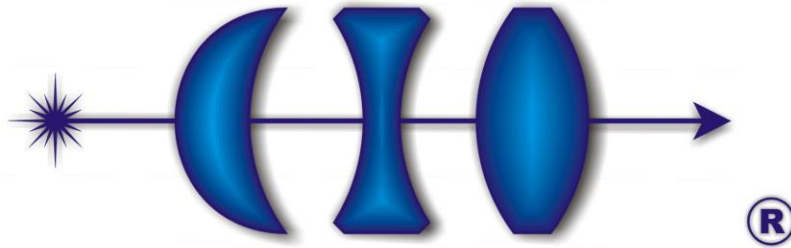


CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, A. C.



**CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS
CUÁNTICOS DE PbSe CON APLICACIONES EN
CELDA FOTOVOLTAICAS CON
CONFIGURACIÓN FTO/TiO₂/CdS/PbSe/ZnS**

presenta

Ing. Ana Isabel Sánchez Solís

TESIS

que para obtener el grado de

Maestría en Ciencias (Óptica)

Director de Tesis

Dra. Tzarara López-Luke

Agosto 2016

A mi familia

*A fuerza de construir bien,
se llega a buen arquitecto.
Aristóteles.*

RESUMEN

La nanotecnología se ha convertido en una palabra clave en la comunidad científica, desde principios de 1990, la cual consiste en la síntesis y fabricación de materiales de tamaño nanométrico. Las propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y físico-químicas de los nanomateriales son únicas, las cuales no se observan en bulto.

En los últimos años ha existido un gran interés en las aplicaciones de los nanomateriales con propiedades ópticas específicas como en biomedicina y la industria optoelectrónica. En biomedicina recientemente se ha demostrado su uso como marcadores de proteínas sobre-expresadas en células cancerígenas y otras proteínas de interés, imagen y terapia fotodinámica. En la parte optoelectrónica, el interés de los nanomateriales ha sido enfocado en el diseño de dispositivos electrónicos como LEDs, celdas fotovoltaicas, láseres, etc.

Recientemente con el estudio de nanocristales de puntos cuánticos sensibilizando celdas fotovoltaicas ha prometido eficiencias altas teóricamente alcanzando un valor aproximado de 44% y experimentalmente 9%, fabricadas a bajo costo. Los puntos cuánticos dispersos en agua y en tolueno más estudiados son CdSe, CdS, PbSe, CdTe, ZnS,

CdSe/CdS, CdSe/ZnS, entre otros.

Los puntos cuánticos o por sus siglas en inglés QDs (Quantum Dots), son cristales semiconductores con tamaño de unos pocos nanómetros que están formados de unos cientos a unos 10,000 átomos. Son considerados como átomos artificiales en los que los niveles de energía se discretizan como resultado del efecto de confinamiento que a su vez es el resultado del tamaño nanométrico de las nanopartículas. Es decir, la separación de los niveles de energía, y con ella el color de la emisión, se puede sintonizar controlando el tamaño de las nanopartículas. Los puntos cuánticos son altamente fluorescentes al ser excitados con una fuente de luz ultravioleta. En la actualidad, los puntos cuánticos son sintetizados a partir de diferentes métodos para obtener diferentes morfologías y estructuras como son procesos de ebullición, hidrotérmal, electroquímicos, deposición química de vapor (CVD), entre otros; siendo el reto controlar la forma y el tamaño de las nanopartículas.

El objetivo general de este trabajo fue la sintetizar y estabilizar nanocristales en forma de nanopartículas de selenuro de plomo (PbSe) preparados siguiendo la línea de Schlenk, los cuales fueron empleados para sensibilizar celdas fotovoltaicas de TiO₂.

Los objetivos particulares fueron implementar el método o protocolo de fabricación y estabilización variando temperaturas de nucleación, crecimiento y tiempo de reacción de nanopartículas de PbSe. Otro de los objetivos particulares fue caracterizar el tamaño y morfología de las nanopartículas, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Además se realizó un estudio de las propiedades ópticas mediante la obtención de espectros de absorción (UV-VIS-NIR); así como el estudio de las propiedades fotovoltaicas del dispositivo con las siguientes configuraciones FTO/TiO₂/CdS/ZnS, FTO/TiO₂/CdS/PbSe6/ZnS, FTO/TiO₂/PbSe6/CdS/ZnS y FTO/TiO₂/PbSe6/ZnS a las

cuales se les realizaron diferentes pruebas como lo son la obtención de curvas J-V, IPCE y la obtención de los diferentes niveles energéticos como es la banda de conducción, banda de valencia y por lo tanto band-gap de los elementos que conforman el dispositivo.

Se obtuvieron nanopartículas de PbSe con tamaños desde ~4 nm hasta ~7 nm variando las temperaturas de reacción y crecimiento así como el tiempo de reacción. Los resultados obtenidos de la eficiencia de conversión para cada estructura fueron FTO/TiO₂/PbSe6/ZnS (0.05%), FTO/TiO₂/CdS/PbSe6/ZnS (2.8%), FTO/TiO₂/CdS/ZnS (2.59%) y FTO/TiO₂/PbSe6/CdS/ZnS (1.77%); encontrando que la eficiencia óptima al agregar PbSe6 que consistió en una temperatura de nucleación de 100°C, temperatura de crecimiento 60°C y tiempo de reacción ~13 min. agregando puntos cuánticos de CdS antes de la capa de PbSe6 y ZnS posteriormente ambos mediante la técnica SILAR, esto debido a un incremento en el factor de llenado (FF por sus siglas en inglés) y voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Por lo que con estos resultados podemos concluir que existe una menor pérdida de electrones, lo cual puede ser atribuido al acomodo de las bandas en forma de cascada así como la absorción de luz azul e infrarroja atribuida a los puntos cuánticos de CdS, ZnS, PbSe6 respectivamente. La mediciones se realizaron a un sol de potencia (100mW/cm²).

*La mejor estructura no garantizará los mejores resultados
ni el rendimiento. Pero la estructura equivocada
es una garantía de fracaso.
Peter Drucker*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer especialmente a mi Asesora de tesis la Dra. Tazara López Luke por darme la oportunidad de trabajar en este interesante tema, por su orientación y motivación a lo largo de este trabajo, ya que tuvimos muchas discusiones fructíferas e interesantes, así como la lectura minuciosa de esta tesis y su preocupación en la culminación a tiempo del trabajo, así como su labor de tutora ya que me ayudo a definir bien mis intereses y aptitudes durante todo el proceso de la maestría; al Dr. Elder de la Rosa Cruz por permitirme entrar a trabajar en el grupo NAFOMA (Nanofotónica y Materiales Avanzados) del Centro de Investigaciones Ópticas (CIO-León) así como sus observaciones y orientación.

A María Christian Albor Cortés por su valiosa ayuda en la obtención de imágenes SEM y EDS; a todo el personal técnico del Laboratorio Nacional de Nanotecnología – CIMAV ya que contribuyó con las imágenes de TEM de los puntos cuánticos de PbSe. A los proyectos PEI-2016, 230785 (CONACyT), CIO-Universidad de Guanajuato 2013-2015, CeMIE-Sol 27 y 28, UC-MEXUS 2013 y BISNANO. Además de todos los que trabajan en el grupo Andrea Cerdán Pasarán Andrea Ceja Fernández, Diego Esparza Salazar, Guillermo Bustos, Amitha Shetty, Siraj Sidhik, Leonardo Pérez Mayen, Dr. Alejandro Martínez Benitez, Dr. Haggeo Desirena Enríquez.

A mis amigos Maricela Guzmán y Luis Abraham Lozano por siempre estar ahí para mí, a la CHAVALDA (Andrea, Angélica, Elio, Adán, Pedro) por hacer las horas en el laboratorio más amenas con su compañía.

A todo el personal académico y administrativo del CIO, por la paciencia que tuvieron en la cuestión de trámites administrativos.

*Las que conducen y arrastran al mundo
no son las máquinas sino las ideas.*

Víctor Hugo.

DEDICATORIA

Este trabajo representa una de las culminaciones de mi vida ya como profesional, por lo que quiero agradecer a aquellas personas que se vieron involucradas en el desarrollo de este trabajo.

