecha prohibida ancha de tipo n mesoporoso y actúan como absorbentes de luz. La presencia de TiO_2 puede mejorar la separación de carga y el transporte adicional [39]. Los QDs pueden depositarse in situ en películas de óxido mesoporoso a través del método de SILAR. Alternativamente, los QDs coloidales pueden sintetizarse primero y luego depositarse en la película mediante un enfoque de engarce o métodos electroforéticos [40].

1.3 Energía solar

La fuente de la radiación es, por supuesto, el sol. El sol es un gigantesco horno termonuclear de 1.4 millones de kilómetros de diámetro que fusiona átomos de hidrógeno en helio.

Mientras que se estima que el interior del sol tiene una temperatura de alrededor de 15 millones de kelvins, la radiación que emana de la superficie del sol tiene una distribución espectral que coincide con la predicha por la ley de Planck para un cuerpo negro de 5800 K. La figura 1.3 muestra la coincidencia cercana entre el espectro solar real y el de un cuerpo negro de 5800 K. El área total bajo la curva espectral proporciona la potencia por unidad de área que irradia el sol. Este valor se ha estimado en $1.37 \text{ kW} / \text{m}^2$.

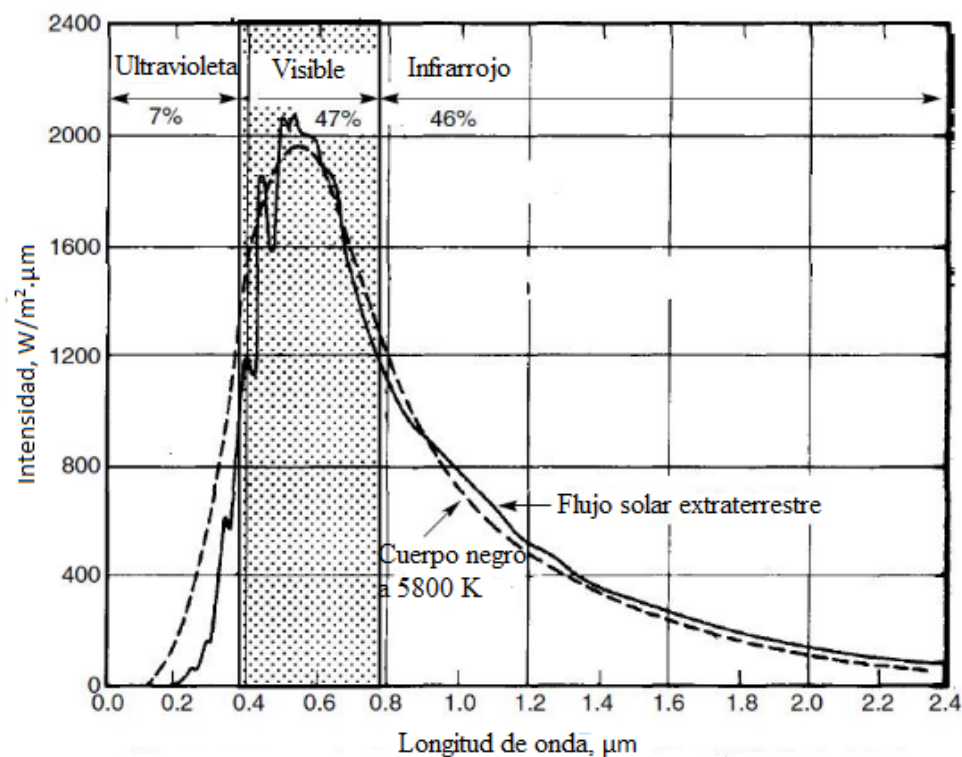


Figura 1.3 El espectro solar extraterrestre comparado con un cuerpo negro de 5800 K [33].

Se llama la relación de masa de aire (AM, por sus siglas en inglés), la relación entre la distancia de un punto en la superficie de la tierra y un punto en la superficie de la atmósfera en

la dirección del sol dividido entre la altura de la atmósfera. Se puede expresar como:

$$\text{Relación de masa de aire } m = \frac{h_2}{h_1} = \frac{1}{\sin \beta} \quad (1.1)$$

donde:

h_1 = altura de la atmósfera.

h_2 = distancia a través de la atmósfera para alcanzar un punto en la superficie de la atmósfera en la dirección del sol.

β = el ángulo de altitud del sol.

Una relación de masa de aire de 1 (designado "AM1") significa que el sol está directamente sobre la cabeza.

1.3.1 Sistemas fotovoltaicos

Los altos requisitos de pureza para los cristales de silicio, las altas temperaturas de fabricación y la gran cantidad de material que se necesita para una celda basada en obleas, son los principales factores de costo. La segunda generación de paneles fotovoltaicos se basa en películas delgadas, que típicamente se depositan entre un sustrato conductor transparente y un electrodo posterior. Los módulos fotovoltaicos de segunda generación actualmente tienen una cuota de mercado de aproximadamente 15% y se basan principalmente en CdS/CdTe. Sin embargo, también los paneles fotovoltaicos basados en CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInGaSe_2 o silicio amorfo y nanocristalino han alcanzado la etapa de comercialización y han ingresado al mercado de paneles fotovoltaicos [41].

El límite termodinámico de la eficiencia de conversión de luz a energía eléctrica de una celda fotovoltaica de unión única (1ra o 2da generación) que está optimizada para el espectro AM 1.5 es 32.9%. Este límite de Shockley-Queisser, se origina en el hecho de que los fotones con energías por debajo de la energía de la brecha energética no se absorben, mientras que los fotones con energías superiores a la brecha energética liberan la energía adicional principalmente como calor [42]. Las celdas solares de tercera generación tienden a eficiencias

de conversión más allá del límite de Shockley-Queisser a través de conceptos fotovoltaicos avanzados tales como celdas multiunión, conversores ascendentes y descendentes ópticos, generación de portadoras múltiples por ionización de impacto, celdas de banda de impurezas, entre otros. Se han reportado eficiencias de conversión de registros ligeramente superiores al 40% para celdas multiunión que usan luz solar concentrada [43]. Las celdas solares a base QDs entran dentro de estas características, debido al proceso de generación de varios electrones por fotón [42].

1.3.2 Celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos

Los QDs de núcleo-coraza combinan dos materiales semiconductores con alineación escalonada de la banda entre el núcleo y la coraza. En esta arquitectura, los electrones y los huecos están espacialmente separados, es decir, los electrones están confinados en el núcleo y los huecos están confinados en la coraza o viceversa. En principio, los estados ligados al hueco pueden ser inhibidos en gran medida en QDs, debido a su alineación de energía escalonada intrínseca. [44]

Las energías de banda de los QDs dependen de los desplazamientos de nivel de energía entre el núcleo y la coraza [45]. Estos desplazamientos permiten acceder a niveles de energía que de otro modo no estarían disponibles con un solo material. Las absorciones ampliadas con longitudes de onda fluorescentes sintonizables de QDs brindan un nuevo potencial a los LEDs. Además, los tiempos de vida extremadamente largos de portadores excitados también son importantes para las aplicaciones de imágenes biológicas y celdas solares [46].

1.4 Funcionamiento de celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos

Hay una gran cantidad de investigaciones involucradas en nanotecnologías, y dentro de estas investigaciones en el campo de los QDs y en las celdas solares, se están haciendo cada vez más esfuerzos para aumentar las eficiencias de las celdas solares sensibilizadas con puntos

cuánticos. Existen muchos métodos de preparación de electrodo recubierto de semiconductor y preparación de capa sensibilizadora de QDs y hay muchos materiales semiconductores que se usan para hacer QDs siendo los compuestos principales los siguientes: CdS, CdSe, CdTe, CuInS₂, Cu₂S, PbS, PbSe, InP, InAs, Ag₂S, Bi₂S₃ y Sb₂S₃ [47–51]. También se ha preparado QDSSC con carbones mesoporosos dopados con nitrógeno como contraelectrodos con una eficiencia de conversión superior a 12% [30]. Los métodos de fabricación de las QDSSC se han establecido como los métodos más baratos de fabricación. Las QDSSC se preparan usando diferentes técnicas de deposición. Algunas técnicas son "doctor blade" (la cuál es una técnica que consiste en utilizar una espátula (blade) para aplicar y remover una sustancia), SILAR, deposición por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés), electroforesis entre otras [52–54].

1.4.1 Técnicas de preparación de celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos

En un sustrato conductor como el óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés) u óxido de estaño dopado con indio (ITO, por sus siglas en inglés), la capa de semiconductor de brecha prohibida ancha (principalmente TiO₂, ZnO y SnO₂) se prepara a través de técnicas de deposición de película delgada que incluyen el método de "doctor blade", serigrafía, recubrimiento por rotación, hidrotérmica, pulverización catódica, etc. Para un dispositivo QDSSC eficiente, se requiere una película delgada y porosa de semiconductor que tenga un área superficial grande para incorporar sobre esta área los QDs [55].

1.4.1.1 Doctor blade y serigrafía.

La técnica de "doctor blade", consiste en preparar una pasta espesa y viscosa de nanocristales de semiconductor dispersados uniformemente usando la proporción apropiada de un aglutinante orgánico (por ejemplo, etilcelulosa), un tensioactivo (por ejemplo, terpineol) y un disolvente (por ejemplo, etanol) [56]. La pasta preparada se deja caer sobre el área seleccionada de la superficie conductora del sustrato que normalmente se selecciona mediante cinta adhesiva o máscara. La pasta se extiende sobre el electrodo utilizando una espátula para formar una delgada película uniforme del material semiconductor. (Fig. 1.4 (a)) Después, la película se seca



Figura 1.4 Ilustración de (a) "doctor blade", (b) recubrimiento por rotación, (c) CBD, (d) SILAR, (e) unión del entretejido molecular y (f) técnicas electroforéticas para la fabricación de QDSSC. [55]

a temperatura ambiente, seguido de recocido a alta temperatura durante un período definido. La calidad de la película delgada depende de varios factores, como la composición de la pasta, la velocidad y el ángulo a través del cual se mueve la espátula sobre el sustrato para esparcir la pasta y la temperatura de recocido. El espesor de la película delgada puede controlarse mediante el uso de máscaras multicapa de cinta adhesiva. "Doctor blade" es una técnica manual y, a veces, resulta difícil reproducir la película delgada de la misma calidad al mismo tiempo. Por otra parte, la serigrafía es aplicable para producción a larga escala de capas uniformes con cualidades similares en el mismo tiempo. Es ampliamente usada en la producción comercial de celdas solares de silicio, es el mismo método de deposición de capas delgadas que "doctor blade", pero automatizado; se pone un tamiz o patrón de figura sobre la parte de operación de la máquina, y en la bancada se pone un sustrato de conducción para poner las capas, en este caso el FTO, se pone pasta en el tamiz de trabajo, después se procede a dar una pasada de serigrafía teniendo capas uniformes en espesor y forma [57].

1.4.1.2 Recubrimiento por rotación

En otro enfoque, la película delgada semiconductor puede depositarse a través de la técnica de recubrimiento por rotación en la que se deja caer pasta en el centro de la superficie conductora del electrodo. El sustrato se centrifuga a una velocidad muy alta en revoluciones por minuto (rpm) que ayuda a extender la pasta por todo el sustrato. La cantidad residual de pasta se retira del sustrato (Fig 1.4 (b)). La película preparada se seca luego a temperatura ambiente, seguido de recocido a alta temperatura durante un tiempo definido. Usando la técnica de recubrimiento por rotación, se puede preparar una película muy delgada, de algunos nanómetros ($1 \times 10^{-9} \text{m}$). El proceso de recubrimiento se repite varias veces para la fabricación de una película semiconductor del grosor apropiado, del orden de los micrometros ($1 \times 10^{-6} \text{m}$). Para el caso de QDSSC las características estructurales y morfológicas de la película delgada dependen de la temperatura de secado, la composición de la pasta utilizada y el ajuste experimental de la unidad de recubrimiento por centrifugado [58].

1.4.1.3 Otros metodos

Para lograr diferentes propiedades morfológicas y estructurales y mejorar la calidad de la película delgada, se usan otras técnicas diferentes, como pulverización catódica, asperción pirolítica, electro-rotación y deposición de capas atómicas. Algunas veces se usa una combinación de dos técnicas para fabricar nanotubos unidimensional [59–62]. Para fabricar el ánodo con morfología esférica mesoporosa, la serigrafía es el método más adecuado. Se sugiere recubrimiento por rotación o asperción pirolítica para la deposición de la capa principal. Mientras que el proceso hidrotérmico es un método efectivo para sintetizar una estructura unidimensional [63].

1.4.2 Depósito de QDs

La capa de QDs se deposita en el electrodo recubierto de semiconductor ya sea a través del método in-situ o mediante el método ex-situ [64].

1.4.2.1 Métodos in-situ

Los métodos in situ para la sensibilización con QDs sobre la capa de semiconductor son técnicas de fabricación ampliamente utilizadas en el campo de QDSSC. Estas son técnicas fáciles y de bajo costo son adecuadas para la producción a gran escala. Dos métodos denominados depósito de baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) y adsorción y reacción sucesivas de capas iónicas (SILAR) se usan comúnmente para la deposición de QDs in situ [55].

1.4.2.1.1 SILAR

La técnica SILAR es una extensión del método CBD. En SILAR, las soluciones precursoras catiónicas y aniónicas se preparan por separado y se colocan en dos contenedores diferentes. El electrodo revestido de semiconductor se sumerge primero en precursor catiónico seguido de enjuague y secado. Luego, se sumerge en precursor aniónico, nuevamente seguido de enjuague y secado. Todo el proceso de inmersión secuencial (de electrodo revestido de semiconductor en solución catiónica y precursora aniónica cada vez seguido de enjuague y secado) se denomina un ciclo SILAR (figura 1.4 (d)). El crecimiento de QDs depende del número de ciclos de SILAR, la velocidad de inmersión, el tiempo de inmersión, la temperatura de reacción y la composición de las soluciones precursoras. Recientemente, se ha desarrollado un nuevo tipo de SILAR denominado adsorción y reacción de capas iónicas inducidas por potencial (PILAR, por sus siglas en inglés) para sintetizar in situ y ensamblar QDs de CdSe en una película de TiO₂ mesoporosa. Esta técnica mejora la adsorción de iones y ayuda en la adición de QDs en semiconductores. En el proceso PILAR, la adsorción de ión cadmio (Cd) se realiza en celdas electroquímicas seguido de enjuague y secado. Posteriormente, se sumerge en una solución precursora aniónica (Se) para completar la reacción de fabricación de QDs de CdSe [54, 65].

1.4.2.1.2 Deposición electroquímica

Usando la técnica deposición electroquímica (ECD, por sus siglas en inglés), capas delgadas de semiconductor se depositan en el sustrato. Todo el proceso se lleva a cabo en presencia de corriente eléctrica. El sustrato se sumerge en una solución de baño que consiste en un precursor de sal. Al aplicar el campo eléctrico, los iones de carga positiva son atraídos hacia el sustrato con carga negativa. Por lo tanto, la película delgada de semiconductor se deposita en el sustrato. El método ECD es una técnica fácil y de bajo costo para producir una película semiconductor del espesor deseado. Se han utilizado la técnica ECD para la deposición de puntos cuánticos de CdS y CdSe en matrices de nanocables de TiO₂ y se obtuvo una eficiencia del 4.20%. Todo el proceso de deposición se completa en menos de 1 h. [66]

1.4.2.2 Métodos ex-situ

. En los métodos ex-situ, los QDs se sintetizan por separado y se depositan adicionalmente en un electrodo recubierto de semiconductor. La unión molecular de enlace (MLA, por sus siglas en inglés), la adsorción directa (DA, por sus siglas en inglés) y la electroforesis son las técnicas ex-situ comúnmente utilizadas para la deposición de QDs.