A mi familia por su apoyo incondicional, por todo el amor y la gran fuerza que me dieron para evadir grandes obstáculos.

A mis padres Fco. Javier Sánchez Rodríguez y Carmen Lucía Solís Torres, por toda la ayuda y comprensión que con tanto cariño me han brindado a lo largo de mi vida, por que sin ellos no sería lo que soy.

A mis hermanos Aarón y Constanza, por ser mis compañeros de juegos y travesuras a lo largo de mi vida.

A todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis, con sus altos y bajos por que tanto ellas como yo sabemos que les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad.

GRACIAS.

Fuertes razones, hacen fuertes acciones
William Shakespeare

ÍNDICE

PORTADA	
RESUMEN	1
AGRADECIMIENTOS	4
DEDICATORIA	6
ÍNDICE	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS	12
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	13
1.1 CONFINAMIENTO CUÁNTICO EN PUNTOS CUÁNTICOS	14
1.1 ESTRUCTURAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES	17
1.3 SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS QDs	18
1.3.1 SÍNTEIS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES	18
1.3.2 SÍNTESIS DE LOS ÚNTOS CUÁNTICOS MEDIANTE LA TÉCNICA SILAR	19
1.3.3 NUCLEACIÓN	21
1.3.4 TEORÍA Y RAZÓN DE NUCLEACIÓN DE VOLMER-WEBER	23
1.3.5 LaMER Y DINEGAR PARA EL CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS	23
1.3.6 TEORÍA PARA EL CRECIMIENTO DE LA PARTÍCULA DE LIFSHITZ, SLYOZOV Y WAGNER (MADURACIÓN DE OSTWALD)	25
1.4 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES	25
1.5 APLICACIONES DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES	27
1.5.1 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	27
1.6 REFERENCIAS	28

CAPITULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE DEPOSITADOS SOBRE PELÍCULAS DE TiO₂	32
2.1 SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE PbSe	33
2.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂	36
CAPA COMPACTA (SPRAY PYROLYSIS)	37
CAPA TRANSPARENTE Y DISPERSORA (DOCTOR BLADE)	37
SENSIBILIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂ CON PUNTOS CUÁNTICOS	37
ELECTROFORESIS	38
SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CdS Y ZnS SOBRE TiO ₂ MEDIANTE LA TÉCNICA SILAR	39
ELECTROLITO Y CONTRAELECTRODO	41
2.5 ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR	42
2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	43
2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	44
2.8 PROPIEDADES FOTOVOLTAICAS	45
2.8.1 PARÁMETROS FOTOVOLTAICOS	46
2.8.1.1 ESPECTROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE IMPEDANCIA (EIS) PARA LA OBTENCIÓN DE NIVELES DE ENERGÍA	50
2.10 REFERENCIAS	52
CAPITULO 3. RESULTADOS	53
CAPITULO 4. CONCLUSIONES	65

*El objeto de la educación es formar seres aptos para gobernarse a sí mismos,
y no para ser gobernados por los demás
Herbert Spencer.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Bandas de energía de los puntos cuánticos y moléculas aisladas.

Figura 1.2. Variación del espectro de absorción de puntos cuánticos relacionado con el tamaño de la nanopartícula.(Chris Murray, MIT, 1995)

Figura 1.3. Diagrama de estructuras core-shell y funciones de onda de su estructura electrónica (líneas negras), con electrones (línea roja) y huecos (línea azul).(Efrat Lifshitz)

Figura 1.4. Diagrama que muestra el proceso de reacción durante la síntesis de puntos cuánticos coloidales monodispersados.

Figura 1.5. Diagrama de los puntos cuánticos en core-shell. (a) Desplazamientos de la banda para materiales core-shell Tipo I y Tipo II. (b) Esquema del crecimiento core-shell.

Figura 1.6. Curva que muestra la energía libre de formación de partículas como función del radio de la partícula r . También se incluyen las contribuciones de la energía libre de cambio de fase y la energía superficial (curva verde).

Figura 1.7. Gráfica de nucleación y crecimiento de la concentración del monómero que muestra los periodos de: (I) aumento de la concentración del monómero, (II) la nucleación rápida para aliviar parcialmente la sobresaturación, y (III) el crecimiento de difusión limitada para aliviar la sobresaturación por completo.

Figura 1.8. Diagrama que muestra el rango de absorción de los diferentes puntos cuánticos binarios y ternarios.

Figura 2.1. Diagrama que muestra la síntesis de puntos cuánticos de PbSe.

Figura 2.2. Diagrama de la síntesis de puntos cuánticos de PbSe.

Figura 2.3 Fotografía que muestra los puntos cuánticos coloidales de selenuro de plomo (PbSe) con las variaciones de temperatura de nucleación y crecimiento, así como el tiempo de reacción.

Figura 2.4. Diagrama ilustrativo de la electroforesis.

Figura 2.5. Diagrama representativo del proceso SILAR.

Figura 2.6. Diagrama de la celda de TiO₂ con puntos cuánticos de PbSe + SILAR.

Figura 2.7. Diagrama de un espectrofotómetro UV-VIS.

Figura 2.8. Componentes básicos de un TEM.

Figura 2.9. Curva (J-V) de una celda solar bajo iluminación.

Figura 2.10. Arreglo experimental para la obtención de curvas J-V.

Figura 2.11. Diagrama de operación de una celda solar de TiO₂ sensibilizada con puntos cuánticos de PbSe.

Figura 2.12. Diagrama que muestra las conexiones de una celda electroquímica de tres electrodos.

Figura 3.1. Micrografías TEM de los puntos cuánticos de PbSe, así como la distribución del tamaño de la nanopartícula. (a) Síntesis correspondiente a PbSe1 con un tamaño promedio de partícula de ~4.5 nm, (b) Síntesis correspondiente a PbSe2 con un tamaño promedio de partícula de ~4 nm, (c) Síntesis correspondiente a PbSe3 con un tamaño promedio de partícula de ~3.5 nm, (d) Síntesis correspondiente a PbSe4 con un tamaño promedio de partícula de ~6 nm, (e) Síntesis correspondiente a PbSe5 con un tamaño promedio de partícula de ~6.5 nm, (f) Síntesis correspondiente a PbSe6 con un tamaño promedio de partícula de ~7 nm.

Figura 3.2. Micrografías SEM de la Titania (TiO₂). (a) Titania transparente con tamaño de partícula de ~40 nm y (b) Titania opaca con tamaño de partícula de ~250 nm.

Figura 3.3. Espectro de absorción de los puntos cuánticos de PbSe en donde se observa el corrimiento hacia el rojo dependiendo del tamaño de la nanopartícula, debido al cambio en las temperaturas de nucleación y crecimiento así como en el tiempo de reacción.

Figura 3.4. Espectro de absorción de las diferentes configuraciones de celdas depositando puntos cuánticos de PbSe por electroforesis.

Figura 3.5. Micrografía transversal de las películas de TiO₂ con puntos cuánticos de PbSe depositados por electroforesis y mapeo de los elementos presentes en el dispositivo.

Figura 3.6. Micrografía SEM del depósito de puntos cuánticos de PbSe por electroforesis sobre TiO₂.

Figura 3.7. Curvas J-V para la celda solar sensibilizada con puntos cuánticos de PbSe en diferentes configuraciones.

Figura 3.8. Gráfica de IPCE de puntos cuánticos de PbSe depositados en películas de TiO₂ mediante electroforesis, en diferentes configuraciones.

Figura 3.9. Alineación sugerida de las bandas de conducción y de valencia en el dispositivo con configuración TiO₂/CdS/PbSe/ZnS.

*No podemos resolver problemas
pensando de la misma manera que cuando los creamos.
Albert Einstein.*

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Variaciones de las condiciones de temperatura y tiempo de reacción para los puntos cuánticos de PbSe.

Tabla 2. Resultados obtenidos para las diferentes configuraciones de las celdas fotovoltaicas.

*El comienzo es la parte más importante del trabajo
Platón.*

CAPITULO

1

INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos (QDs) también conocidos como nanocristales o átomos artificiales, se descubrieron por primera vez en 1980 por dos grupos independientes, uno en Rusia por Alexei I. Ekimov en una matriz de vidrio ^[1]; y el otro en Estados Unidos de América por Louis E. Brus y Alexander Afros quienes los obtuvieron en soluciones coloidales. El término de “punto cuántico” fue acuñado por el físico estadounidense Mark A. Reed^[2], quien buscaba reflejar el hecho de que son una clase especial de semiconductores, están confinados en las tres dimensiones espaciales por el tamaño físico tan pequeño que poseen estas partículas. Como resultado, estos materiales tienen propiedades que son intermedias entre los semiconductores convencionales y las moléculas discretas ^[3,4]. Por lo general son partículas semiconductoras cristalinas compuestas de elementos pertenecientes a los grupos II-VI, III-V, o IV-VI de la tabla periódica. Las propiedades únicas de los puntos cuánticos son consustanciales a su pequeño tamaño alrededor de 2 a 10 nanómetros, con sólo varios cientos o unos pocos miles de átomos que conforman al punto cuántico.

En esta pequeña escala de longitud, los materiales se comportan de manera diferente, otorgándoles nuevas propiedades electrónicas y ópticas atribuidas a un fenómeno conocido como confinamiento cuántico ^[5]. Para semiconductores en bulto, la banda

prohibida del material es una barrera de energía entre el conjunto de bandas de valencia y de conducción, dictada por la composición del material. A diferencia de los semiconductores macroscópicos, la banda prohibida de un punto cuántico también está influenciada por su tamaño. Pequeños puntos cuánticos emiten luz a más alta energía que los puntos cuánticos de mayor tamaño, lo que hace que la longitud de onda de la luz emitida por las partículas sea sintonizable.

1.1 CONFINAMIENTO CUÁNTICO EN PUNTOS CUÁNTICOS

En materiales semiconductores, el nivel inferior de la banda de valencia (VB) está casi llena de electrones, mientras que el nivel superior de la banda de conducción (CB) permanece casi vacío; de manera que los electrones pueden saltar de la VB a la CB, pasando por la banda de energía, o la banda prohibida (band-gap). De tal manera que las bandas cargadas opuestamente, el electrón excitado y el hueco cargado positivamente, se unen mediante fuerzas de Coulomb electrostáticas, dando lugar a una cuasi-partícula eléctricamente neutra conocida como excitón.

Los efectos de confinamiento en un semiconductor sobre los niveles de energía electrónica son significativos, es decir, en un semiconductor común, los niveles de energía dentro de la VB y CB están tan cerca que pueden ser tratados como si fuesen bandas continuas.

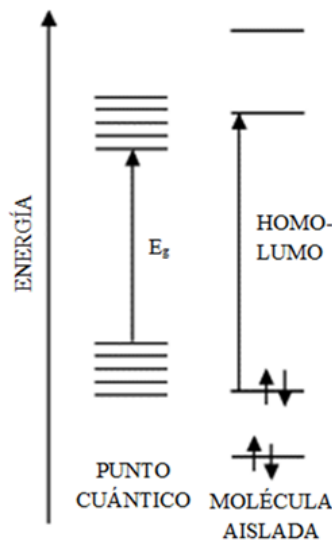


Figura 1.1. Bandas de energía de los puntos cuánticos y moléculas aisladas.

Los electrones que son excitados hacia la banda de conducción, se quedan allí por un periodo corto de tiempo (del orden de nano o mili segundos –dependiendo del material–), pero rápidamente se relajan y pasan de nuevo a la banda de valencia, con la emisión resultante de un fotón correspondiente a la pérdida de energía. En el caso de los puntos cuánticos, existen los mismos procesos de la formación del excitón y su recombinación que en los materiales semiconductores, sin embargo hay una gran diferencia en la densidad de los estados debido al tamaño de la partícula finita (Figura 1.1). Con la distribución del tamaño de la partícula, existe un aumento en el confinamiento del excitón, esto hace que los niveles de energía en lugar de continuas pasen a ser discretas, lo que implica que existe una separación pequeña y finita entre los niveles de energía, lo que hace que los cristales más pequeños tengan band-gaps grandes. Lo anterior se conoce como confinamiento cuántico y los cristales que lo poseen son conocidos como puntos cuánticos. Dado que el confinamiento cuántico produce estructuras que se asemejan a las de un átomo, los puntos cuánticos también se conocen como “átomos artificiales”.

En los puntos cuánticos existen transiciones electrónicas del borde de la banda de conducción al principio de la banda de valencia como cualquier semiconductor, sin embargo el tamaño de la banda prohibida se puede ajustar con el tamaño del punto, es por ello que la frecuencia de emisión del punto es dependiente del intervalo de la banda, así, los puntos cuánticos en donde la partícula es pequeña producen luz con longitud de onda corta, mientras que los que poseen partículas grandes producen luz de longitudes de onda más largas. Lo anterior, cuando es interpretado en términos del color de absorción en el espectro visible, implica que los puntos cuánticos pequeños absorben luz azul, y conforme el punto incrementa se va corriendo hacia la luz roja (Figura 1.2). La combinación de puntos cuánticos de diferentes tamaños en una sola muestra producirá todo el espectro de luz visible lo cual se interpretaría como luz blanca.

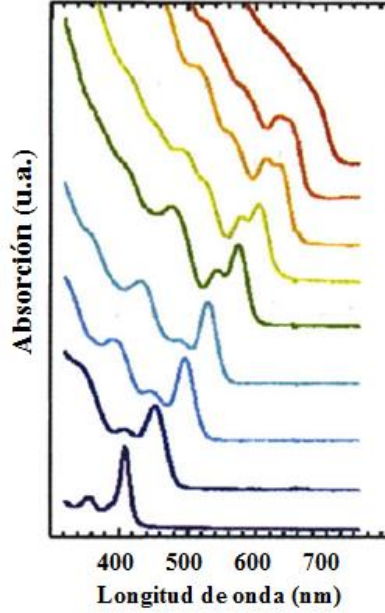


Figura 1.2. Variación del espectro de absorción de puntos cuánticos relacionado con el tamaño de la nanopartícula. (Chris Murray, MIT, 1995)

Una manera de modelar el confinamiento de los excitones es mediante la visualización de los mismos como partículas en una caja. Brus^[6] desarrolló una relación aproximada entre el tamaño de partícula y su banda prohibida resultante, como lo muestra la ecuación 1.1, E_g^{QD} es la banda prohibida teórica del punto cuántico, E_g^{bulk} es la banda prohibida (band-gap) del material en bulto, h es la constante de Planck, r es el radio de la nano-partícula, m_0 es la masa del electrón, m_e^* es la masa efectiva del electrón en el material, m_h^* es la masa efectiva del hueco en el material, e es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad del vacío y ϵ es la permitividad del material.

$$E_g^{QD} = E_g^{bulk} + \frac{h^2}{8m_0r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (1.1)$$

En la ecuación anterior el primer término se basa en las propiedades del material semiconductor, el segundo en el confinamiento del excitón como las partículas en una caja, y el tercero se basa en la atracción de Coulomb entre el electrón y el hueco. Si bien no es el

mejor ajuste a los valores experimentales, lo que se observa de la ecuación es que la banda prohibida y la longitud de onda de la luz emitida, cambia de manera significativa con pequeños cambios en el tamaño de la nano-partícula.

1.2 ESTRUCTURAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES

La mayoría de los puntos cuánticos coloidales están hechos de compuestos binarios semiconductores. Populares sistemas establecidos incluyen materiales III-V como el arsenuro de indio (InAs) y fosfuro de indio (InP), materiales II-V como el sulfuro de cadmio (CdS), selenuro de cadmio (CdSe) y telururo de cadmio (CdTe); y materiales IV-VI semiconductores tales como sulfuro de plomo (PbS), selenuro de plomo (PbSe) y telururo de plomo (PbTe). Los puntos cuánticos también pueden ser sintetizados a partir de calcogenuros de mercurio I-III-VI, tales como CuInSe, y materiales II-V tales como Cd₃As₂ y Cd₃P₂^[7-11].