1.4.2.2.1 Unión molecular de enlace

En la unión molecular de enlace (MLA, por sus siglas en inglés), se utiliza una molécula multifuncional tal como 3 ácido mercaptopropiónico (3-MPA) para la unión de QDs pre-sintetizado a la superficie del semiconductor. El grupo de ácido carboxílico presente en la molécula enlazadora bifuncional se une a la superficie del semiconductor y en el otro extremo de la molécula enlazadora bifuncional el grupo tiol se interacciona con los QDs (figura 1.4 (e)). La técnica permite el uso de tamaño selectivo de QDs pre-sintetizado. En el método de pre-síntesis

de QDs, se prepara generalmente a través de un método de inyección en caliente utilizando un agente de cobertura adecuado (surfactante) como ácido mercaptoproponico (MPA), trioctilfosfina (TOP), óxido de trioctilfosfina (TOPO), ácido oleico (OA), etc. Los agentes ayudan a adaptar las características estructurales, morfológicas y ópticas de QDs. El tamaño y el crecimiento de QDs se controlan a través de la concentración del agente precursor en la solución, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. En QDSSC, fabricadas a través de la técnica MLA, el transporte de electrones de QDs a semiconductor depende de las propiedades eléctricas de las moléculas enlazadoras. La longitud de las moléculas del enlazador afecta la interacción entre los QDs y semiconductor. [67,68].

1.4.2.2.2 Deposición electroforética

La deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés) se prepara usando una mezcla de disolvente polar / no polar (por ejemplo, tolueno / acetonitrilo) y una solución coloidal pre-sintetizada de QDs. El electrodo recubierto con semiconductor como terminal positivo y el vidrio FTO como terminal negativo se sumergen en el baño electroforético preparado y se separan a una distancia específica. Se aplica una diferencia de potencial de corriente directa durante un período fijo para depositar QDs en el electrodo positivo; que es el electrodo revestido de semiconductor (Fig. 1.4 (f)). Esta técnica permite mantener con precisión el tamaño y la forma de los QDs sin una aglomeración significativa. La calidad de los QDs se controla manipulando la concentración de solución de EPD y el tiempo de deposición [69].

1.4.2.2.3 Otros metodos

Los QDs se depositan a través de otros métodos como adsorción directa, asperción pirolítica, deposición química en fase de vapor. La adsorción directa es una técnica *ex situ* y se lleva a cabo simplemente sumergiendo un electrodo recubierto de semiconductor en una solución

coloidal de QDs por un tiempo específico. Los QDs se depositan a través de adsorción directa sin utilizar ningún enlazador de molécula o voltaje de DC externo; sin embargo, SILAR es el método más adecuado para la deposición de la capa de ZnS. [70, 71].

1.5 Identificación del problema

Las celdas solares más comunes sensibilizadas con puntos cuánticos usan QDs de CdS. Estas celdas constan de un electrodo revestido con varias capas de un semiconductor, en este caso TiO_2 , un electrolito redox a base de polisulfuros (S^+S^-) y un contraelectrodo de sulfuro de cobre (Cu_2S). Un problema que se tiene con este tipos de celdas solares es la poca reproducibilidad que se tiene con el método de aplicación de las capa compacta, mesoporosa y opaca de TiO_2 que se aplica en el FTO formando los fotoelectrodos. El principal problema es el manejo de espesores. Por ejemplo, el método de "doctor blade" es un proceso artesanal que depende mucho de la experiencia y habilidad del investigador que lo haga; dando como resultado mucha variación de celda a celda, teniendo celdas que tienen eficiencia en los rangos de 1% a 3%, con un error porcentual de hasta 300%. También hay un error en la fabricación del contraelectrodo de Cu_2S , comunmente se utiliza una placa de latón. Esta placa es atacada con ácido clorhídrico para formar una capa de cobre. El problema es que previo a atacar con ácido clorhídrico la placa de latón, hay que lijar para tener un mejor acabado superficial y se haga más uniforme el ataque químico. Sólo que no hay una estandarización para el método de lijado, teniendo una pérdida del 50% de los contraelectrodos fabricados. De cada 4 que se hacen sólo dos logran una función aceptable. No se tiene ningún estandar, no hay un estudio en el tiempo de ataque, sólo se dejan hasta que tomen un color salmón y esto puede variar según la percepción de la vista de una persona a otra.

Además, la implementación de puntos cuánticos de CdSE y CdSeTe en las celdas solares mejorarán la absorción de luz desde el espectro visible hasta al infrarrojo, haciendo más eficientes a estas celdas solares y reduciendo la contaminación porque con menos celdas se producirá más electricidad.

1.6 Justificación

Con la problema del gran porcentaje de error que se tiene al fabricar contraelectrodos de Cu_2S , tanto en el control de la reproducibilidad en la aplicación de las capas de TiO_2 , la aplicación de un protocolo de fabricación aumentara la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por QDs de CdS, se justifica completamente el estudio realizado en este trabajo. Además se buscará añadir QDs coloidales que aumenten la absorción de luz y de esta forma la eficiencia de fotoconversión.

1.7 Objetivo general

Tener reproducibilidad de las QDSSC de CdS, teniendo mayor reproducibilidad en términos de eficiencia, Además, establecer parámetros en la fabricación de QDs coloidales de CdSe y CdSeTe para absorción de luz desde el ultravioleta hasta el infrarrojo.

1.8 Objetivos particulares

- Optimizar el depósito de las películas de TiO_2 sobre FTO por el método de serigrafía
- Estandarizar la fabricación del contraelectrodo de Cu_2S
- Tener una reproducibilidad en las QDSSC de CdS hecha por SILAR
- Sintetizar QDs de CdSe y CdSeTe por el método de inyección caliente

1.9 Hipótesis

Se mejorará la eficiencia de la celda solar de referencia de CdS en más de 20% al mejorar el método de SILAR, eligiendo un buen electrolito de polisulfuros y mejorando el contraelectrodo.

Capítulo 2

Sección Experimental

En este capítulo se presenta la metodología de la fabricación de los dispositivos que componen las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos. También se presentan los materiales utilizados en su la fabricación.

2.1 Fabricación del dispositivo y materiales utilizados

A continuación se presenta en orden la metodología a seguir para la fabricación de la celda solar, que consiste en insertar tres capas de TiO_2 en el FTO por el mpetodo de serigrafía; después se hace el contraelectrodo de Cu_2S y el electrolito a base de polisulfuros. A continuación se sensibiliza la celda solar con QDs de CdS por el método de SILAR y se ensambla la celda solar con el contraelectrodo y en mediio de ellos va el electrolito. En esta configuración se ensabla la celda lista para caracterizarla en el simulador solar. Se hicieron también QDs de CdSe y CdSeTe por el método de inyección caliente para posteriormente insertarlos en las celdas solares sensibilizadas por QDs de CdS. Donde se observa que tienen propiedades ópticas en estas celdas solares aumentando su espectro de absorción.

2.1.1 Preparación del electrodo de la celda solar

En esta sección se presenta el depósito de las capas de TiO_2 en el FTO por el método de serigrafía.

2.1.1.1 Preparación de la película de TiO_2

Los fotoelectrodos se ensamblan a partir de tres capas diferentes de TiO_2 apiladas una sobre la otra. Estas capas son capa compacta, una capa transparente y una capa opaca. A continuación se describe la fabricación cada una de estas capas.

2.1.1.2 Capa compacta

Sobre un FTO de dimensiones de 100 mm x 100 mm x 1.1 mm con resistividad de 7-10 ohm/cm^2 , se recomienda hacer 2 o 4 vidrios de FTO, se necesita primeramente un vaso de precipitado de 600 ml y un soporte especial en el interior del vaso que separa y mantiene verticales a los FTO como se muestra en la figura 2.1 para hacer los lavados correspondientes del FTO mantener separados los FTO sin que haya contacto entre ellos.

Se limpia la superficie de los FTO con esponja y jabón y se pone en un baño ultrasónico por 15 minutos.

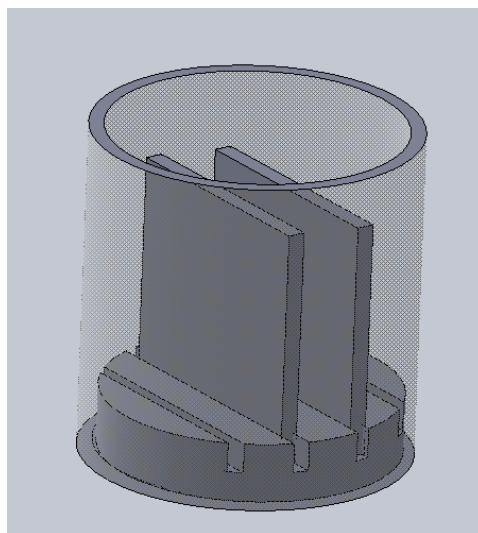


Figura 2.1 Dibujo esquemático de vaso de precipitado de 600 ml en el que se hacen los lavados ultrasónicos con agua destilada y acetona/etanol del vidrio FTO.

Se pone un plato de calentamiento en el extractor, y acabando el primer lavado en el baño ultrasónico se vuelve a lavar el FTO en el mismo vaso de precipitado con una relación de 1:1 de etanol/acetona por otros 15 minutos. Se saca el FTO del etanol/acetona y se seca con pistola

de aire, se prueba el lado conductor del FTO con el multímetro y se pone bajo luz ultravioleta con ozono para aumentar la limpieza por 15 minutos.

Se calibra la presión de la pistola de aire con la presión mencionada en la tabla 2.1, del primer y segundo manómetro del tanque de nitrógeno. Ya teniendo la presión de rocío adecuadas, se pone la solución realizada dentro del depósito de la pistola, y esta va conectada al tanque de nitrógeno.

Tabla 2.1 Reactivos y cantidades usadas para la deposición en el FTO de la capa compacta por rocío pirolítico.

Ti (IV) isopropóxido	12 g
Acetylacetona	12 g
Etanol absoluto	16 g
Presión de nitrógeno	1er 2700 psi (medidas aproximadas) 2do 8000 psi

Se pesan los reactivos, una solución de isopropóxido de titanio (0.2 M) usando acetilacetona y etanol absoluto. Se depositará mediante aspersión pirolítica en un substrato con FTO y luego se sinterizará a 450°C durante 30 minutos dando como resultado una capa de TiO₂ de un cierto espesor. Para la solución, primero van los 16g de etanol absoluto, que son aproximadamente 16 ml, con una pipeta Pasteur y con jeringa en un vial de 20 ml y se transfiere a un frasco con la acetylacetona ya pesada. Se pone otra pipeta Pasteur con el isopropóxido de titanio. Después de juntar todos los compuestos se hace una reacción exotérmica (vease la tabla 2.1). Se ponen máscaras en el FTO para hacer el patrón de líneas rectas donde se va a depositar la capa compacta por la técnica del aspersión pirolítica.

Cuando el plato de calentamiento llega a la temperatura de 450 °C y se deja estabilizar la temperatura y se pone el primer FTO en el plato de calentamiento se esperan 10 minutos para igualar la temperatura entre el FTO y el plato de calentamiento. Se pone como medida de seguridad una máscara con filtro para no respirar los humos tóxicos que se liberan durante el recocido. Para proceder luego con la primera rociada de la capa compacta a 30 cm de distancia

entre el FTO y la pistola de manera perpendicular; con un tiempo entre rociada y rociada de 3 segundos.

Después de las tres rociadas se desconecta el plato de calentamiento y se deja enfriar hasta los 180°C, se retira el FTO a un bloque de aluminio para que siga su enfriamiento a temperatura ambiente y se inserta el siguiente FTO para el mismo procedimiento. Después de haber rociado la capa compacta a todos los FTO se procede a poner en el horno hexagonal un tratamiento térmico ya preprogramado en el horno que llega a los 500°C y dura aproximadamente seis horas para obtener una capa uniforme donde evapora los solventes.

2.1.1.3 Capa transparente

Después de haber puesto la capa compacta de TiO₂ al FTO y haber realizado el tratamiento térmico, se deposita la pasta de TiO₂ (de 20 nm de tamaño de partícula) sobre la capa compacta mediante el método de serigrafía. Se obtiene una capa con un grosor aproximado de 2.5 μm de espesor, que esta sera la capa donde primordialmente se depositarán los puntos cuánticos que sensibilizaran la celda para la absorción de fotones.

A continuación se describe la deposición de la capa mesoporosa que se lleva acabo por medio de serigrafía:

Se pone el tamiz con un espesor de 2.5 μm ±0.5 μm, requerido para la celda en el FTO, en las guías y se fijan en el screen printing con el patrón. Se ajusta, se pone el FTO de prueba, se pone en ceros el serigrafía y se ve que haga correctamente el patrón en el lugar correcto del FTO. Después de tener calibrado el patrón de celdas en el FTO de prueba, se lava con acetona para poner el siguiente patrón que se requiera después. Se pone el primer FTO, se coloca pasta de capa activa de TiO₂ en la paleta de goma del serigrafía. Se hace vacio y se activa el serigrafía para hacer la primera capa. Se pone en el plato de calentamiento a 105°C por 10 minutos. Se deja enfriar por 5 minutos en un bloque de aluminio a temperatura ambiente. Se repite el proceso hasta poner 4 capas para lograr un espesor de aproximadamente 10 μm.

2.1.1.4 Capa de dispersión (opaca)

Se usa otra capa hecha por serigrafía, después de hacer la deposición de la capa transparente, depositando la pasta reflectante Wer2-0 (200 nm de tamaño de partícula). Se usa el mismo procedimiento que la deposición de capa transparente, sólo cambiando de pasta del paso 1 al 7, el serígrafo es el mismo. Ya teniendo 1 capa de aproximadamente $2.5 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$, se procede a darle un tratamiento térmico en el horno hexagonal de 5 horas llevádo las muestras hasta una temperatura de 500°C hasta obtener la fase cristalina de anatasa. En la figura 2.2 se muestra la deposición de la capa opaca en un patrón de formas de celdas solares sobre vidrio con FTO.

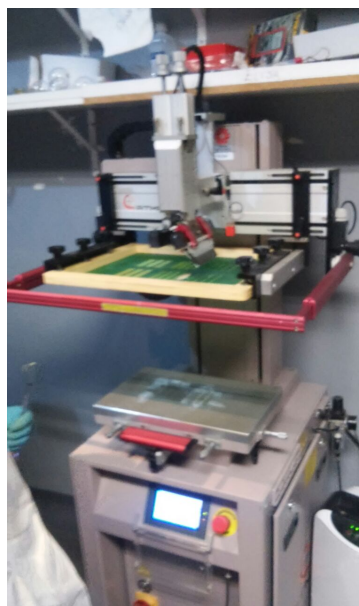


Figura 2.2 Imagen del método de serigrafía haciendo la deposición de la capa opaca a un patrón de celdas solares sobre vidrio con FTO.

2.1.2 Preparación de QDs de CdS por medio de SILAR

La siguiente etapa de la celda solar es sensibilizarla con QDs, que se le inserta al TiO_2 que ya esta depositado sobre el FTO descrito en la sección 2.1.1. El método de sensibilización de la celda por QDs de CdS es SILAR, el cuál se describe a continuación.

2.1.2.1 Sensibilización de la película

La sensibilización se llevará a cabo mediante el método SILAR donde un sólo ciclo consistirá en el recubrimiento por inmersión en las soluciones correspondientes durante 1 minuto cada uno. Entre los pasos de inmersión en las soluciones de precursor, los electrodos se enjuagarán completamente por inmersión en el disolvente correspondiente para eliminar cualquier exceso de precursor.

Para realizar la preparación de QDs de CdS por el método de SILAR, que es un método de insertar puntos cuánticos en la capa mesoporosa de TiO_2 , se pondrán las soluciones en cuatro vasos de precipitado de 50 ml de capacidad como se ilustra en la figura 2.3.