A partir de la síntesis. Los puntos cuánticos suelen oscilar entre 2-10 nm de diámetro, con un revestimiento de ligantes orgánicos en la superficie. Sin embargo, debido a la naturaleza de confinamiento cuántico, la función de onda del excitón tiene un solapamiento significativo con la superficie de la nanopartícula. Estados presentes en la interfaz como enlaces libres pueden proporcionar una vía para el decaimiento no radiativo del estado excitado del punto cuántico. Por lo tanto, cuando se desea una alta eficiencia cuántica, es común rodear al nanocrystal (núcleo) con una material de banda prohibida más alto (Shell) con el fin de reducir la fuerza de interacción entre el excitón y la superficie de la nanopartícula y de ese modo aumenta la eficiencia cuántica (Figura 1.3). Los materiales típicos que se han encontrado para realizar shell son los materiales II-VI, por ser más estables en condiciones ambientales. La alineación de las bandas entre el núcleo y el shell es importante, y se puede emplear ya sea para confinar el excitón al núcleo (alineación del Tipo I) o para separar espacialmente al electrón y el hueco para permitir una emisión en una longitud de onda más roja que lo que sería indicado por el núcleo o sólo por el shell de banda prohibida (alineación Tipo II)^[12].

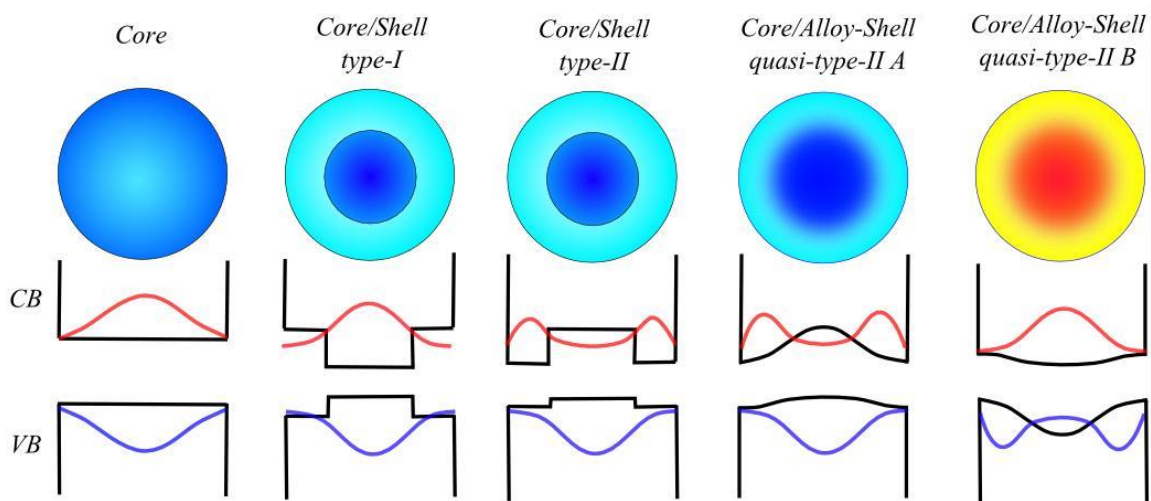


Figura 1.3. Diagrama de estructuras core-shell y funciones de onda de su estructura electrónica (líneas negras), con electrones (línea roja) y huecos (línea azul). (Efrat Lifshitz).

1.3 SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS QDs

La síntesis de puntos cuánticos coloidales (QDs) es una interacción entre la química inorgánica molecular y materiales semiconductores de estado sólido, el uso de la solución basada en la química sintética para manipular pequeños cristales inorgánicos, es un poderoso enfoque en el control del tamaño, forma y la composición de nanoestructuras que dan como resultado nano-cristales, nanobarras, cubos, prismas, compuestos de metales, óxidos y semiconductores.^[13-15] Como resultado, los nanocristales semiconductores en estado coloidal abarcan diferentes campos científicos como la química, la física, la biología y la ingeniería, con aplicaciones en diodos emisores de luz, agentes de imágenes biomédicas, celdas solares y fotodetectores^[16-18]. Sin embargo, siguen existiendo retos importantes en la síntesis de los puntos cuánticos coloidales compuestos por los grupos III-V y semiconductores I-III-VI de la tabla periódica^[19-21]; tradicionalmente, la fabricación de materiales semiconductores utiliza sustratos individuales para el crecimiento de cristales además de condiciones con ultra alto vacío (UHV) por sus siglas en inglés.^[22-24]

1.3.1 SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES

El desarrollo de la síntesis de soluciones basadas en puntos cuánticos coloidales se ha inspirado en gran medida por el trabajo realizado en los coloides de azufre por Dinegar y

Lamer^[15], en una vista simplificada de la síntesis de coloides monodispersas, dos eventos generales deben ocurrir en la nucleación 1 seguido del crecimiento de estos núcleos 2 a partir de precursores moleculares; la nucleación controlable y el crecimiento controlable de los puntos cuánticos de distribución de tamaño estrecho se demostró primero en 1993. Sin embargo, la síntesis fue tratada como una “caja negra” y una comprensión de los mecanismos moleculares implicados en la formación de puntos cuánticos de CdSe monodispersados no fue probado a fondo por más de una década después de 1993; investigaciones mecanicistas en 2006 y 2007 por P NMR ^[25] confirmaron que la coordenada de reacción representado en la Figura 1.4 se cumple para la síntesis de puntos cuánticos de CdSe y PbSe ^[25,26].

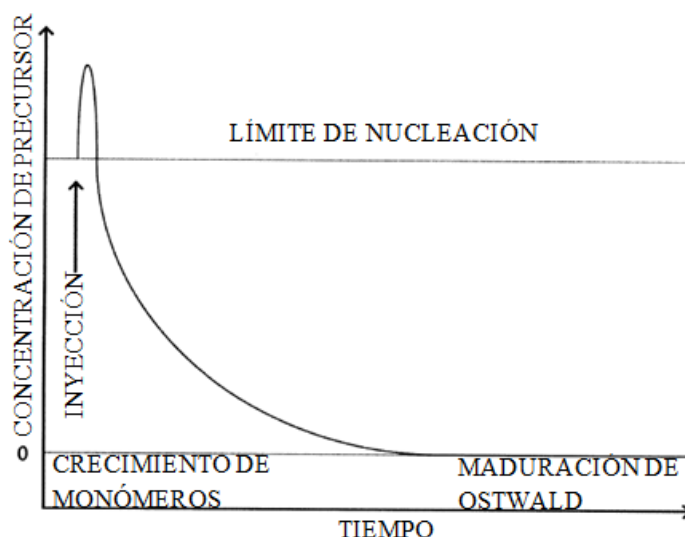


Figura 1.4. Diagrama que muestra el proceso de reacción durante la síntesis de puntos cuánticos coloidales monodispersados.

1.3.2 SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS MEDIANTE LA TÉCNICA SILAR

Un método alternativo se basa en la deposición de capas atómicas y utiliza menos agentes reactivos como el Cadmio o Carboxilos de Zinc y Azufre elemental; este método se denominó Adsorción y Reacción Sucesiva de Capas Iónicas (SILAR) por su nombre en inglés “Successive Ion Layer Adsorption and Reaction” ^[27,28]. El método SILAR utiliza la inyección alternada de precursores seguida por la etapa de hibridación.

La adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR por sus siglas en inglés) es un método para la formación de la cáscara de los nanocristales del núcleo por inyecciones múltiples de monómeros aniónicos y precursores catiónicos, se inyectan alternativamente en el núcleo. Dado que los precursores de monómeros catiónicos y aniónicos no coexisten entre sí en el recipiente de reacción, la nucleación no deseada se suprime de forma natural. Por lo tanto, un medio de una monocapa se forma en cada inyección y el crecimiento de la cáscara en la superficie del núcleo es muy uniforme. La excelente calidad de la cáscara proporciona una eficiencia cuántica unitaria (ver Figura 1.5). Por lo general, los precursores de los materiales de la cáscara son estables con el aire y baratos. Un ejemplo de nanocristales core-shell hecho con este método es CdSe/CdS SILAR.