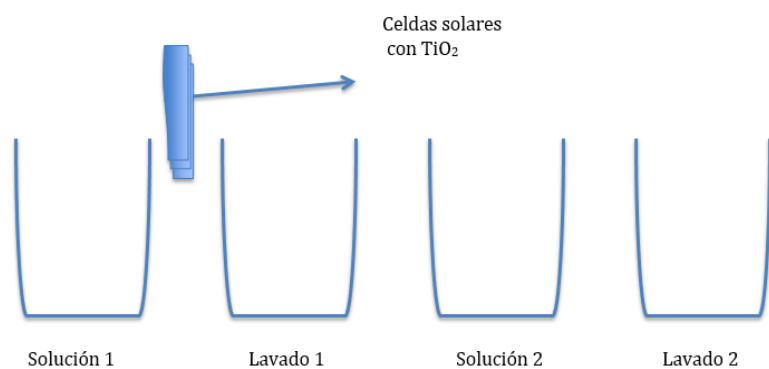


Figura 2.3 Representación esquemático de el acomodo del SILAR de CdS.

2.1.2.2 Montado experimental para celdas de referencia hechas por SILAR de CdS.

Para el depósito de QDs de CdS, la muestra se introducirá en Acetato de Cadmio disuelto en metanol y en Na_2S en metanol: agua como fuentes de Cd^{2+} y S_2^{2-} respectivamente. Los QDS de ZnS, también es depositado por el proceso SILAR, se usa para pasivar la superficie de CdS y para reducir la recombinación de electrones en la interfaz de electrolitos de TiO_2 / polisulfuro. La deposición de ZnS se obtendrá utilizando Acetato de Zinc y sulfuro de Sodio, ambos disueltos en agua desionizada, así como fuentes de Zn^{2+} y S^{2-} y lavados en agua desionizada. Se pondrán en cuatro vasos de precipitado de 50 ml de capacidad como se muestra en la figura 2.3 con los siguientes cantidades de reactivos:

Solución 1.- 0.05 M de acetato de Cadmio disuelto en 25 ml de etanol calentándose a 100°C hasta quedar disuelto.

Lavado 1.- 25 ml de metanol.

Solución 2.- 0.05M Na₂S en 25 ml, tendrá relación de 1:1 de metanol/agua, se agitaran hasta quedar disuelto a temperatura ambiente.

Lavado 2.- 1:1 de metanol/agua desionizada.

PROCEDIMIENTO:

Tener listas las soluciones antes mencionadas, en cuatro vasos de precipitado de 50 ml. Con ganchos se agarra los vidrios FTO con la capa de TiO₂ (celda solar), para sumergirlas en los vasos de precipitado en intervalos de tiempo. Se sumerge por un minuto en la solución 1. Posteriormente, sacar de la solución 1 y dejarla secar al ambiente por un minuto. Después, sumergir por un minuto en el lavado 1. Sacar del lavado y dejarla secar por un minuto. Se sumerge las celdas en la solución 2 por un minuto. Se retira las celdas de la solución 2 y se dejan secar por un minuto. Sumergir la muestra en el lavado 2 por un minuto. Sacar la muestra del lavado 2 y dejar secar por un minuto. Del paso 3 al 10, es un ciclo, hacer para cada lote de celdas solares ciclos diferentes hasta 15 ciclos.

2.1.3 Preparación de electrolito

La preparación del electrolito se hace pesando en un vial de 20 ml 1 M de sulfuro de sodio (Na₂S•H₂O) (99%), 1 M de polvo de azufre (S, 99.5 %), 0.1 de hidróxido de sodio (NaOH) y se disuelven en 5 ml de agua desionizada. Después se deja en agitación por 1 hora con atmósfera de nitrógeno.

2.1.4 Preparación del contraelectrodo

Para la preparación de los contraelectrodos se lleva en diferentes paso: primero se encapsulan con resina cristal, después se lijaron con diferentes acabados superficiales. Se atacan químicamente con ácido clorhídrico y finalmente de les pone el contacto metálico de Cu₂S, este desarrollo se describe a continuación.

2.1.4.1 Encapsulado del contraelectrodo

Para el encapsulado del contraelectrodo se va a usar resina cristal (comunmente usada en la realización de fibra de vidrio en reparaciones automotrices) por su gran capacidad de amoldarse a cualquier forma y cristalizar en unas pocas horas. Además esta resina tiene una resistencia al desgaste muy baja, así no desgasta la lija demasiado facilitando el lijado del contraelectrodo al momento de la sujeción de éste logrando mayor uniformidad y control en el acabado superficial.

El encapsulado se puede describir de la siguiente manera: Se parten moldes a partir de vasos de plástico desechable del número 1-c usado comúnmente para hacer gelatinas. Posteriormente, se corta abajo y por arriba del vaso, quedando descubierto por ambos lados y reduciendo su altura aproximadamente a 1.5 cm. Se pone un molde hecho a partir del vaso desechable del número 1-c en una mesa de superficie de vidrio (esto es para que al momento de desprender la resina cristalizada con el contraelectrodo, no se quede adherida y se quiebre la resina antes de haber lijado), y se puso en el centro del molde el contraelectrodo. En un vaso de precipitado se pusieron 10 ml de resina y 2 gotas de catalizador, se agitó manualmente con una espátula por tres minutos, y luego se vertió la resina cristal dentro del molde con el contraelectrodo puesto adentro sobre un vidrio. Luego, se dejó reposar por dos horas hasta que solidificó la resina. La muestra encapsulada queda en el fondo del contraelectrodo en la cara de abajo, va a ser esa cara la que se empezará a lijar para llevarla a un cierto acabado superficial según la lija.

2.1.4.2 Procedimiento de lijado

Las muestras 1 a la 4 se lijaron con lija de agua del número 220. De la muestra 5 a la 8, se lijaron primero con lija de agua del número 220 y posteriormente con lija del número 400 y se les dio acabado superficial con lija del número 600. De la muestra 9 a la 12 se hizo el procedimiento de lijar con lijas del número 220, 400, 600, 1200 y se llevó a un acabado espejo con alúmina de tamaño de $1\mu\text{m}$ promedio de diámetro.

El acabado espejo se hace después de haber lijado como última lija la 1200 como se muestra en la fig 2.4. Se pone sobre una franela un chorro de agua desionizada y alúmina en polvo, y se empieza a lijar la muestra en círculos sobre la alúmina por aproximadamente una hora.



Figura 2.4 Imagen que muestra el contraelectrodo encapsulado en el procedimiento de lijado de acabado espejo en alúmina.

2.1.4.3 Procedimiento para agregar la capa de cobre

Para hacer contraelectrodos a partir de una placa de latón que se atacará químicamente mediante un baño ácido. En una solución de HCl (38% en volumen) a 100 °C durante una hora, es colocando un cristalizador de 90 mm x 50 mm y dentro de este otro cristalizador de 50 mm x 35 mm, este último contendrá el ácido HCl. Se eleva la temperatura del ácido en una placa de calentamiento por unos 10 minutos a temperatura constante de 100°C. Se pone como medida de seguridad un vidrio reloj encima del cristalizador que contiene el ácido para tratar de contener en lo posible los vapores del ácido. También se cubre encima de este con un vaso de precipitados de 250 ml. Después se pone una placa de latón de 260 mm x 130mm x 1.6 mm, durante una hora. El ácido desgasta el zinc de la superficie y se observe un color cobre que indica que tiene una capa delgada de cobre.

Primero, se tomó como procedimiento usar dos tiempos diferentes en el ataque químico realizado al contraelectrodo después de haber sido lijado. Primero desencapsular el contraelectrodo de la resina. Con unas pinzas de presión se detiene un lado de la resina y con unas pinzas

mecánicas se truenan la resina doblándola para un sentido opuesto de las pinzas de presión. Se coloca en el área de trabajo (la parte donde va el contraelectrodo) una franela para el momento que se desprenda el contraelectrodo no se raye la superficie lijada.

Se puso la muestra 1 y 2 lijadas con lija de agua del número 220 en ácido clorhídrico precalentado por 10 minutos en la placa de calentamiento a 110 °C. Posteriormente se puso el contraelectrodo lijado en el ácido por un tiempo de 45 minutos. Después se sacó y se puso en un vaso de precipitados con agua para remover el ácido. Se le puso cinta mágica con un orificio en el centro, se pusieron 20 microlitros de electrolito para formar el contacto de Cu_2S y se limpió a los 5 minutos con metanol.

Para las siguientes muestras que son las lijadas de 220, se pusieron en el ácido por 1 hora con el mismo procedimiento antes descrito. Se observa que a los 20 minutos de haberse puesto en el ácido la muestra empieza a tomar el color salmón característico de la capa de Cu. A los 30 minutos se ve que la capa de la muestra 3 está uniforme, mientras que la muestra 4 se ve desuniforme. Al contraelectrodo 4 se le pusieron 20 microlitros y al 3 se le pusieron 24 microlitros para la formación del contacto metálico de Cu_2S .

A los 22 minutos de haberse puesto en el ácido los contraelectrodos 5 y 6, siendo el acabado con lija número 600, se ve que adquieren el color salmón uniformemente, aunque aún no completamente. Estas muestras, a los 45 minutos no se ven totalmente color salmón. Esto puede ser porque ya no había suficiente ácido porque fueron las segundas muestras en ponerse en ácido, o por tener acabado más fino requirieran más tiempo en el ácido. Las muestras de número de lija 220 fueron mejor atacadas por el ácido, a la muestra 5 y 6 todavía se ven con un poco de evidencia de latón color amarillo.

Los contraelectrodos 7 y 8 entraron al ácido a los 15 minutos de haber estado calentándose el ácido a 110°C, ya cuando estaba en ebullición el ácido, Se observó que había una tracción entre las muestras 7 y 8 dentro del ácido. A los 40 minutos aún se observó la atracción, una esquina del contraelectrodo se sobrepone a la otra, ya era menor la sobreposición. no se obtuvo una capa homogénea en las muestras.

Se pusieron los contraelectrodos 9 y 10. Se ve que a los 26 minutos de estar en el ácido ya empieza el color salmón, pero todavía no está muy fuerte, se ve que les falta más color de Cu a los 40 minutos pero ya se ve un color salmón.

Finalmente para acabar el procedimiento de realización de los contraelectrodos se sacan del ácido y se les pone cinta mágica cubriendo la mitad de la placa con un orificio en medio y haciendo un prensado especial con una plancha calentada a 120 °C, haciendo en el orificio un contacto metálico. Ahí se lleva a cabo un proceso de sulfuración añadiendo una gota de 20 μl de polisulfuro de electrolito formando en ese contacto Cu_2S . Se deja actuar el electrolito por cinco minutos y retirando el electrolito sobrante lavando con metanol y secando con aire a presión.

2.1.5 Montaje de celdas solares

Las celdas solares se construirán montando el contraelectrodo Cu_2S y el electrodo de película de TiO_2 sensibilizado con un clip de ligadura separado por un espaciador. Antes de ensamblar, se coloca una gota de 20 μl . Las celdas solares se llenarán con el electrolito de polisulfuro en el contacto metálico del contraelectrodo donde se formó Cu_2S .

En la figura 2.5 se muestra las partes principales que conforman una celda solar sensibilizada por puntos cuánticos de CdS, en el inciso a) se muestra un contraelectrodo de Cu_2 . En el inciso b) se muestra la celda solar sensibilizada por QDs de CdS hechas por el método de SILAR, y en el inciso c) se muestra ya la celda solar montada con la configuración celda solar, electrolito, contraelectrodo. Están sostenidos por ganchos para dejar todo unido. También tiene ensamblada una máscara de plástico que sirve para medir el área que entra de radiación proveniente del simulador solar a 1 sol de potencia a una densidad de potencia de 100 mW/cm^2 .

2.1.6 Preparación de los puntos cuánticos de CdSe y CdSeTe

Los puntos cuánticos de CdSe y CdSeTe son soluciones coloidales disueltas en tolueno que fueron sintetizadas por el método de inyección caliente. Estos QDs sirven para sensibilizar las celdas solares de TiO_2 , que abarcando un espectro de la radiación solar mayor a los QDs de CdS, se pueden insertar en estas celdas teniendo el aumento en la eficiencia de fotogeneración

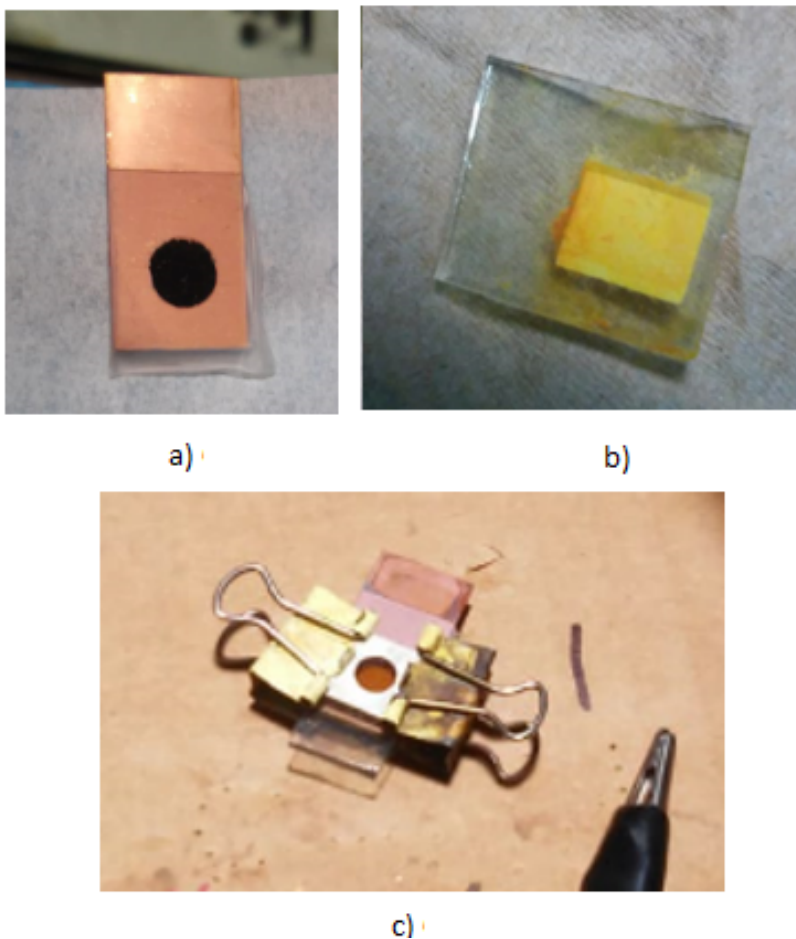


Figura 2.5 a) Contraelectrodo de Cu_2S . b) QDSSC de CdS hecha por el método de SILAR. c) QDSSC ensamblada con contraelectrodo de Cu_2S , electrolito de polisulfuros y celda solar sensibilizada por puntos cuánticos de CdS.

de la celda solar. A continuación se describe la metodología de la síntesis de los QDs de CdSe y CdSeTe.

2.1.6.1 Preparación de puntos cuánticos de CdSe

Se prepara el material, se procede a pesar los reactivos en la cámara de guantes, en el vial de 20 ml se pone con la jeringa 4.25 ml de trioctilfosfina (TOP, 90 %) y se pesa en un papel encerado 0.026 g de Selenio (Se). Después se pone en el vial junto con el TOP y se pone en agitación en un agitador de laboratorio magnético a 500 rpm. Se procede a pesar en el matraz de tres bocas el 0.050 g de óxido de cadmio (99%), luego 0.300 g de ácido

tetradecilfosfónico (TDPA, 97 %) en papel encerado y se deposita en el matraz, por último 4 g de óxido de trioctilfosfina (TOPO, 90 %).

Se pesa el TOP-Se y se deja en agitación, luego se sacan sellados el vial y el matraz de la cámara de guantes. Se monta el matraz de 3 bocas en el soporte universal y en el soporte de aluminio en una placa de calentamiento. Se eleva la temperatura a 110 °C y se pone en con la bomba de vacío por media hora. Después se le pone atmósfera de nitrógeno y se eleva la temperatura hasta 320°C en agitación. Después se prepara dos jeringas de vidrio, una con el Se-TOP y la otra con 2 ml de tolueno. Se pone a enfriar el matraz de 3 bocas hasta que llegue a 270°C. En ese momento se inyecta el Se-TOP al frasco, estando en agitación, la temperatura baja aproximadamente a los 230°C y se para la reacción agregándole 1 ml de tolueno; después cuando llegue a 180 °C se le añade 1 ml de tolueno para finalizar la reacción.