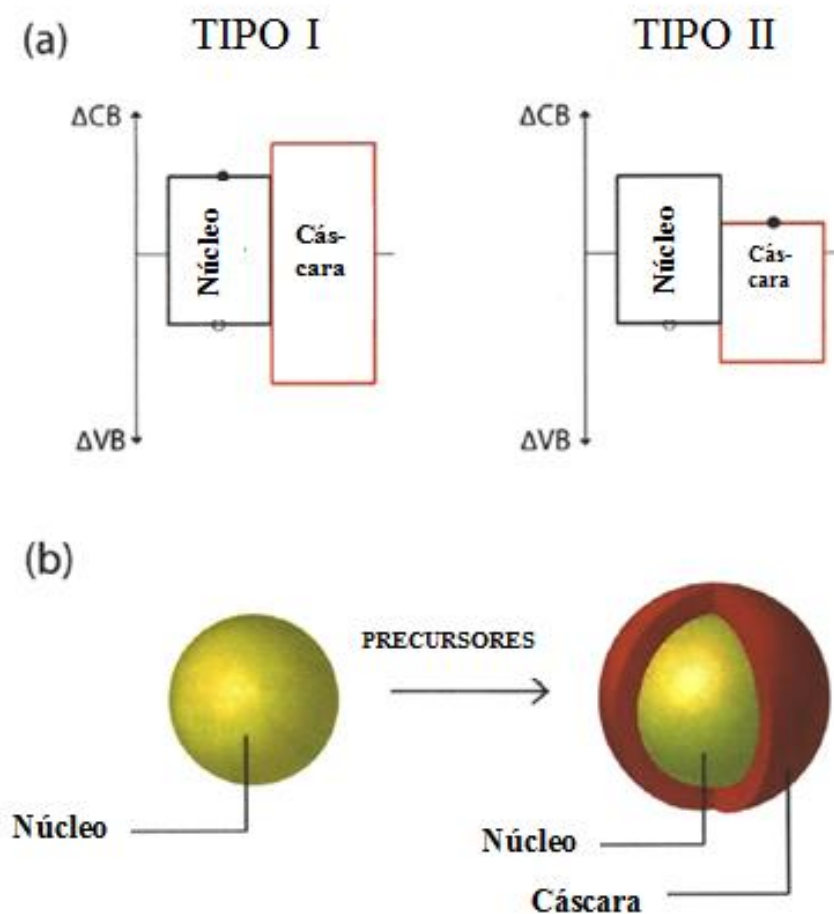


Figura 1.5. Diagrama de los puntos cuánticos en core-shell. (a) Desplazamientos de la banda para materiales core-shell Tipo I y Tipo II. (b) Esquema del crecimiento core-shell.

1.3.3 NUCLEACIÓN

Los acuerdos en la teoría de nucleación específicamente con los índices de fusión y fisión de tamaños de partículas muy pequeñas. Para mayor claridad del lenguaje, voy a considerar un cambio de fase soluto a sólido. Aunque la nucleación es un proceso inherentemente cinético, se introduce más claramente en la descripción termodinámica. En esta descripción, el cambio de energía ΔG_r , para la formación de una partícula sólida de radio r de la solución se considera en términos de la fuerza motriz de cambio de fase, la mayor variación de energía libre ΔG_V y la energía isotrópica de la interfaz de la superficie γ_{SL} . La geometría da la siguiente expresión para la variación de energía libre con la solidificación de una partícula de radio r :

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (1.2)$$

La energía de superficie da lugar a una $\Delta G > 0$ en tamaños suficientemente pequeños, incluso cuando la fuerza mayor impulsora es $\Delta G_V < 0$ (Figura 1.6). Esta barrera explica los fenómenos de sobresaturación cuando un cambio de fase no se produce, incluso cuando es termodinámicamente favorable. Termodinámicamente, las agrupaciones con radios menores que r^* , el radio crítico, serán inestables. La velocidad de nucleación es la inversa de la frecuencia a la que las fluctuaciones estadísticas dan como resultado la formación de partículas estables con $r > r^*$. La barrera de activación ΔG^* para el crecimiento de las partículas viene dada por la ecuación 1.5, mientras que el radio crítico r^* viene dado por la ecuación 1.6

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\gamma_{SL}r^{*3}}{3} = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_V} \quad (1.3)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} \quad (1.4)$$

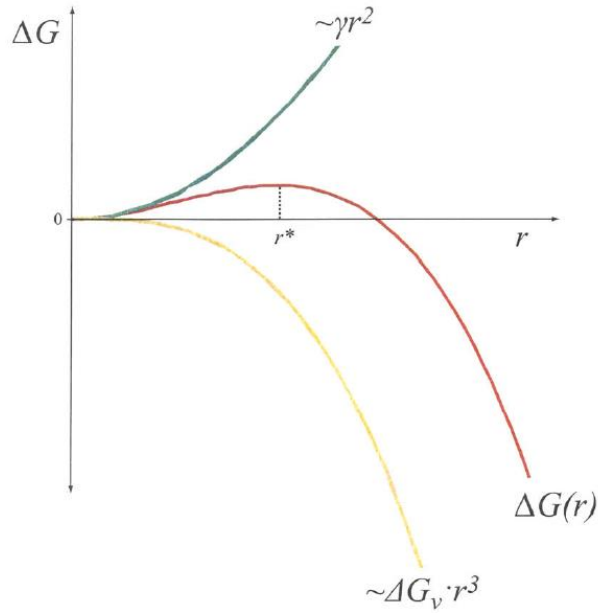


Figura 1.6. Curva que muestra la energía libre de formación de partículas como función del radio de la partícula r . También se incluyen las contribuciones de la energía libre de cambio de fase y la energía superficial (curva verde).

Claramente, la barrera de activación aumenta como el radio crítico ΔG_V disminuye. La magnitud de ΔG_V disminuye a medida que la saturación disminuye. La dependencia de ΔG_V en la concentración de monómeros es dada por la ecuación 1.7. Por lo tanto, esto implica que la nucleación será un proceso de autorregulación. Como el cambio de fase comienza a producirse a través de la formación de núcleos, la sobresaturación debe disminuir a medida que se consume el soluto. Esto reducirá ΔG_V así como la tasa de nucleación hasta que se vuelve insignificante.

$$\Delta G_V = -NkT \ln \frac{C_1}{C_1^{sat}} \quad (1.5)$$

La descripción cinética de esta imagen modifica la energía de activación para la adsorción o desorción con la energía superficial marginal. Por lo tanto una partícula con $r < r^*$ se encoge como la adición de material se ignora por la disolución, mientras que lo contrario es cierto por encima del radio crítico.

La mayor parto del crecimiento tratándose de modelos de partículas mediante la simplificación de la concentración de partículas, por el supuesto de que la adición y disolución de una única unidad monomérica son los únicos procesos pendientes (ecuaciones 1.8 y 1.9).

$$\sum_{l+p=n} k_{l,p}^{fus} C_l C_p = k_{n-1,1}^{fus} C_{n-1} C_1 \quad (1.6)$$

$$\sum_m k_m^{fus} C_m C_n = k_{n,1}^{fus} C_n C_1 \quad (1.7)$$

Por los que la ecuación para la velocidad C_n se convierte

$$\frac{dC_n}{dt} = (k_{n-1,1}^{fus} C_{n-1} C_1 + k_{n+1}^{fis} C_{n+1}) - (k_{n,1}^{fus} C_n C_1 + k_n^{fis} C_n) \quad (1.8)$$

13.4 TEORÍA Y RAZÓN DE NUCLEACIÓN DE VOLMER-WEBER

Las velocidades de nucleación se pueden modelar más simplemente como las fluctuaciones de heterofases^[29]. Suponiendo que la distribución de los grupos de tamaños $r < r^*$ sea la misma que la distribución de equilibrio si el cambio de fase era desfavorable (es decir, que $\Delta G(r) = \infty$ para todo $r > r^*$), la concentración de pseudo-equilibrio de clusters generados se puede aproximar a las ecuaciones 1.9 y 1.10.

$$r < r^* \quad C_n = C_0 e^{-\frac{\Delta G_V}{kT}} \quad (1.9)$$

$$r > r^* \quad C_n = 0 \quad (1.10)$$

Una vez que se obtiene la concentración, la velocidad de nucleación está entonces dada por la velocidad a la que se añaden átomos a un cluster de radio r^* .

1.3.5 LaMER Y DINEGAR PARA EL CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS

El trabajo de LaMer y Dinegar sobre el crecimiento de hidrosoles de azufre dispersados es el ejemplo canónico de la síntesis coloidal de partículas altamente monodispersadas. En este trabajo, los autores describen cómo un control cuidadoso de sobresaturación se puede utilizar para sintetizar un conjunto de azufre coloidal altamente monodispersado. La

concentración de soluto se incrementa por encima del umbral de nucleación para inducir una explosión temporal discreta de nucleación (Figura 1.6). La ráfaga se limita a un periodo relativamente estrecho de tiempo debido a la conservación de monómeros a núcleos estables que alivian el grado de sobresaturación de modo que la fuerza motriz para la cristalinización, ΔG_V , disminuye y la barrera de activación para la nucleación ΔG^* se eleva. Como resultado, la tasa de nucleación después de la fase II cae hasta prácticamente cero. Además, los autores muestran que, después de la nucleación, la sobresaturación se alivia por completo mediante la adición de monómeros a núcleos existentes por el crecimiento de difusión limitado. El crecimiento limitado de difusión lleva a un tamaño centrado debido al flujo de monómeros a que la superficie de la partícula es independiente del radio. Por lo tanto, los diámetros de las partículas más pequeñas aumentan más rápido que los diámetros de las partículas más grandes. Mediante la comparación de la difusividad del monómero en solución con sus tasas de crecimiento observadas y las concentraciones de partículas, LaMer y Dinegar son capaces de explicar sus observaciones cuantitativamente^[30].

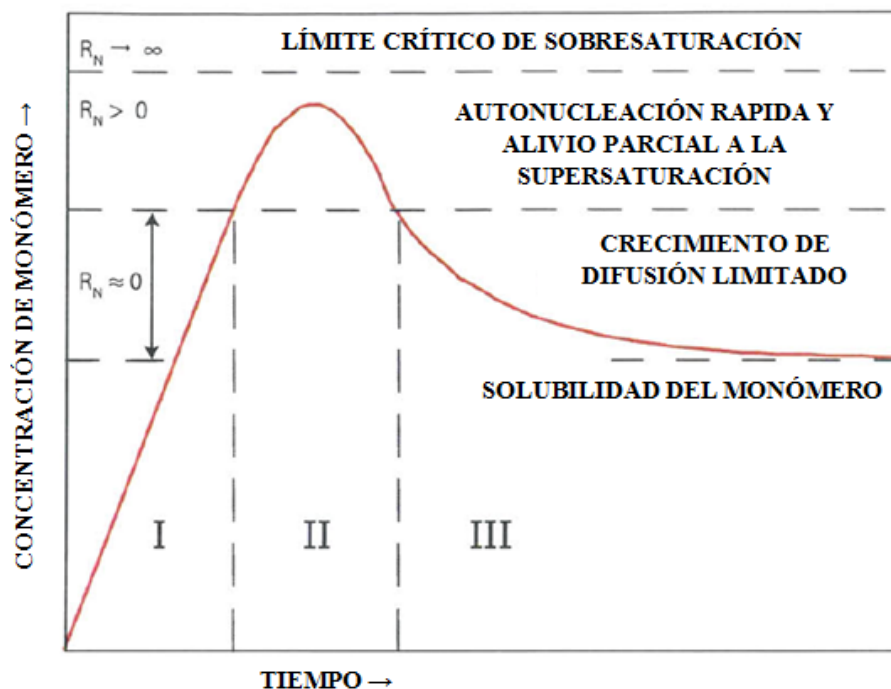


Figura 1.7. Gráfica de nucleación y crecimiento de la concentración del monómero que muestra los periodos de: (I) aumento de la concentración del monómero, (II) la nucleación rápida para aliviar parcialmente la sobresaturación, y (III) el crecimiento de difusión limitada para aliviar la sobresaturación por completo. Adaptado de [30]

1.3.6 TEORÍA PARA EL CRECIMIENTO DE LA PARTÍCULA DE LIFSHITZ, SLYOZOV Y WAGNER (MADURACIÓN DE OSTWALD)

En sobresaturaciones bajas, el proceso conocido como maduración de Ostwald describe la evolución de una población de partículas debido a la diferencia de solubilidades, como consecuencia del efecto de Gibbs-Thompson. El aumento del potencial químico de los átomos en partículas más pequeñas se debe al aumento de la curvatura (ecuación 1.11)

$$C(r) = C_0 \exp\left(\frac{2\gamma V_{Molar}}{rRT}\right) \quad (1.11)$$

Este potencial químico depende del tamaño permitiendo el crecimiento de partículas más grandes a expensas de las más pequeñas. El efecto sobre un conjunto de partículas es que el volumen de la partícula de tamaño promedio crece linealmente con el tiempo^[31]. En el contexto de la síntesis de partículas del proceso de maduración de Ostwald se caracteriza por tres cosas:

1. Disminución en el número (concentración) de las partículas presentes en la disolución
2. Aumento del tamaño promedio (*Diámetro* $\propto t^{1/3}$)
3. Aumento de la poli-dispersidad

1.4 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES.

Las propiedades ópticas de absorción y su fotoluminiscencia dependen del tamaño del punto cuántico y del tipo de punto cuántico como se ve en la Figura XXX. El confinamiento cuántico permite que el límite de absorción y el pico de fotoluminiscencia para tamaños sintonizados estén por encima para energías de la banda prohibida. Por otra parte, el crecimiento del shell ofrece un medio adicional para controlar las características de energía del borde la banda cambiando panorama de confinamiento. Es deseable que el ancho de línea sea estrecho para las aplicaciones y el estudio fundamental. Por supuesto, debido a la dependencia del tamaño de los espectros ópticos, la inhomogeneidad de los

tamaños conduce a un ancho de línea mayor de las líneas espectrales. Para CdSe, el punto cuántico mejor estudiado y con mayor éxito, el ancho de la línea de fotoluminiscencia es homogéneo (aquellas que representa el PL de un solo punto cuántico) van de 50-60 meV [32]. En las mejores muestras de puntos cuánticos core-shell de CdSe (CdS) [33], el ancho de línea en el ensamble y el ancho de línea homogéneo son casi idénticos. Sin embargo, para otros materiales tales como InP e InAs, la falta de homogeneidad de la muestra domina el ancho de la línea espectral [32,33].

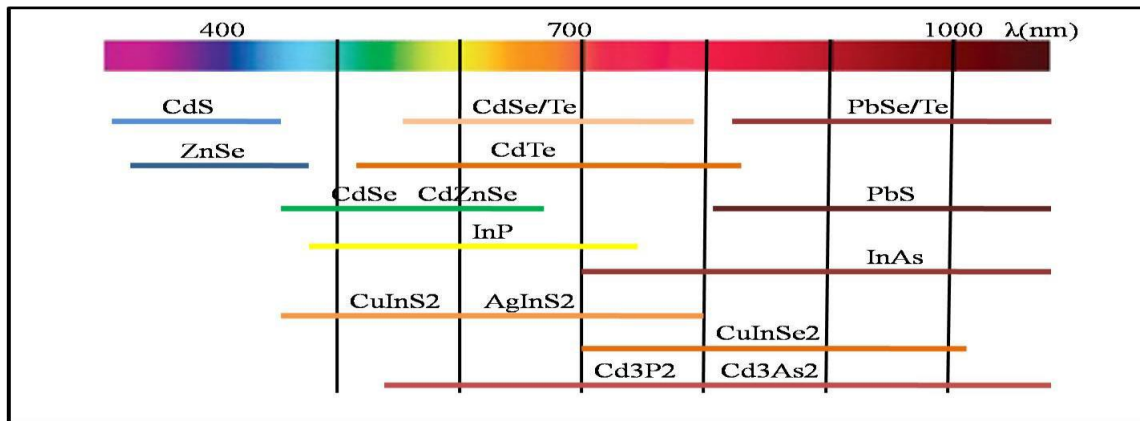


Figura 1.8. Diagrama que muestra el rango de absorción de los diferentes puntos cuánticos binarios y ternarios.