Se hace un proceso de lavado en tubos de agitación a 5000 rpm, se ponen los puntos cuánticos un vial con 3 ml de tolueno, después se pone en 4 tubos de ensayo y se les pone 1:1 con metanol para el primer lavado a 5000 rpm por 15 minutos. El segundo lavado va en cada tubo de ensayo con 3 ml de acetona y 1 ml de tolueno, cuando se acaba el segundo lavado se disuelven en 20 ml de tolueno en un vial de 20 ml teniendo una solución coloidal de QDs de CdSe.

2.1.6.2 Preparación de puntos cuánticos de CdSeTe

Se prepara el material. Se procede a pesar en la cámara de guantes 0.050 g de CdO, luego 0.300 g de TDPA y se deposita en el matraz de tres bocas, por último 4g de TOPO; en un vial de 20 ml se pone con la jeringa 4.25 ml de TOP y se pesa en un papel encerado 0.026 g de Se y 0.040 g de Telurio (Te). Se monta el matraz de 3 bocas en el soporte universal. Se eleva la temperatura en el plato de calentamiento a 110°C y se pone con la bomba de vacío por media hora. Después se le pone atmósfera de nitrógeno y se eleva la temperatura hasta 350°C en agitación, pero ya llegando a los 300°C se empieza a poner transparente la solución llegando a ser totalmente transparente en 320°C. Después se prepara dos jeringas de vidrio, una con el SeTe-TOP y la otra con 3 ml de tolueno, se pone a enfriar el matraz de 3 bocas hasta que llegue a 300°C, en ese momento se inyecta el SeTe-TOP al frasco, estando en agitación. La

temperatura baja aproximadamente a los 250°C. Se empieza a calentar otra vez y se empieza a poner de color amarillento y luego rojo. Llegando a una temperatura de 300°C y tornándose la solución café oscuro, se retira el matraz de la placa caliente y se le inserta los 3 ml de tolueno para frenar la reacción.

Se procede hacer los lavados en tubos de agitación a 5000 rpm. Se ponen los puntos cuánticos un vial con 3 ml de tolueno. Después se pone en 4 tubos de ensayo y se les pone 1:1 con metanol para el primer lavado a 5000 rpm por 15 minutos, el segundo lavado va en cada tubo de ensayo con 3 ml de acetona y 1ml de tolueno. cuando se acaba el segundo lavado se disuelven los QDs de CdSeTe en 20 ml de tolueno en un vial de 20 ml.

2.2 Caracterización

En esta sección se menciona los equipos que se utilizaron para caracterizar las celdas solares para la obtención de las curvas IV y de absorbancia.

2.2.1 Curva IV

La curva I-V (corriente contra voltaje) característica de una celda solar, se representa por la medición de los parámetros de corriente de corto circuito (I_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Estos parámetros se obtienen experimentalmente cuando una celda solar es sometido a determinadas condiciones de irradiación en un simulador solar o bajo condiciones controladas. El estándar de medición para celdas solares es establecido para una masa de aire de 1.5, una densidad de potencia de 1000 W/m² a una temperatura de 25°C [73]. Las cuatro características principales a conocer mediante estas pruebas de un panel solar es la corriente de corto circuito (I_{sc}), El voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de la celda solar (η).

La corriente de corto circuito ocurre cuando el voltaje es cero y representa el valor máximo de corriente en el cuadrante de potencia (I-V). Es preciso aclarar que para una celda ideal, esta corriente de corto circuito es la corriente total producida en la celda solar mediante irradiación solar; es decir, cuando la celda recibe la mayor excitación de fotones en su estructura interna.

El voltaje de circuito abierto (V_{oc}): es la máxima diferencia de potencial que puede alcanzar la celda solar de prueba cuando la corriente es cero, es decir, sin carga conectada en la salida. El V_{oc} es el voltaje máximo alcanzado en el cuadrante de potencia (I-V). está determinado por la diferencia de energía máxima que puede existir entre los electrones y los huecos cuando se extrae de la celda solar. En QDSSCs, el V_{oc} está determinado por la alineación de los niveles de energía de los diferentes materiales en las celdas [73]. Si la alineación de niveles de energía y el espacio de banda se modifican, entonces V_{oc} cambia, lo que a su vez afecta a los otros parámetros en la celda [74].

Hay dos condiciones para evaluar una celda solar, una de ellas es la corriente que fluye en la celda cuando se conectan los cables I_{sc} y el otro es el voltaje que tiene cuando se despegan las terminales de la celda V_{oc} . Para evaluar la corriente real de la celda solar hay que considerar que en condiciones de no iluminación, el panel se comporta como un diodo con signo negativo, esto es:

$$I_d = I_o(e^{\frac{qV}{kT}} - 1)$$

Donde I_d es la corriente del diodo y es la que se resta a la corriente de corto circuito, V es el voltaje a través de las terminales, I_o es la corriente de saturación, q es la carga elemental del electrón ($1.602 \times 10^{-19} C$), K es la constante de Boltzmann ($1.381 \times 10^{-23} J/K$) y T es la temperatura en grados Kelvin.

En condiciones de iluminación la corriente en el celda solar se puede describir en la siguiente ecuación:

$$I = I_{sc} - I_d$$

Se puede observar que la corriente total restada a la corriente del diodo cuando esta vale cero es igual a la corriente de corto circuito. Esto es en condiciones ideales cuando el voltaje es cero y la corriente total sería igual a la corriente de corto circuito, pero al haber voltaje quiere decir que la corriente máxima en condiciones de iluminación teniendo carga siempre será menor a la corriente de corto circuito, agregando la ecuación del diodo:

$$I = I_{sc} - I_o(e^{\frac{qV}{kT}} - 1)$$

Cuando los cables de la celda solar se dejan abiertos, $I = 0$ y podemos resolver para el voltaje de circuito abierto V_{oc} :

$$V_{oc} = \left(\frac{KT}{q}\right) \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right)$$

Esta ecuación muestra que el V_{oc} se incrementa logarítmicamente con la intensidad de iluminación, lo que afecta de manera importante la eficiencia de la celda solar. También es importante recalcar que la temperatura afecta la corriente y el voltaje de una celda solar. El efecto combinado es que la potencia disminuye con la temperatura, esto es que altas temperaturas afectan el funcionamiento de una celda solar.

El Factor de llenado (FF , por sus siglas en inglés) es la tasa entre los electrones fotogenerados en la banda de conducción y los electrones inyectados en el TiO_2 . Para calcular el factor de llenado se necesita hacer una división entre los dos rectángulos de densidad de potencia sacados de la curva IV como se muestra en la figura 2.6. El primer rectángulo se forma con los datos de $V_{oc} \times I_{sc}$, y el otro rectángulo con la densidad de potencia cuando alcanza su máximo real de trabajo V_m , y su máximo de corriente de trabajo, I_m . La densidad máxima de potencia $I_m \times V_m$ viene dada por el área del rectángulo interno. El rectángulo externo tiene el área $I_{sc} \times V_{oc}$. Si el factor de llenado fuera igual a 1, la curva de corriente-voltaje actual seguiría el rectángulo externo.

El factor de llenado se puede describir en la siguiente ecuación:

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$$

La eficiencia de una celda se saca a partir de la medición de los parámetros de la curva I-V como I_{sc} , V_{oc} , I_m , V_m y FF , y se puede describir con las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}}$$

Donde η es la eficiencia de la celda solar, P_{in} es la potencia incidente en la celda solar, en este caso es 1000 W/m^2 . También se puede deducir de los primeros datos que arroja la celda de la curva I-V, como lo describe la siguiente ecuación:

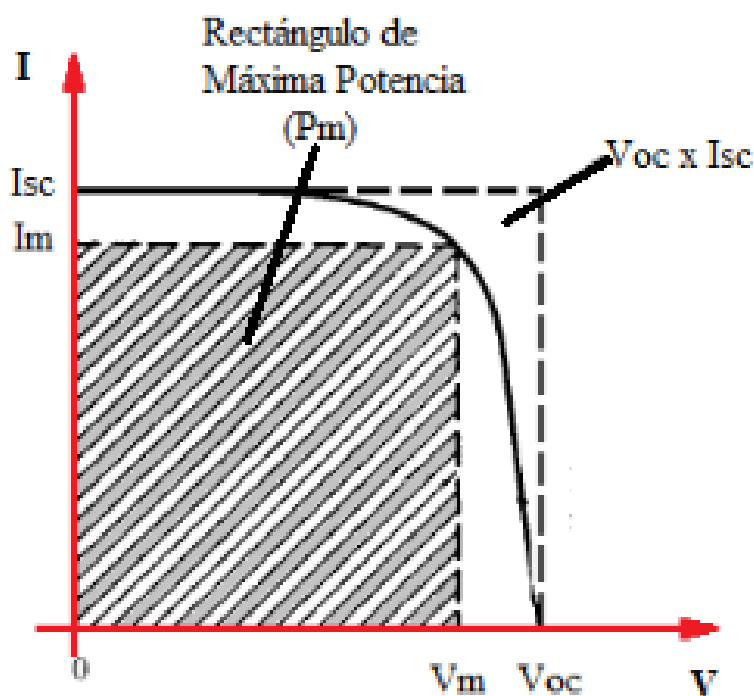


Figura 2.6 Curva intensidad contra voltaje que muestra el rectángulo de máxima potencia (real) y el rectángulo de la potencia ($V_{oc} \times I_{sc}$) donde el factor de llenado sería de 1.

$$\eta = \frac{I_{sc} V_m F F}{P_{in}}$$

La eficiencia de una celda solar también está definida como el cociente de la potencia máxima obtenida por la celda solar entre la potencia incidente. Dicho de otra forma, la eficiencia muestra la relación de los fotones que entran a la celda solar y cuantos salen en forma de electrones; la eficiencia se puede ver afectada por el mal transporte en la celda solar al momento de generar los electrones, así como pérdidas por recombinación y que no todos los electrones fluyen hacia el óxido de titanio, hay pérdidas por el camino.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es posible obtener información detallada sobre la morfología y la composición de los diferentes QDSSC en estudio mediante técnicas microscópicas. La microscopía electrónica de

barrido se usa para obtener imágenes superficiales de la muestra. En esta técnica, los electrones interactúan con los átomos en la superficie, produciendo diferentes señales, incluyendo electrones retrodispersados, electrones secundarios y otros tipos de señales. Los electrones secundarios se producen por la interacción entre el haz de electrones y los electrones cerca de la superficie de las muestras. Estos electrones no tienen información sobre átomos específicos y no contienen información sobre el elemento o material específico. Estos presentan información actual sobre la topografía de la superficie. Los electrones retrodispersados, los electrones del haz se reflejan de la muestra por dispersión y son más energéticos que los electrones secundarios. A partir de estos electrones, se puede obtener un análisis de la composición de la muestra, por este motivo se llama análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Estas imágenes contienen información sobre la morfología, tamaño, forma y composición [74].

2.2.3 Absorción UV-VIS

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) se utiliza para caracterizar la capacidad de absorción de luz de los QDs en solución coloidal después de sintetizar y lavar. Es posible obtener información sobre el tamaño de la brecha prohibida de los QDs del espectro UV-Vis. Los espectros de absorción de UV-Vis de QDs de CdSe y CdSeTe se midieron por transmitancia. Esta técnica es la fracción de luz incidente a una longitud de onda especificada que pasa a través de una muestra [75]. Esta medida se obtiene en el rango de 360 nm a 800 nm usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR serie Cary de Agilent Technologies (Cary 5000). Para el caso de películas de QDs, se obtendrán los espectros UV-vis de absorción los cuales se medirán por reflectancia difusa en el rango de 300 a 900 nm con espectrofotómetro y una integración de esfera.

2.2.4 Fluorómetro

Los fenómenos de fotoluminiscencia implican la absorción de energía en cualquier material semiconductor, en consecuencia se obtiene la emisión de luz. Por ejemplo, los QDs emiten luz cuando se irradian con luz UV. La fluorescencia es una forma de luminiscencia. Un electrón

en la sustancia absorbe un fotón, seguido de la excitación desde el estado fundamental al estado excitado y luego la relajación a uno de los diversos niveles de vibración del estado base, lo que resulta en la emisión de un fotón. La medida es mediante un fluorímetro. El fluorímetro es un dispositivo utilizado para medir la intensidad de la luz y la distribución de la longitud de onda del espectro de emisión después de la excitación por un determinado espectro de luz [76].

Capítulo 3

Optimización de la celda solar de sulfuro de cadmio

3.1 Optimización de SILAR de puntos cuánticos de CdS

Para optimizar la QDSSC, primero se hace la optimización del SILAR de CdS, que es un método de insertar puntos cuánticos en la capa mesoporosa de TiO_2 con lavados de alcoholes y soluciones acuosas con precursores como el acetato de cadmio y sulfuro de sodio, se va a optimizar la concentración de los alcoholes de las dos soluciones más comúnmente usadas en la inserción de puntos cuánticos de CdS por este método. Después se empezará a hacer ciclos de inmersión de cada concentración de SILAR teniendo el número de ciclos óptimo en el que la celda solar ya no presente una variación significativa en su eficiencia. Posteriormente teniendo el SILAR, se probarán los electrolitos más usados en este tipo de celdas solares para posteriormente optimizar el lijado del contraelectrodo. La figura 1.2 del capítulo 1 se observa la celda solar y su configuración que comprenden un fotogenerador, en este caso la celda solar con la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}$.

Las concentraciones molares de SILAR de CdS ya están muy definidas que son las mejores concentraciones que favorece la eficiencia en las celdas solares. La experimentación consistirá en variar la concentración en los solventes en el SILAR, presentando una comparación de los dos mejores resultados que presentaron las mejores eficiencias y en la variación de dos electrolitos que son usados principalmente en estas celdas.

3.1.1 SILAR 1 de CdS

Se pondrán las soluciones en cuatro vasos de precipitados de 50 ml de capacidad. Se utilizan fotoelectrodos con TiO_2 , ocho fotoelectrodos fabricados con serigrafía depositados sobre FTO como se describió anteriormente. Se depositaron cuatro capas de TiO_2 transparente equivalente a $9 \mu\text{m}$ de espesor, después una capa opaca equivalente a $2.5 \mu\text{m}$ de espesor, el depósito de los QDs de CdS se hizo con el método de SILAR, como se ilustra en la figura 2.3 del capítulo 2 donde por inmersión de 1 minuto en cada solución por siete ciclos se sensibilizaron con QDs a las celdas solares.

Solución 1.- 0.05 M de acetato de cadmio disuelto en 25 ml de etanol absoluto calentándose a 100°C hasta quedar disuelto.

Lavado1.- 25 ml de metanol

Solución 2.- 0.05 M de sulfato de sodio en 25 ml, tendrá relación de 1:1 de metanol/agua, se agitaran hasta quedar disuelto a temperatura ambiente.

Lavado 2.- 1:1 de metanol/agua desionizada.

3.1.2 SILAR 2 de CdS

Se pondrán en cuatro vasos de precipitados de 50 ml de capacidad.

Solución 1.- 0.05 M de acetato de cadmio disuelto en 25 ml de etanol absoluto calentándose a 100°C hasta quedar disuelto.

Lavado1 .- 25 ml de metanol.

Solución 2.- 0.05 M de sulfato de sodio en 25 ml, será en 24 ml de metanol y 1ml de agua desionizada.

Lavado 2.- 25 ml de metanol.

3.1.3 SILAR 3 para obtener la celda de $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}$

Se pondrán en cuatro vasos de precipitados de 50 ml de capacidad.

Solución 1.- 0.1 M de acetato de zinc disuelto en 25 ml de agua desionizada.

Lavado1 .- 25 ml de agua desionizada.

Solución 2.- 0.1 M de sulfato de sodio en 25 ml de agua desionizada.

Lavado 2.- 25 ml de agua desionizada.