El alto rendimiento cuántico también es fundamental para muchas aplicaciones. El decaimiento en la fluorescencia está relacionado con la presencia de defectos en la interfase entre el núcleo y el shell, así como en la superficie de la nanopartícula. Nuevamente, los puntos cuánticos de CdSe son los que mayor rendimiento reportado [33]. Sin embargo, hasta este momento, los puntos cuánticos de otros materiales no llegan hasta este nivel de rendimiento. Los puntos cuánticos reportados con mayor eficiencia cuántica son los siguientes InP(ZnS) con 70% [34], PbS y PbSe con 60% [35], InAs(CdSe) con 30%; algunos autores han reportado valores de hasta 90% [36]*.

Existen otros fenómenos interesantes asociados con la emisión de los puntos cuánticos. Estos incluyen “intermitentes” en la emisión de los puntos cuánticos, así como la difusión del espectro de un solo punto cuántico [37]. A pesar de estos problemas se vuelven

* Las mediciones de QYS absolutos es un reto, las normas para colorantes en infrarrojos no son fiables y los QYS reportados se han encontrado que pueden tener variaciones hasta en un factor de 10 [38].

importantes para ciertas aplicaciones (entornos de alto flujo y rastros de partículas individuales), lo que no será revisado en este trabajo.

1.5 APLICACIONES DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES QDs

A pesar de que los puntos cuánticos son un sistema modelo para el estudio fundamental, el interés en su desarrollo es debido principalmente a la creencia de que sus propiedades los hacen valiosos para las aplicaciones. Los puntos cuánticos compiten con moléculas orgánicas para aplicaciones en etiquetado biológico, iluminación de estado sólido y dispositivos optoelectrónicos de solución procesable.

1.5.1 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Un resurgimiento del interés por la energía renovable ha impulsado la investigación sobre la energía fotovoltaica de los puntos cuánticos (PV). Los puntos cuánticos generalmente representan el medio absorbente. La asimetría en los contactos impulsa la separación de cargas para producir energía. Aunque los puntos cuánticos son malos conductores relativos a los semiconductores en bulto, que pueden ser procesados en solución. La procesabilidad de la solución significa que los dispositivos fotovoltaicos de puntos cuánticos pueden ser producidos en masa usando técnicas de producción altamente rentables.

Otra razón es porque las celdas solares de puntos cuánticos han atraído el interés y la financiación en la posibilidad de generación de multi-excitones eficientes (MEG). La MEG se produce cuando se absorbe un fotón de alta energía (energía $>2x$ de banda prohibida) y genera dos excitones, lo cual reduce las pérdidas de termalización que reducen la eficiencia de conversión de energía radiativa en energía eléctrica^[39]. El grado en el que la MEG se ve reforzada con los puntos cuánticos es objeto de controversia, actualmente se ha encontrado que es inferior a lo reportado^[40].

La mayoría de la investigación en puntos cuánticos con aplicaciones fotovoltaicas y detectores se ha centrado en la mejora de las propiedades conductoras de las películas de los puntos cuánticos. Esto implica en primer lugar el estudio y la modificación de la pasivación de la superficie para eliminar o reducir recombinaciones no radiativas y trampas de estados cargados, lo que aumenta el acoplamiento entre los puntos cuánticos además de controlar el tipo y la densidad de carga^[41].

1.6 REFERENCIAS

- [1] Ekimov, A.I.O., A. A., Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals **1981**.
- [2] Reed, M.A., et al., Observation of Discrete Electronic States in a Zero-dimensional Semiconductor Nanostructures. *Physics Review Letter*, **1998**. 60(6): p. 535-537.
- [3] Norris, D.J., Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) Quantum Dots **1995**.
- [4] Murray, C.B., C.R. Kagan, and M.G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annual Review of Materials Research*, **2000**. 30: p. 545-610.
- [5] Dabbousi, B.O., et al., (CdSe) ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, **1997**. 101(46): p. 9463-9475.
- [6] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature* **2002**, 420, 800.
- [7] P. Reiss, "Synthesis of semiconductor nanocrystals in organic solvents", in *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*, A. Rogach, Ed. Springer, **2008**, pp. 35-72.
- [8] P. Jongnam, J. Jin, K. Soon Gu, J. Youngjin, H. Taeghwan, *Angew. Chem.* **2007**, 46, 4630.
- [9] R. G. Xie, J. X. Zhang, F. Zhao, W. S. Yang, and X. G. Peng, Synthesis of Monodisperse, Highly Emissive, and Size-Tunable Cd₃P₂ Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 13, pp. 3820-3822, **2010**.
- [10] P. M. Allen and M. G. Bawendi, Ternary I-III-VI quantum dots luminescent in the red to near-infrared, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 29, pp. 9240-+, **2008**.
- [11] M. Hines and G. Scholes, Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, vol. 15, no. 21, pp. 1844-1849, **2003**.
- [12] P. Reiss, M. Protiere, and L. Li, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small*, vol. 5, no. 2, pp. 154-168, **2009**.
- [13] I. Ekimov, A. A. Onushchenko, A. V. Tzehomskii. *Sov. Phys. Chem. Glass*, 6, 511, **1980**.

- [14] A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, 301, **1982**.
- [15] Al. L. Efros and M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 475, **2000**.
- [16] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nat Mater*, 4, 138, **2005**.
- [17] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, 281, 2013, **1998**.
- [18] P. M. Allen, B. J. Walker, M. G. Bawendi, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 760, **2010**.
- [19] P. M. Allen, W. Liu, V. P. Chauhan, J. Lee, A. Y. Ting, D. Fukumura, R. K. Jain, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 470, **2009**.
- [20] P. M. Allen, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 9240, **2008**.
- [21] V. L. Tassev, D. F. Bliss, *Journal of Crystal Growth*, 310, 4209, **2008**.
- [22] J. Stranski. L. Krastanov, *Akad. Wiss. Lit. Mainz*, 146, 792, **1939**.
- [23] C. h. Chiu, Z. Huang, C. T. Poh, *Physical Review Letters*, 93, 136105, **2004**.
- [24] B. A. Joyce, D. D. Vvedensky, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 46, 127 **2004**.
- [25] H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 305 **2007**.
- [26] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 13032 **2006**.
- [27] S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, M. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 11466 **2003**.
- [28] D. V. Talapin, J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadler, A. P. Alivisatos, *Nano Letters*, 7, 2951 **2007**.
- [29] M. Volmer and A. Weber, Germ formation in oversaturated figures, *Zeitschrift für Physiologische Chemie-stoichiometrie und Verwandtschaftslehre*, vol. 119, no. 3, pp. 277-301, **1926**.
- [30] V. LaMer and R. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, no. 11, pp. 4847-4854, **1950**.

- [31] I. Lifshitz and V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 19, no. 1-2, pp. 35-50, Apr. **1961**.
- [32] J. Cui, A. P. Beyler, L. F. Marshall, Chen, D. K. Harris, D. D. Wanger, X. Brokmann, and M. G. Bawendi, Direct probe of spectral inhomogeneity reveals synthetic tunability of single-nanocrystal spectral linewidths, *Nature Chemistry*, Jun. **2013**
- [33] Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, and M. G. Bawendi, Compact high-quality CdSeCdS coreshell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking, *Nature Materials*, vol. 12, no. 1, pp. 1-7, Feb. **2013**.
- [34] L. Li and P. Reiss, One-pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 35, pp. 11588-11589, **2008**.
- [35] E. Semonin, J. C. Johnson, J. M. Luther, A. G. Midgett, A. J. Nozik, and M. C. Beard, Absolute Photoluminescence Quantum Yields of IR-26 Dye, PbS, and PbSe Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 16, pp. 2445-2450, Aug. **2010**.
- [36] C. Murray, Synthesis and Characterization of II-VI Quantum Dots and Their Assembly into 3D Quantum Dot Superlattices, Doctor of Philosophy, MIT, **1995**.
- [37] D. E. Gómez, M. Califano, and P. Mulvaney, Optical properties of single semiconductor nanocrystals. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 8, pp. 4989-5011, **2006**.
- [38] E. Semonin, J. C. Johnson, J. M. Luther, A. G. Midgett, A. J. Nozik, and M. C. Beard, Absolute Photoluminescence Quantum Yields of IR-26 Dye, PbS, and PbSe Quantum Dots, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 16, pp. 2445-2450, **2010**.
- [39] E. H. Sargent, Infrared photovoltaics made by solution processing, *Nature Photonics*, vol. 3, no. 6, pp. 325-331, Jun. **2009**.
- [40] X. Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos, Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: Focusing of Size Distributions, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 21, pp. 5343-5344, Jun. **1998**.
- [41] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller, Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study,

The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, no. 49, pp. 12 278-12 285,
Dec. **2001**.