Procedimiento:

Se tuvo la misma concentración de 0.05 M, pero se disolvió en diferentes solventes, teniendo más concentración de metanol en la solución 2 y lavado 2 en el SILAR 2, y en el SILAR 1 usando en relación de volumen 1:1 metanol/agua desionizada. Se puede concluir que el metanol es un solvente agresivo con las celdas solares y teniendolo en mayor concentración daña la capa mesoporosa y opaca lo que ocasiona que disminuya la fotogeneración de la celda solar.

3.1.4 Fabricación del electrolito

El electrolito que se usa principalmente en las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos se hace de polisulfuros. En la siguiente experimentación se hará un cambio en el solvente del electrolito para observar si el metanol le ayuda al transporte, y además eliminando el hidróxido de sodio para ver como influye en la eficiencia de la celda solar.

Electrolito 1.

- Atmósfera de nitrógeno
- 1 M de sulfuro de sodio (Na_2S)
- 1 M de azufre (S)
- Diluidas en 5 ml de metanol/agua desionizada relación 3:7

Electrolito 2.

- Atmósfera de nitrógeno
- 1 M de sulfuro de sodio (Na_2S)
- 1 M de azufre (S)
- 0.1 M de hidróxido de sodio (NaOH).
- Diluidas en 5 ml de agua desionizada

3.2 Curvas I-V

3.2.1 Celdas de referencia de SILAR 1 y SILAR 2

Para las curvas I-V se usará el término de J-V, donde J es la densidad de corriente expresada en mA/cm^2 , con un área de trabajo de 0.196 cm^2 . Se midieron lotes de celdas solares de referencia con el método de SILAR 1 y el método de SILAR 2 de CdS, y después se hizo la pasivación de la celda solar con el SILAR 3 de ZnS que es el último paso en la configuración de la sensibilización de la celda solar, en el cuál el sulfuro de zinc tiene la función evitar la recombinación de par electrón-hueco.

Se observa en las curvas J-V que se muestran en la figura 3.1 que la configuración que dio mejores resultados en las celdas fue la configuración SILAR 1.

Se puede observar que hubo una variación significativa en la densidad de corriente de corto circuito, teniendo una densidad de corriente máxima de corto circuito en el SILAR 1 de $11.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, y en el SILAR 2 una corriente de corto circuito máxima de $8.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$. El voltaje se comporta de manera similar, es afectado más por la diferencia de brechas prohibidas. La diferencia más notoria es en la fotogeneración, teniendo como mejor resultado el SILAR 1.

En la figura 3.2 se muestra la gráfica de potencia contra voltaje, donde la cresta de la curva su punto más alto indica la máxima potencia alcanzada por la celda solar. Con esto se puede calcular una máxima eficiencia en el SILAR 1 de 2.8%. La mejor celda solar hecha por el SILAR 2 tuvo una eficiencia máxima de 2.0 %. Los valores obtenidos con los dos métodos SILAR se muestran en la tabla 3.1.

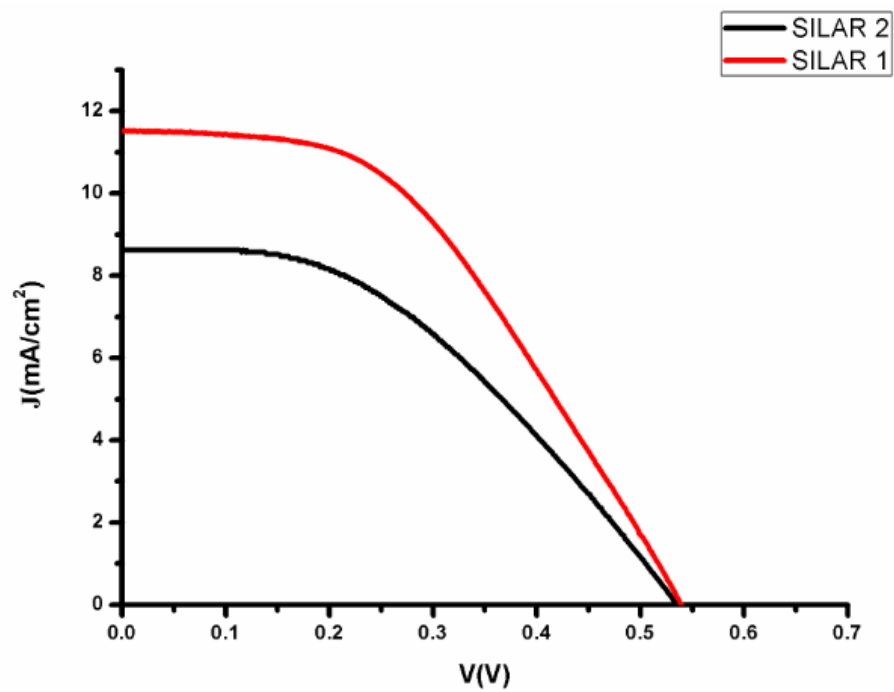


Figura 3.1 Gráfica de Curva J-V de SILAR 1 y SILAR 2

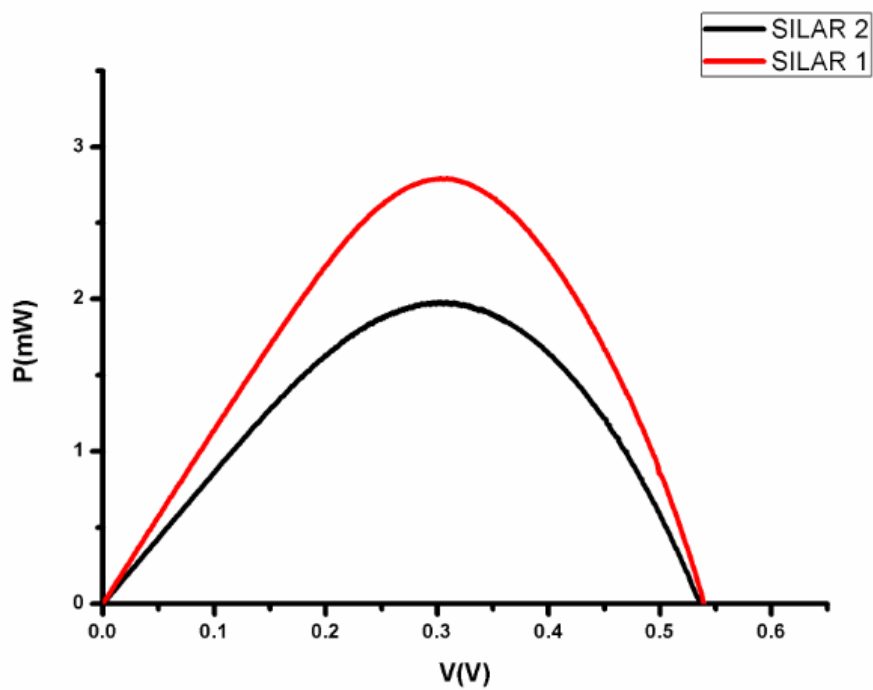


Figura 3.2 Gráfica potencia contra voltaje de SILAR 1 y 2 que muestra en su punto más alto de la curva la eficiencia máxima.

Tabla 3.1 Tabla de valores Jsc, Voc, FF y Eficiencia de SILAR 1 y 2

Descripción	Jsc (mA/cm²)	Voc (Volts)	FF (%)	Eficiencia (%)
SILAR 1	11.5	0.539	44.9	2.8
SILAR 2	8.6	0.536	42.7	2.0

Estos resultados representan el análisis de las curvas J-V y P-V, donde se puede observar que el SILAR que dio mejores resultados en las celdas solares en la fotogeneración es el SILAR 1. Sin embargo, ambas configuraciones tienen características similares en el Voc y factor de llenado. Además influye el contraelectrod. En estos experimentos se usó el mismo contraelectrodo. Así que solo afectó la parte de la fotogeneración.

3.2.2 Celdas de referencia con el SILAR 1 variando el electrolito 1 y 2

Se hizo un lote de celdas solares con la configuración SILAR 1, se analizaron 2 muestras iguales variando la concentración del electrolito utilizado. Recordar que para este tipo de celdas solares se utilizan polisulfuros. En la figura 3.3 se muestra la curva JV de las dos celdas solares hechas con en SILAR 1 utilizando diferentes concentraciones del electrolito. Los resultados se resumen en la tabla 3.2.

En la figura 3.4 se puede observar que la cresta de la curva P-V la máxima potencia de la celda 1 es con el electrolito 2. Se calculó una eficiencia de 2.6 % con el electrolito 2, con el electrolito 1 una eficiencia del 2.5%. Esto representa una variación significativa en la eficiencia. En la celda 2 y el electrolito 2 la eficiencia fue más alta con 2.8%.

En las mediciones que se hicieron en la celda solar TiO₂/CdS/ZnS hecha con el SILAR 1 con el electrolito 1, se observó aumento gradual en la densidad de corriente, y aumento un poco el Voltaje de circuito abierto Voc. El factor de llenado disminuyó por lo tanto la eficiencia. En la mediciones para la misma celda con el electrolito 2 se vio un aumento significativo en la densidad de corriente, de 11.88 a 12.62 mA/cm², casi 1 mA/cm² de diferencia que es muy significativa en estas celdas solares. En las siguientes mediciones siguió subiendo gradualmente la densidad de corriente, siendo la medición 12 la más alta con 12.7 mA/cm², pero

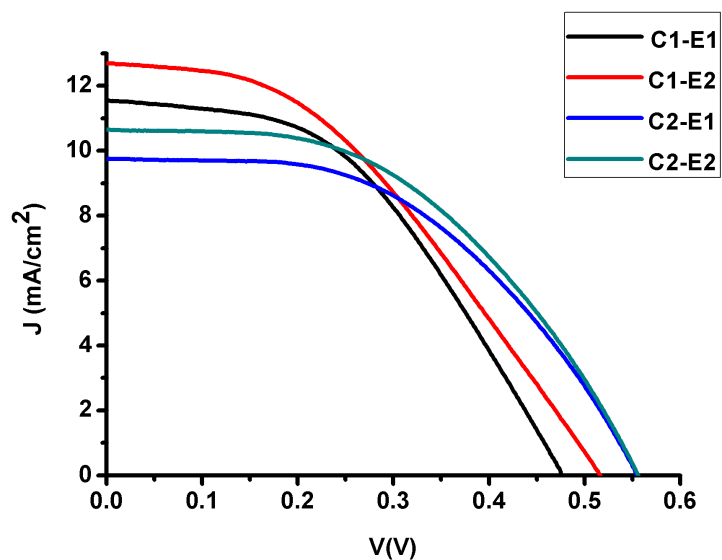


Figura 3.3 Curvas JV de las celdas solares hechas por SILAR 1 hechas con el electrolito 1 y 2(C1-Celda 1, C2-Celda 2,E1-Electrolito 1, E2-Electrolito 2)

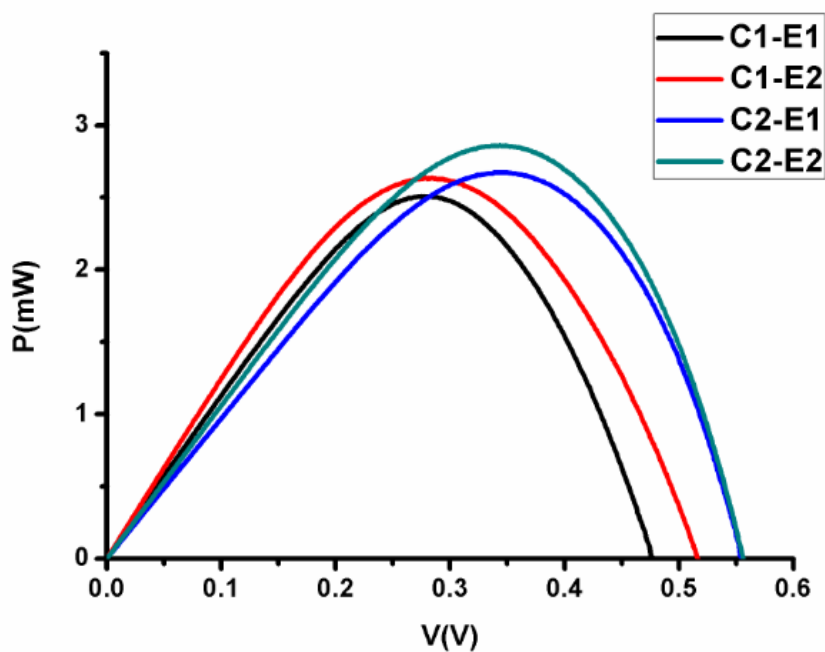


Figura 3.4 Curvas P-V de las celdas solares hechas por SILAR 1 hechas con el electrolito 1 y 2]Curvas JV de las celdas solares hechas por SILAR 1 hechas con el electrolito 1 y 2(C1-Celda 1, C2-Celda 2,E1-Electrolito 1, E2-Electrolito 2)

Tabla 3.2 Datos de J_{sc} , V_{oc} , FF y Eficiencia de la celda solar (η) de referencia $TiO_2/CdS/ZnS$ hechas con el SILAR 1 arrojados en el Simulador Solar del CIO

Descripción	Jsc (mA/cm²)	Voc (Volts)	FF (%)	Eficiencia (%)
Celda 1 Electrolito 1	11.5	0.477	45.5	2.5
Celda 1 Electrolito 2	12.7	0.516	40.1	2.6
Celda 2 Electrolito 1	9.7	0.555	49.3	2.6
Celda 2 Electrolito 2	10.6	0.555	48.3	2.8

disminuyó el factor de llenado, de una medición con el electrolito 1 de 45.30% a mediciones con el electrolito 2 de 41.48%.

En la celda 2 hecha con el SILAR 1 se ve observa lo mismo que la celda 1, con el electrolito 1. La densidad de corriente de corto circuito es baja (9.7 mA/cm²), pero por la eficiencia mas baja de esta celda el factor de llenado era mayor que el de la celda 1, teniendo un factor de llenado de 49.78%. Este valor se compara con el 50%, que es el esperado obtener en las celdas de referencia. Sin embargo la eficiencia esta muy por debajo de la esperada, por tener baja corriente, aunque el Voc es más alto. La baja corriente influye en la eficiencia final, siendo la celda 2 de menor eficiencia que la 1, cuando a la celda 2 se le pone el electrolito 2, se ve un aumento en la densidad de corriente Jsc, de 9.7 a 10.6 mA/cm². Un aumento casi igual al que se obtuvo en la celda 1 cuando se le cambió al mismo electrolito. Además subió el Voc un poco en el electrolito 2, pero cayó un poco el factor de llenado casi por 1 %.

Se observó que la eficiencia subio en ambas celdas cuando se usó el electrolito. Esto puede ser debido a no tener metanol que degrade el electrolito y el tener , en este caso hidróxido de sodio lo cuál ayuda al transporte de electrones teniendo un aumento en la corriente de corto circuito en casi promedio de casi 1 mA/cm² y un pequeño aumento en el Voc. Sin embargo, se observó que disminuye el factor de llenado. Esto no influye demasiado, permitiendo a la celda solar subir la eficiencia con el electrolito 2 en ambas celdas solares.

Capítulo 4

Optimización del contraelectrodo de Cu_2S

Teniendo optimizados el SILAR y el electrolito, se procede a hacer variaciones en el contraelectrodo en los métodos de lijado para observar cual lijado mejora las características de la celda solar de referencia. Una de las partes que conforman a una celda solar sensibilizada por puntos cuánticos es el contraelectrodo, que puede ser hecho de diferentes materiales. Entre los más comúnmente usados están el platino, la plata, el oro y latón. La relación costo-beneficio de los contraelectrodos de latón es muy favorable. Además no se requiere de ningún equipo costoso de laboratorio especializado para prepararlos. El latón es fácil de conseguir en el mercado. Además sus propiedades de conducción eléctrica no están muy alejadas de los otros materiales usados como contraelectrodo, por lo tanto se opta por usar este material.

El latón es una aleación de zinc y cobre, dependiendo del grado del latón es la concentración porcentual de cada material. La parte fundamental por la que este material es práctico en las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos es porque se le hace un ataque químico con ácido clorhídrico, obteniendo una capa superficial en el latón de una película delgada del orden de micrometros de espesor de cobre. Es muy importante que sólo sea una película delgada de cobre porque cuando se agrega una gota de electrolito hecho a base de polisulfuros para hacer el contacto metálico para formar el Cu_2S , la reacción sigue en todo el cobre, y se frena cuando llega a la parte de latón, teniendo un contacto delgado que sirve de transporte de electrones libres cuando la celda solar está fotogenerando.

Para la optimización del contraelectrodo, se usó una placa de latón de 26 x 13 x 1.6 mm. Se prepararon 12 contraelectrodos que se encapsularon en resina cristal para posteriormente

aplicar diferentes acabados superficiales logrados a partir de lijas de agua de diferentes tamaños de grano además se dieron diferentes tiempos de ataque químico en el ácido clorhídrico.

4.1 Curvas J-V de contraelectrodos en celdas de CdS

Para la caracterización de los contraelectrodos se hacen celdas de CdS hechas por el SILAR 1 descrito en el capítulo 3 para tener celdas de referencia y que la variable sea el contraelectrodo. Se hace la configuración completa $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}$ como referencia, un electrolito de polisulfuros como se describió en el capítulo 3 se usó el electrolito 2 variando el contraelectrodo con las 12 muestras hechas con diferentes lijados y diferentes tiempos de ataque químico en ácido clorhídrico.

En la figura 4.1 se puede observar la curva J-V que expresa la densidad de corriente en mA/cm^2 contra el voltaje en V de las muestras de contraelectrodos. Estos contraelectrodos tienen acabados superficiales de lija 220, 600 y acabado espejo con alúmina, atacados con ácido clorhídrico por un tiempo de 45 minutos.

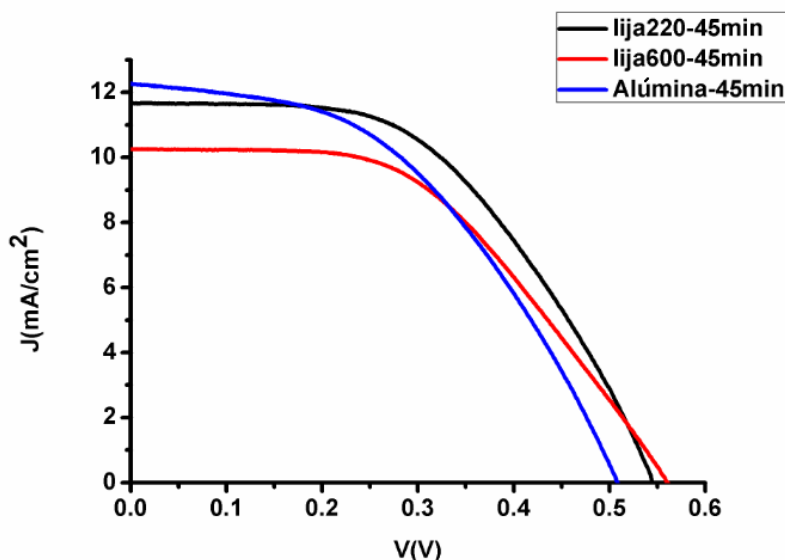


Figura 4.1 Curvas de J-V de pruebas de contraelectrodos lijados a 220, 600 y alúmina atacados durante 45 minutos.

Se puede observar que la mejor muestra con el lijado del número 220 tiene una alta corriente de fotogeneración obtenida de la celda y se ve un buen factor de llenado en la curva llegando

hasta aproximadamente un voltaje de 0.55 V. Mientras que la muestra con la lija del número 600 se observa que la celda solar no tiene mucha fotogeneración. Por una parte influye el contraelectrodo que no tiene un buen transporte de carga aunque es la que alcanza mayor voltaje. Por otra, muestra una menor fotogeneración y un factor de llenado más bajo. La muestra lijada con alúmina tiene la mayor fotogeneración pero la curva J-V decae rápidamente y alcanza un voltaje menor que las otras curvas.

En la figura 4.2 se observan las curvas potencia contra voltaje, donde la cresta nos da información para estimar la eficiencia alcanzada por la celda solar con su respectivo contraelectrodo. Se obtuvo la máxima eficiencia con el contraelectrodo lijado con lija número 220 de 3.2%. El contraelectrodo que se llevó hasta el lijado 600, alcanzó una eficiencia de 2.8% y el contraelectrodo que se llevo a acabado espejo con alúmina de $1\mu\text{m}$ tuvo una eficiencia máxima de 2.9%.

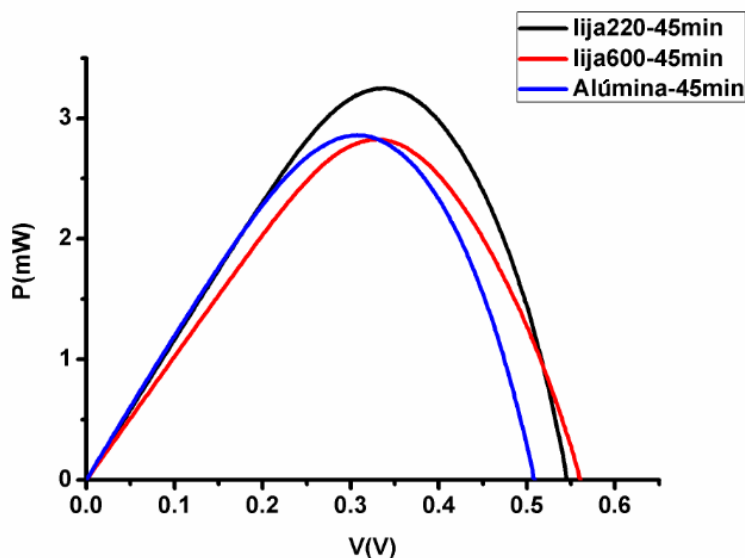


Figura 4.2 Curvas de potencia contra voltaje de pruebas de contraelectrodos lijados a 220, 600 y alúmina atacados durante 45 minutos.

Posteriormente se prepararon y probaron los contraelectrodos lijados con lijas del número 220, 600, y acabado espejo con alúmina de tamaño $1\mu\text{m}$. Estos contraelectrodos fueron atacados con ácido clorhídrico durante 60 minutos.

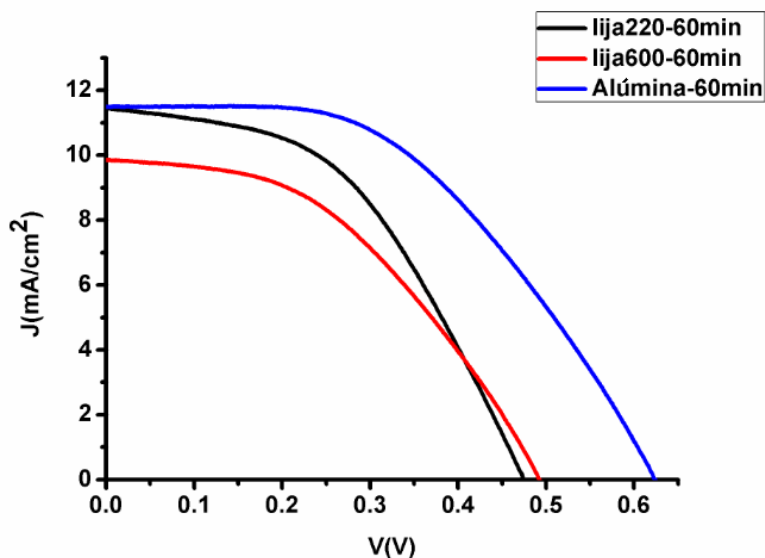


Figura 4.3 Curvas de J-V de pruebas de contraelectrodos lijados a 220, 600 y alúmina atacados durante 60 minutos.

En la figura 4.3 se muestran las curvas J-V de las mejores muestras de contraelectrodos a 60 minutos de ataque en ácido clorhídrico. El contraelectrodo lijado con número 220 mostró una densidad de corriente máxima de 11.4 mA/cm^2 , la fotogeneración es casi idéntica que el valor de J_{sc} de la muestra con acabado espejo con alúmina, la cuál tiene 11.5 mA/cm^2 . Sin embargo, puede observarse que el factor de llenado de la curva decae rápidamente conforme se acerca al voltaje de circuito abierto, y además decae el factor de llenado de la curva del contraelectrodo de lija 220. El voltaje es mucho menor que el de acabado alúmina. El contraelectrodo lijado con 220 el V_{oc} es 0.47 V . El contraelectrodo con lijado con alúmina el V_{oc} es 0.62 V . El contraelectrodo lijado con 600 no tiene una buena fotogeneración y el voltaje es de 0.49 V , mayor que la lijada con 220, pero mucho menor que el contraelectrodo lijado con alúmina. Se observa que al aumentar el tiempo en el ácido mejora el V_{oc} de los contraelectrodos que tienen acabado superficial más fino.

En la figura 4.4 se puede observar las curvas potencia-voltaje y la máxima potencia que obtuvieron los contraelectrodos que estuvieron en el ataque químico de 60 minutos. La máxima eficiencia obtenida son el contraelectrodo lijado con 220 fue 2.5% , con el lijado a 600 se obtuvo 2.1% y con el acabado alúmina se obtuvo 3.5% .

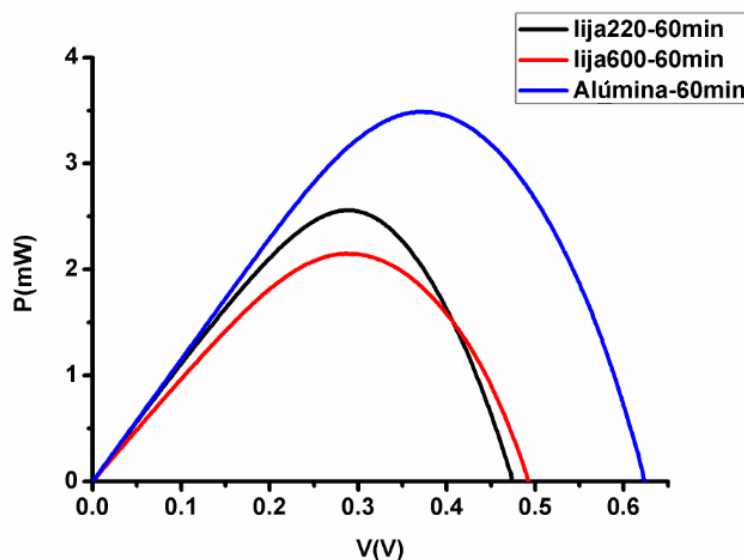


Figura 4.4 Curvas de potencia contra voltaje de pruebas de contraelectrodos lijados a 220, 600 y alúmina atacados durante 60 minutos.

Tabla 4.1 Datos de J_{sc} , V_{oc} , FF y Eficiencia de la celda solar (η) de referencia $TiO_2/CdS/ZnS$ hechas con el SILAR 1 y electrolito 2 para pruebas de lijados 220,600 y alúmina de contraelectrodos atacados en ácido clorhídrico a diferentes tiempos

Descripción	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (Volts)	FF (%)	Eficiencia (%)
Lijado 220/45 min	11.7	0.546	51.1	3.2
Lijado 600/45 min	10.2	0.561	49.14	2.8
Lijado alúmina/45 min	12.2	0.561	45.8	2.9
Lijado 220/60 min	11.4	0.475	47.1	2.6
Lijado 600/60 min	9.8	0.493	44.3	2.1
Lijado alúmina/60 min	11.5	0.624	48.7	3.5

En la tabla 4.1 se ve el resultado de todas las curvas J-V y potencia-voltaje obtenidas de las celdas solares de referencia con los diferentes contraelectrodos. La mejor muestra de las que fueron atacadas en ácido clorhídrico por 45 minutos fue la lijada con número 220, con máxima eficiencia de 3.2 %. De las muestras atacadas en ácido clorhídrico durante 60 minutos la mejor muestra es la que se lijo con alúmina, con una eficiencia máxima de 3.5%, siendo la

mejor muestra de todas. Se observó que de las muestras de 45 minutos solo la que se lijo con 220 alcanzó una capa uniforme superficial de Cu. Las lijadas en 600 y alúmina no se veían completamente uniformes, pero al durar más tiempo en el ácido, por 60 minutos, si alcanzaron mayor uniformidad en la capa logrando así la mayor eficiencia en la muestra lijada por alúmina. Esto permitió observar que el tiempo de ataque y el acabado superficial están relacionados. El acabado de la superficie influye en el tiempo que toma al ácido clorhídrico atacar el zinc de la capa superficial para formar la capa de cobre.

Capítulo 5

Síntesis y caracterización de puntos cuánticos coloidales de CdSe y CdSeTe

Los puntos cuánticos de CdSe y CdSeTe descritos en este capítulo se sintetizaron por el método de inyección caliente. Este método consiste en llevar las soluciones y precursores de CdSe y CdSeTe a temperaturas mayores a los 300°C en los que se sintetizan en una atmósfera de nitrógeno después de haberse sometido a un vacío. Los tratamientos térmicos llevados a cabo en este método en función del tiempo dan crecimiento a las partículas. Además hay un crecimiento de brecha prohibida variando la energía que necesita un electrón para cambiar de la banda de valencia a la banda de conducción. Así, los puntos cuánticos tienen absorción y emisión que va desde el rango visible hasta el infrarrojo abarcando más espectro de radiación solar. En este capítulo se describirán los métodos de síntesis de los puntos cuánticos de CdSe y CdSeTe. Además se describirá su caracterización en el fluorómetro y en el espectrofotómetro. Esto proporciona información de su pico de emisión en función de la longitud de onda y la absorbancia que tiene a lo largo del rango de 360 a 800 nm del espectro ultravioleta-visible-infrarrojo.

5.1 Puntos cuánticos de CdSe

En el subtema 2.1.6 de la sección experimental se describe la preparación de los QDs de CdSe y en la figura 5.1 se puede observar la reacción terminada por inyección caliente de la síntesis de puntos cuánticos de CdSe antes de ser lavados.



Figura 5.1 Preparación puntos cuánticos de CdSe en un matraz de 3 bocas hechos por el método de inyección caliente.

5.1.1 Emisión

Una de las primeras mediciones para caracterizar puntos cuánticos es saber en qué parte del espectro electromagnético emiten. Así que después de haber sido sintetizados y lavados los puntos cuánticos de CdSe se llevan al fluorómetro. Para este procedimiento se usa una celda de cuarzo para no interferir con la medición. Se ponen 4 ml de hexano y se disuelven los puntos cuánticos hasta obtener una coloración visible.

Se recomiendan bajas concentraciones para permitir que pase el haz de luz del monocromador del fluorómetro para hacer la medición. En la figura 5.2 se muestra la gráfica de emisión de dos soluciones sintetizadas de puntos cuánticos de CdSe. Una de ellas tiene su pico de emisión en 576 nm que corresponde en el espectro visible al color amarillo. La otra solución tiene su pico de emisión en 642 nm, que corresponde en el espectro visible al color rojo. Esta variación de las dos muestras de puntos cuánticos de CdSe se dio al momento del tratamiento térmico, las condiciones de concentración en los solventes y precursores fueron la misma y el manejo de las temperaturas de inyección caliente también fueron similares. Donde varía la síntesis es cuando se agrega el precursor Se-TOP al matraz de 3 bocas con los ligantes

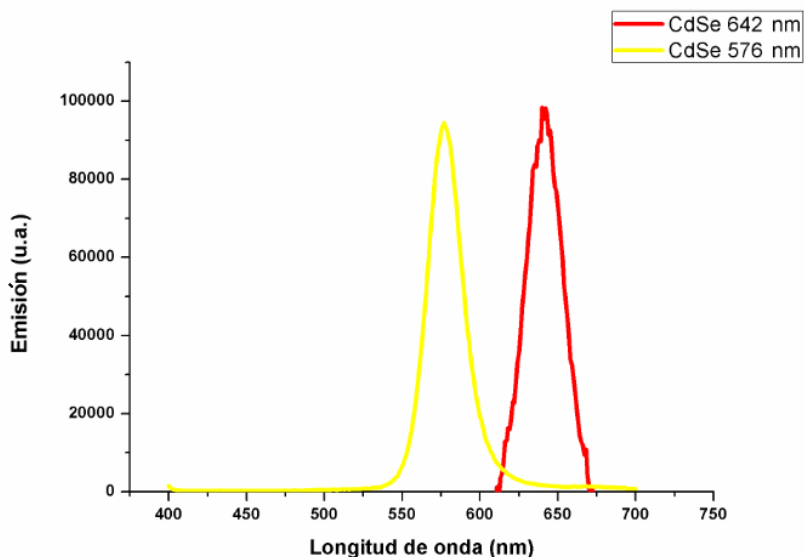


Figura 5.2 Gráfica de emisión de puntos cuánticos de CdSe.

TOPO-TDPA y precursor CdO. Cuando éste se dejó enfriar a 270°C decae la temperatura por la diferencia de temperaturas de Se-TOP y la solución dentro del matraz. En la síntesis de CdSe hubo diferentes temperaturas de calentamiento de la solución al finalizar la reacción. Esto propicio al buen crecimiento de los puntos cuánticos antes de parar la reacción y poder llegar a la emisión del amarillo al rojo sin cambiar concentraciones ni condiciones de síntesis.

5.1.2 Absorción

En la figura 5.3 se observa la gráfica de la absorción de los QDs de CdSe en sus respectivos picos de emisión. El CdSe de pico de emisión en 642 nm se observa que tiene una absorción de los 400 nm donde el pico esta a 650 nm, con una pendiente de curva muy baja y estable, no decae tan rápido y se observa que sigue absorbiendo a los 650 nm de longitud de onda. Por otro lado, el CdSe con pico de emisión en 576 nm se observa que tiene buena absorbancia hasta los 500 nm. Se ve estable y sube un pico en 565 nm y a partir de ahí decae rapidamente en forma drástica la absorbancia en 594 nm hasta llegar casi a cero. A partir de ese punto se ve constante la absorbancia muy cercana al cero pero sin llegar a cero hasta 650 nm. En este caso el que tiene mejor absorbancia se observa que es el CdSe que tiene su pico de emisión en 642 nm.

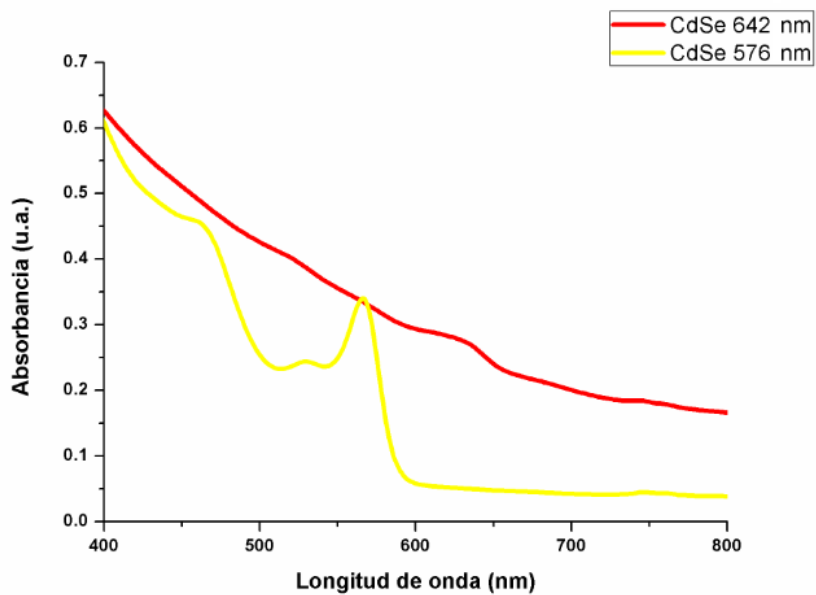


Figura 5.3 Gráfica de absorción de puntos cuánticos de CdSe.

5.2 Puntos cuánticos de CdSeTe

En la figura 5.4 se puede observar los QDs realizados por el método de inyección caliente de CdSeTe descritos en la sección 2.1.7 que emiten en rojo bajo la luz ultravioleta después de haber terminado sus lavados y disueltos en 20 ml de tolueno, esta es una prueba rápida antes de llevarla al fluorómetro para darse una idea en qué longitud de onda está su pico de emisión.

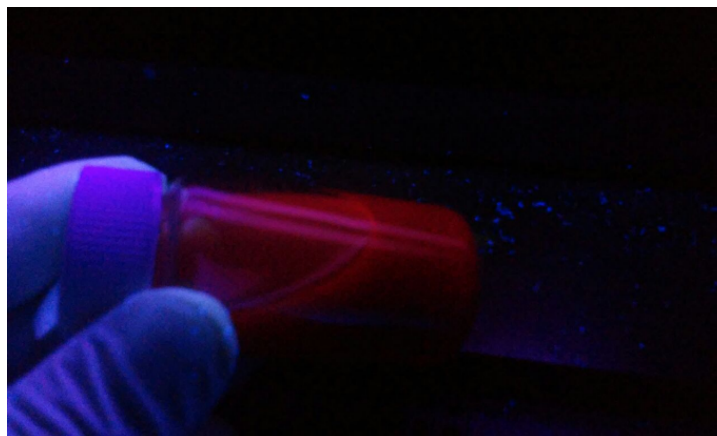


Figura 5.4 Puntos cuánticos de CdSeTe disueltos en 20 ml de tolueno que tienen su pico de emisión en 667 nm.

5.2.1 Emisión

En la figura 5.5 se observa la gráfica de emisión de 4 diferentes puntos cuánticos ternarios de CdSeTe que se hicieron por el método de inyección caliente descrito en el apartado de este capítulo.

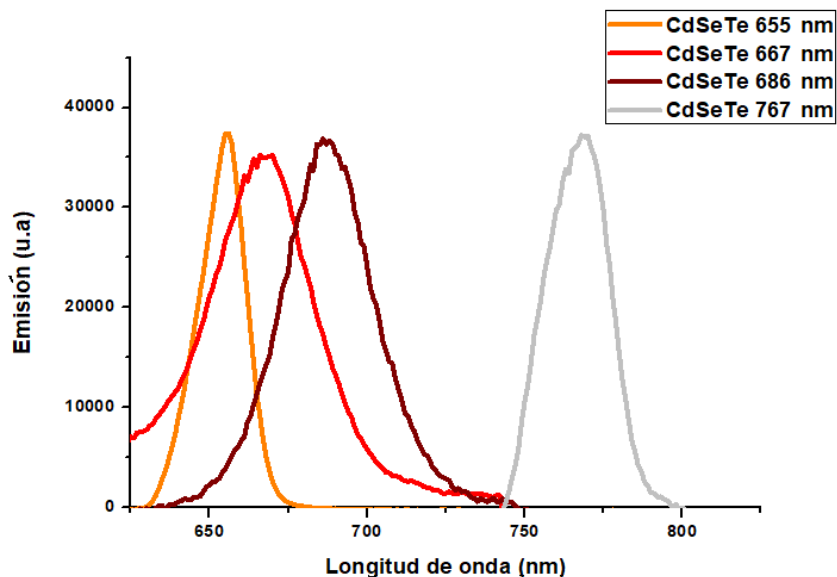


Figura 5.5 Gráfica de emisiones de diferentes puntos cuánticos de CdSeTe y su corrimiento hacia el infrarrojo.

La única diferencia que hizo posible el corrimiento hacia el infrarrojo fue la diferencia de temperatura que había que aplicar al subir la temperatura cuando el SeTe-TOP era inyectado al matraz de 3 bocas con las soluciones TOPO-TDPA-CdO. Las primeras tres mediciones de la gráfica 5.5 se obtuvieron con una placa caliente a diferentes temperaturas.

En la gráfica de emisión de CdSeTe se puede observar el corrimiento hacia el infrarrojo en 4 diferentes QDs ternarios de CdSeTe. Los primeros QDs de CdSeTe tienen su pico de emisión en 655 nm, que es donde se observa en el espectro visible el naranja. Los siguientes QDs ternarios tienen un pico de emisión en 667 nm, que es donde se observa el color rojo. Los QDs de CdSeTe terceros tienen un pico de emisión en 686 nm, que es donde se observa un rojo oscuro ya cerca del límite del infrarrojo. Finalmente, Los últimos QDs de CdSeTe tienen un pico de emisión en 767 nm, que es ya la zona del infrarrojo. Se obtuvo un corrimiento tan grande gracias al diferencial de temperatura alcanzado por el plato de calentamiento.

5.2.2 Absorción

En la figura 5.6 se observa la gráfica de absorción de los cuatro QDs de CdSeTe sintetizados por inyección caliente. Esta gráfica muestra la absorbancia que viene de los 400 nm a los 800 nm. Los QDs de CdSeTe con pico de emisión en 655 nm son los que tienen la menor absorbancia, desde los 400 nm baja la curva con un pequeño pico en 562 nm y decae rápidamente hasta llegar a los 600 nm siguiendo hasta los 800 nm constante con la absorbancia cercana al cero.

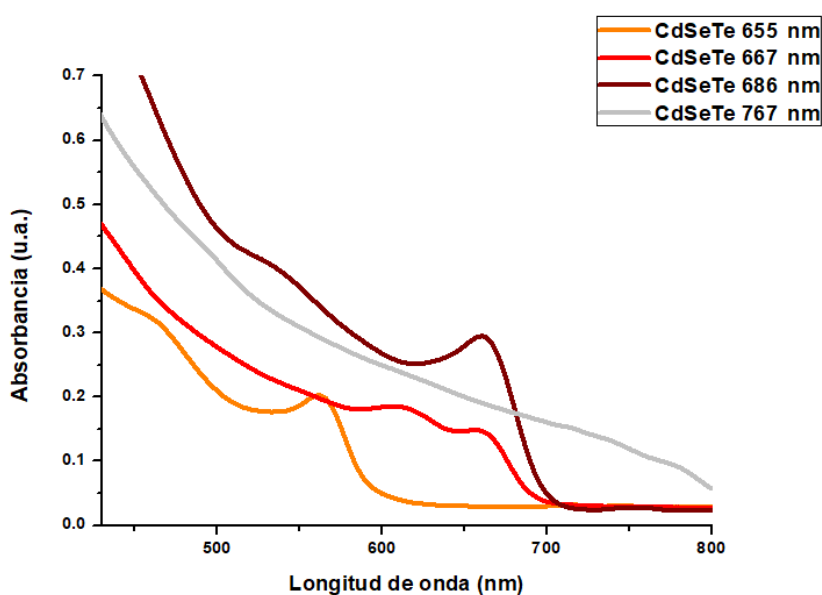


Figura 5.6 Gráfica de absorción de diferentes puntos cuánticos de CdSeTe

La curva de absorbancia del CdSeTe con pico de emisión en 667 nm se observa que desde los 400 nm cae gradualmente la curva hasta los 700 nm, teniendo dos pequeños picos en 611 nm y 660 nm.

La curva de absorbancia del CdSeTe con pico de emisión en 686 nm baja desde los 400 nm pero más alta que las demás curvas con un decaimiento hasta los 612 nm, volviendo a subir con un pico en 662 nm y decayendo drásticamente hasta casi llegar al cero en 713 nm. La curva de absorbancia del CdSeTe con pico de emisión en 767 nm se observa desde los 400 nm decayendo ligeramente con alta absorción y en 680 nm muestra mejor absorción que el CdSeTe de emisión de 686 nm, mostrando absorbancia hasta los 800 nm.

5.2.3 Aplicaciones de los QDs de CdSe y CdSeTe

Los QDs de CdSe y CdSeTe por sus propiedades de absorción de luz pueden tener aplicaciones en LEDs y en celdas solares. En este caso se fabricó una celda solar para observar su comportamiento con la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSeTe}/\text{ZnS}$, con el método de electrofóresis. Este método consiste en poner la celda en una solución coloidal de CdSeTe, aplicando una diferencia de potencial de 200 V conectando una celda en la terminal positiva y otra en la negativa. Según la polaridad los QDs tienden a pegarse a la celda, en este caso, se pegaron a la terminal con polaridad negativa.

En la tabla 5.1 se observa las características de J_{sc} , V_{oc} , FF de celda con la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSeTe}/\text{Zn}$.

Tabla 5.1 Tabla de valores J_{sc} , V_{oc} , FF de celda con la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSeTe}/\text{ZnS}$.

J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eficiencia (%)
11.1	0.536	46.1	2.8

Se observa en la figura 5.7 que la máxima corriente obtenida de la mejor celda fue de 11.1 mA/cm^2 y el máximo voltaje de circuito abierto fue de 0.536 V.

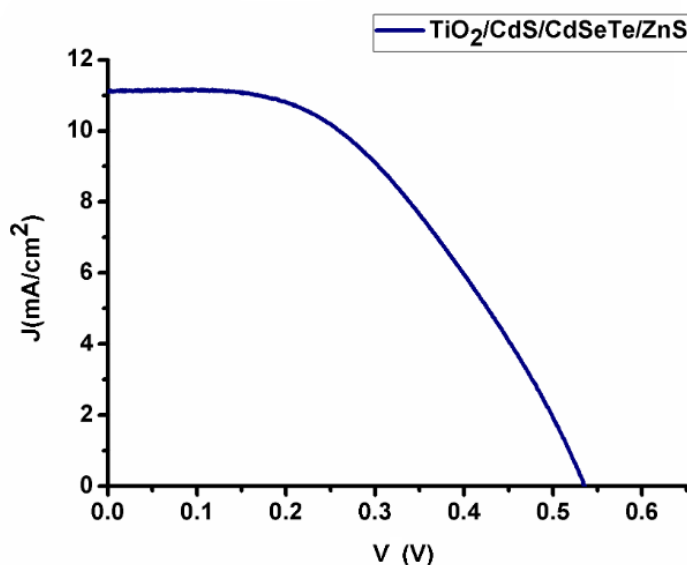


Figura 5.7 Curva JV de la celda solar con la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSeTe}/\text{Zn}$

La figura 5.8 la curva potencia-voltaje de la celda solar con QDs de CdSeTe. La eficiencia de esta celda se calculó en 2.8%.

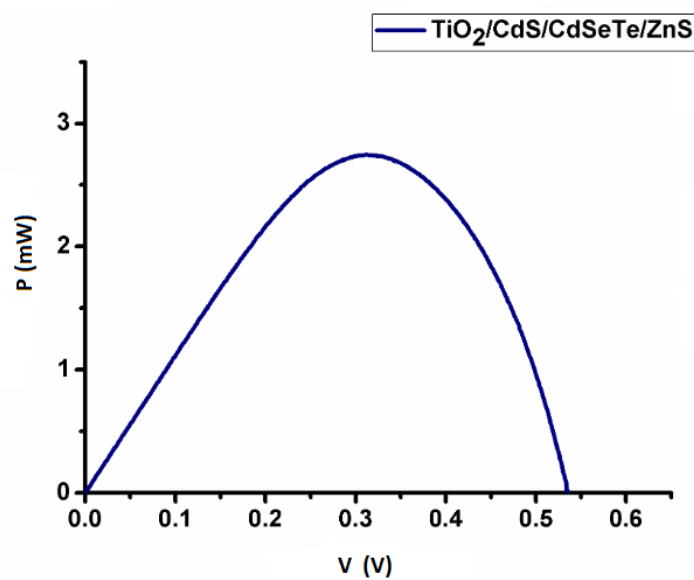


Figura 5.8 Curva potencia-voltaje de celda solar con la configuración $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CdSeTe}/\text{ZnS}$.

Conclusiones

Se observa las características de la primer celda hecha sin ninguna mejora en el SILAR, electrolito y contraelectrodo con una eficiencia de fotogeneración de 2.0%. La celda solar optimizada tuvo una eficiencia de 3.5%. Con la optimización del SILAR, electrolito y contraelectrodo se tuvo un aumento en la eficiencia del 75% cumpliendo el objetivo de mejorarla más del 15%.

Para el SILAR cambios en el solvente metanol/metanol o metanol/Agua desionizada cambia el comportamiento de la celda, además aumentar la concentración del electrolito mejora el rendimiento de la celda solar.

Se pudo optimizar el proceso de fabricación del contraelectrodo de latón, de tal forma que un mejor lijado provocará una mejor uniformidad en el contraelectrodo y esto mejorará la eficiencia de fotoconversión.

Es importante controlar el tiempo y la temperatura para la reacción de los puntos cuánticos de CdSe y CdSeTe, también influye el plato de calentamiento por la transferencia de calor que tenga en el tiempo hacia los puntos cuánticos.

Se observó que los QDs de CdSe y CdSeTe tienen buenas propiedades de absorción y emisión.

Referencias

- [1] Badawy, W. A. (2015). A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and quantum dots. *Journal of advanced research*, 6(2), 123-132.
- [2] Stutenbaeumer, U., Mesfin, B. (1999). Equivalent model of monocrystalline, polycrystalline and amorphous silicon solar cells. *Renewable Energy* , 18(4), 501-512.
- [3] Merten, J., Andreu, J., (1998). Clear separation of seasonal effects on the performance of amorphous silicon solar modules by outdoor I/V-measurements I. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52(1-2), 11-25.
- [4] De Wild, J., Meijerink, A., Rath, J. K., Van Sark, W. G. J. H. M., Schropp, R. E. I. (2010). Towards upconversion for amorphous silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 94(11), 1919-1922.
- [5] Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., Yamamoto, K., (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*, 2(5), 17032.
- [6] Park, S. H., Roy, A., Beaupré, S. Cho, S., Coates, N. Moon, J. S., Heeger, A. J. (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature photonics* , 3(5), 297.
- [7] Green, M. A. (2007). Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , 18(1), 15-19.
- [8] Lee, T. D., Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-1297.
- [9] Rühle, S., Shalom, M., Zaban, A. Quantum-dot-sensitized solar cells *ChemPhysChem*, 2010, Vol. 11.
- [10] Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews* , 4(2), 145-153.
- [11] Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 68, 234-246.

- [12] Ito, S., Zakkeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Liska, P., Charvet, R., Comte, P., ... Uchida, S. (2006) High-Efficiency Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline-TiO₂ Electrode Thickness *Advanced Materials* ,18 (9), 1202-1205.
- [13] Grätzel, M. (2005). Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry* , 44(20), 6841-6851.
- [14] Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R. Yang, P. (2005). Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature materials*, 4(6), 455.
- [15] Peet, J., Kim, J. Y., Coates, N. E., Ma, W. L., Moses, D., Heeger, A. J., & Bazan, G. C. (2007). Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature materials*, 6(7), 497.
- [16] Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S. (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical reviews*, 107(4), 1324-1338.
- [17] Borriello, I., Cantele, G., & Ninno, D. (2008). Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Physical Review B*, 77(23), 235214.
- [18] Wasylishen, R. E., Knop, O., & Macdonald, J. B. (1985). Cation rotation in methylammonium lead halides. *Solid state communications* , 56(7), 581-582.
- [19] Miyata, A., Mitioglu, A., Plochocka, P., Portugall, O., Wang, J. T. W., Stranks, S. D., ... & Nicholas, R. J. (2015). Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic-inorganic tri-halide perovskites. *Nature Physics*, 11(7), 582-587.
- [20] Hao, F., Stoumpos, C. C., Cao, D. H., Chang, R. P., & Kanatzidis, M.G. (2014). Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells, *Nature Photonics*, 8(6), 489.
- [21] Hodes, G. (2013). Perovskite-based solar cells. *Science*, 342(6156), 317-318.
- [22] Khanal, S. (2010). *Quantum Dot Sensitized Nanotubes for Full Solar Spectrum Photovoltaic Cell* . University of Nevada, Reno.
- [23] Pathan, H. M., & Lokhande, C. D. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science*, 27(2), 85-111.
- [24] Hamadani, M., Jabbari, V., Gravand, A., & Asad, M. (2012). Band gap engineering of TiO₂ nanostructure-based dye solar cells (DSCs) fabricated via electrophoresis. *Surface and Coatings Technology*, 206(22), 4531-4538.
- [25] Chang, C. H., & Lee, Y. L. (2007). Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for application in quantum-dot-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters* , 91(5), 053503.

- [26] Xu, Y., Gong, T., & Munday, J. N. (2015). The generalized Shockley-Queisser limit for nanostructured solar cells. *Scientific reports*, 5, 13536.
- [27] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *nature*, 414(6861), 338.
- [28] Sun, Q., Wang, Y. A., Li, L. S., Wang, D., Zhu, T., Xu, J., ... & Li, Y. (2007). Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature photonics*, 1(12), 717.
- [29] Esparza, D., Zarazúa, I., López-Luke, T. Carriles, R. Torres-Castro, A. De la Rosa, E. (2015). Photovoltaic properties of Bi₂S₃ and CdS quantum dot sensitized TiO₂ solar cells. *Electrochimica Acta*, 180, 486-492.
- [30] Jiao, S., Du, J., Du, Z., Long, D., Jiang, W., Pan, Z., ... & Zhong, X. (2017). Nitrogen-doped mesoporous carbons as counter electrodes in quantum dot sensitized solar cells with a conversion efficiency exceeding 12%. *The journal of physical chemistry letters*, 8(3), 559-564.
- [31] Tong, X., Kong, X. T., Zhou, Y., Navarro-Pardo, F. (2018). Quantum Dots: Near-Infrared, Heavy Metal Free Colloidal "Giant" Core/Shell Quantum Dots (Adv. Energy Mater. 2/2018). *Advanced Energy Materials*, 8(2), 1870010.
- [32] Brodu, A., Ballottin, M. V., Buhot, J., Van Harten, E. J., Dupont, D., La Porta, A., ... & Bals, S. (2018). Exciton Fine Structure and Lattice Dynamics in InP/ZnSe Core/Shell Quantum Dots. *ACS photonics*, 5(8), 3353-3362.
- [33] Masters, G. M. (2013). *Renewable and efficient electric power systems*. John Wiley & Sons.
- [34] Cava, R. J., Ji, H., Fuccillo, M. K., Gibson, Q. D., & Hor, Y. S. (2013). Crystal structure and chemistry of topological insulators. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(19), 3176-3189.
- [35] Hybertsen, M. S., & Louie, S. G. (1986). Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Physical Review B*, 34(8), 5390.
- [36] Poortmans, J., & Arkhipov, V. (Eds.). (2006). *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications* (Vol. 5). John Wiley & Sons.
- [37] Zhao, H., & Rosei, F. (2017). Colloidal quantum dots for solar technologies. *Chem*, 3(2), 229-258.
- [38] Hod, I., & Zaban, A. (2013). Materials and interfaces in quantum dot sensitized solar cells: challenges, advances and prospects. *Langmuir*, 30 (25), 7264-7273.
- [39] Malgras, V., Nattestad, A., Kim, J. H., Dou, S. X., & Yamauchi, Y. (2017). Understanding chemically processed solar cells based on quantum dots. *Science and Technology of advanced Materials*, 18(1), 334-350.

- [40] Sun, X., Yao, C., Li, G., Liu, C., Huo, Q., & Liu, Y. (2018). An ultrastable Zr-MOF for fast capture and highly luminescence detection of Cr 2 0 7 2-simultaneously in an aqueous phase. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(15), 6363-6369.
- [41] Chopra, K. L., Paulson, P.D., & Dutta, V. (2004). Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaic: Research and applications* , 12(2-3), 69-92.
- [42] Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detail balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3), 510-519.
- [43] Brown, A. S., & Green, M. A. (2002). Detailed balance limit for the series constrained two terminal tandem solar cell. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* , 14(1-2), 96-100.
- [44] Jin, X., Li, H., Huang, S., Gu, X., Shen, H., Li, D., ... & Li, Q. (2018). Bright alloy type-II quantum dots and their application to light-emitting diodes. *Journal of colloid and interface science*, 510, 376-383.
- [45] Reiss, P., Protiere, M., & Li, L. (2009). Core/shell semiconductor nanocrystals. *small* , 5(2), 154-168.
- [46] Acharya, K. P., Nguyen, H. M., Paulite, M., Piryatinski, A., Zhang, J., Casson, J. L., ... & Hollingsworth, J. A. (2015). Elucidation of two giants: challenges to thick-shell synthesis in CdSe/ZnSe and ZnSe/CdS core/shell quantum dots. *Journal of the American Chemical Society* , 137(11), 3755-3758.
- [47] Chen, Z., Wei, C., Li, S., Diao, C., Li, W., Kong, W., ... & Zhang, W. (2016). CdS/CdSe co-sensitized solar cells based on hierarchically structured SnO₂/TiO₂ hybrid films. *Nanoscale research letters*, 11(1), 295.
- [48] Lee, H. J., Chen, P., Moon, S. J., Sauvage, F., Sivula, K., Bessho, T., ... & Grätzel, M. (2009). Regenerative PbS and CdS quantum dot sensitized solar cells with a cobalt complex as hole mediator. *Langmuir*, 25(13), 7602-7608.
- [49] Franceschetti, A., An, J. M., & Zunger, A. (2006). Impact ionization can explain carrier multiplication in PbSe quantum dots. *Nano letters*, 6(10), 2191-2195.
- [50] Lee, H. J., Bang, J., Park, J., Kim, S., & Park, S. M. (2010). Multilayered semiconductor (CdS/CdSe/ZnS)-sensitized TiO₂ mesoporous solar cells: all prepared by successive ionic layer adsorption and reaction processes. *Chemistry of Materials*, 22(19), 5636-5643.
- [51] Lopez-Luke, T., Wolcott, A., Xu, L. P., Chen, S., Wen, Z., Li, J., ... & Zhang, J. Z. (2008). Nitrogen-doped and CdSe quantum-dot-sensitized nanocrystalline TiO₂ films for solar energy conversion applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(4), 1282-1292.

- [52] Esparza, D., Lopez-Luke, T., Oliva, J., Cerdán-Pasarán, A., Martánez-Benítez, A., Mora-Seró, I., & De la Rosa, E. (2017). Enhancement of Efficiency in Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on CdS/CdSe/CdSeTe Heterostructure by Improving the Light Absorption in the VIS-NIR Region. *Electrochimica Acta*, 247, 899-909.
- [53] Gheshlaghi, N., Pisheh, H. S., & Ünlü, H. (2017). Composition and strain effects in Type I and Type II heterostructure ZnSe/Cd (Zn) S and ZnSe/Cd_{1-x}Zn_xS core/shell quantum dots. *Superlattices and Microstructures*, 111, 156-165.
- [54] Liu, D., & Kamat, P. V. (1993). Photoelectrochemical behavior of thin cadmium selenide and coupled titania/cadmium selenide semiconductor films. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(41), 10769-10773.
- [55] Sharma, D., Jha, R., & Kumar, S. (2016). Quantum dot sensitized solar cell: recent advances and future perspectives in photoanode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155, 294-322.
- [56] Li, C., Yang, L., Xiao, J., Wu, Y. C., SÃndergaard, M., Luo, Y., ... & Iversen, B. B. (2013). ZnO nanoparticle based highly efficient CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(22), 8710-8715.
- [57] Li, L., Zhu, P., Peng, S., Srinivasan, M., Yan, Q., Nair, A. S., ... & Samakrishna, S. (2014). Controlled growth of CuS on electrospun carbon nanofibers as an efficient counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16526-16535.
- [58] Raj, C. J., Karthick, S. N., Park, S., Hemalatha, K. V., Kim, S. K., Prabakar, K., & Kim, H. J. (2014). Improved photovoltaic performance of CdSe/CdS/PbS quantum dot sensitized ZnO nanorod array solar cell. *Journal of Power Sources*, 248, 439-446.
- [59] Jiao, J., Zhou, Z. J., Zhou, W. H., & Wu, S. X. (2013). CdS and PbS quantum dots co-sensitized TiO₂ nanorod arrays with improved performance for solar cells application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(2), 435-440.
- [60] Dao, V. D., Choi, Y., Yong, K., Larina, L. L., & Choi, H. S. (2015). Graphene-based nanohybrid materials as the counter electrode for highly efficient quantum-dot-sensitized solar cells. *Carbon*, 84, 383-389.
- [61] Eskandari, M., Ahmadi, V., & Ghahary, R. (2015). Enhanced photovoltaic performance of a cadmium sulfide/cadmium selenide-sensitized solar cell using an aluminum-doped zinc oxide electrode. *Ceramics International*, 41(2), 2373-2380.
- [62] Luo, J., Karuturi, S. K., Liu, L., Su, L. T., Tok, A. I. Y., & Fan, H. J. (2012). Homogeneous photosensitization of complex TiO₂ nanostructures for efficient solar energy conversion. *Scientific reports*, 2, 451.

- [63] Sudhagar, P., González-Pedro, V., Mora-Seró, I., Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., & Kang, Y. S. (2012). Interfacial engineering of quantum dot-sensitized TiO₂ fibrous electrodes for futuristic photoanodes in photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(28), 14228-14235.
- [64] Kamat, P. V. (2013). Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics. *The journal of physical chemistry letters*, 4(6), 908-918.
- [65] Senthamilselvi, V., Saravanakumar, K., Begum, N.J. Anandhi, R., Ravichandran, A. T., Sakthivel, B., & Ravichandran, K. (2012). Photovoltaic properties of nanocrystalline CdS films deposited by SILAR and CBD techniques-a comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(1), 302-308.
- [66] Rao, H. S., Wu, W. Q., Liu, Y., Xu, Y. F., Chen, B. X., Chen, H. Y., ... & Su, C. Y. (2014). CdS/CdSe co-sensitized vertically aligned anatase TiO₂ nanowire arrays for efficient solar cells. *Nano Energy*, 8, 1-8.
- [67] Pan, Z., Zhang, H., Cheng, K., Hou, Y., Hua, J., & Zhong, X. (2012). Highly efficient inverted type-I CdS/CdSe core/shell structure QD-sensitized solar cells. *ACS nano*, 6(5), 3982-3991.
- [68] Pan, Z., Mora-Seró, I., Shen, Q., Zhang, H., Li, Y., Zhao, K., ... & Bisquert, J. (2014). High-efficiency "green" quantum dot solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(25), 9203-9210.
- [69] Jara, D. H., Yoon, S. J., Stamplecoskie, K. G., & Kamat, P. V. (2014). Size-dependent photovoltaic performance of CuInS₂ quantum dot-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials*, 26(24), 7221-7228.
- [70] Lee, Y. H., Im, S. H., Lee, J. H., & Seok, S. I. (2011). Porous CdS-sensitized electrochemical solar cells. *Electrochimica Acta*, 56(5), 2087-2091.
- [71] Seo, H., Ichida, D., Uchida, G., Itagaki, N., Koga, K., & Shiratani, M. (2014). Performance dependence of Si quantum dot-sensitized solar cells on counter electrode. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(5S1), 05FZ01.
- [72] Esparza, D., Lopez-Luke, T., Oliva, J., Cerdán-Pasarán, A., Martínez-Benítez, A., Mora-Seró, I., & De la Rosa, E. (2017). Enhancement of Efficiency in Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on CdS/CdSe/CdSeTe Heterostructure by Improving the Light Absorption in the VIS-NIR Region. *Electrochimica Acta*, 247, 899-909.
- [73] Nelson, J. (2003). *The physics of solar cells*. World Scientific Publishing Company.
- [74] Esparza, D. (2016). Study of the Photo-Conversion Efficiency of Quantum Dots Sensitized TiO₂ Solar Cells with Visible-Infrared Absorption.

- [75] Debellis, D., Gigli, G., Ten Brinck, S., Infante, I., & Giansante, C. (2017). Quantum-confined and enhanced optical absorption of colloidal PbS quantum dots at wavelengths with expected bulk behavior. *Nano letters*, 17(2), 1248-1254.
- [76] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). Energy transfer. In *Luminescent Materials* (pp. 91-107). Springer, Berlin, Heidelberg.