*Pones tu pie en el camino
y si no cuidas tus pasos,
nunca sabes a donde te pueden llevar.
J. R. Tolkien*

CAPITULO

2

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DEPOSITADOS SOBRE PELÍCULAS DE TiO₂

Se sintetizaron puntos cuánticos de PbSe (selenuro de plomo) como principal estudio del trabajo mediante la síntesis a través de la línea de Schlenk con modificaciones^[1], la cual se basa en la fundición de los precursores de Pb y Se a diferentes temperaturas de nucleación y crecimiento, así como el tiempo de reacción. Asimismo, también se sintetizaron puntos cuánticos de CdS (sulfuro de cadmio) y ZnS (sulfuro de zinc) mediante la técnica SILAR. Las nanopartículas semiconductoras fueron caracterizadas bajo diferentes técnicas ópticas y electroquímicas, como son la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) para estudiar la morfología y el tamaño de los puntos cuánticos de PbSe; se analizaron algunas propiedades ópticas como la absorción por medio de espectroscopía UV-VIS-NIR. Además este material fue empleado para la sensibilización de celdas fotovoltaicas de TiO₂ a las cuales se le estudiaron sus propiedades fotovoltaicas como curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V), e IPCE. También se calcularon los diferentes niveles de energía para las componentes de la celda, lo cual ayuda a comprender un poco el funcionamiento de cada una de las configuraciones de la celda.

2.1 SINTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE PbSe

Las nanopartículas de PbSe se sintetizaron siguiendo la síntesis de Schlenk^[2,3] con modificaciones. Los precursores usados fueron polvos de acetato de plomo trihidratado (Pb) ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y selenio (Se), diphenyl ether (DPE) ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$), ácido oleico (OA) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) la decisión de formar oleatos fue con el propósito de disminuir defectos en la superficie y Trioctylphosphine (TOP) ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$) son usados como dispersores de los puntos cuánticos. Los puntos cuánticos fueron obtenidos en una caja de guantes bajo atmósfera inerte siguiendo el diagrama de flujo (Figura 2.1) que consistió en la mezcla de una solución de SeTOP, es decir, 0.2 gr de Selenio en polvo con 1.6 ml de TOP y se deja agitando por una hora para asegurar la disolución completa del selenio; en un matraz de tres bocas se pesan 0.1gr de acetato de plomo trihidratado, 0.34ml de OA y 5.0ml de DPE. Estos materiales se calientan en un matraz a diferentes temperaturas de nucleación (100, 150 y 180°C) en la cual se asegura la completa disolución del Pb(acetato) con los dispersores mediante la agitación por una hora bajo atmósfera inerte, logrando una solución transparente, la solución se sigue calentando a un rango de temperatura de crecimiento (60, 80, 130, 100 y 180°C) a la cual se le inyecta ~1.5ml de la solución SeTOP, lo que resulta en un descenso de temperatura de aproximadamente 20°C (Figura 2.2). La temperatura nuevamente se incrementa para permitir el crecimiento de los nanocristales a un rango de temperatura de 100-180°C, en donde se varía el tiempo de reacción desde 1 a 13 minutos para variar los tamaños de los nanocristales y por ende diferentes espectros de absorción. Los cambios en los parámetros de la preparación de diferentes tamaños de las nanopartículas de PbSe se resumen en la Tabla 1.

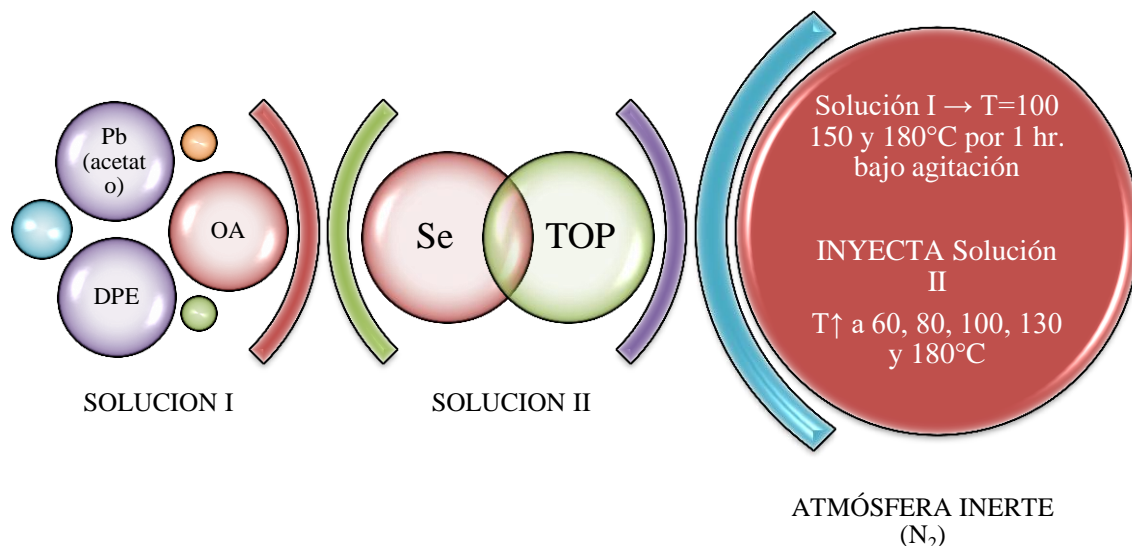


Figura 2.1. Diagrama que muestra la síntesis de puntos cuánticos de PbSe.

La solución de puntos cuánticos de PbSe se deja enfriar a temperatura ambiente para después añadir aproximadamente 10 ml de tolueno; el solvente utilizado depende de la carga superficial de los puntos cuánticos. Los puntos cuánticos coloidales se limpian mediante precipitación y decantación usando metanol y una centrifugación a 3000 rpm, para después suspender los puntos cuánticos nuevamente en tolueno^[4,7,8,9]. (ver Figura 2.3)

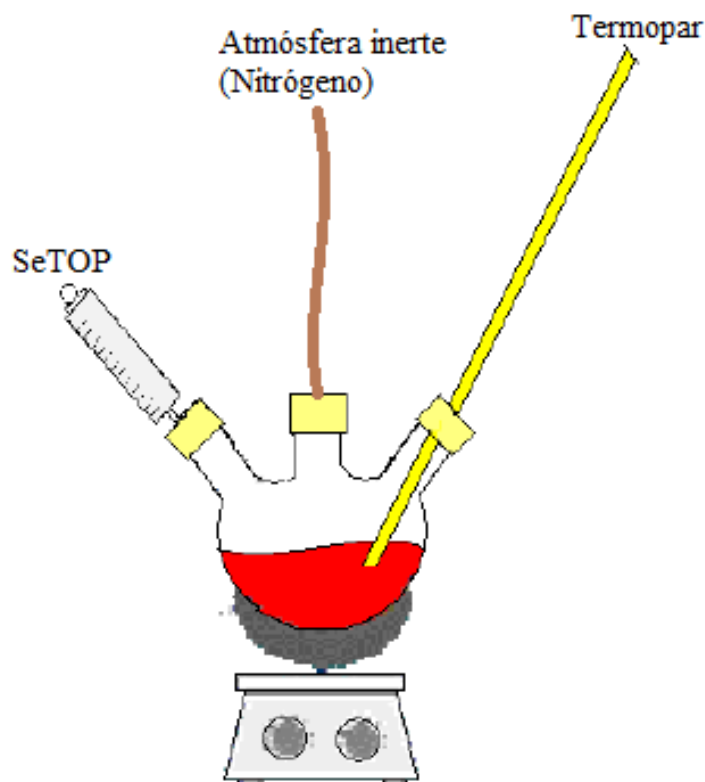


Figura 2.2. Diagrama de la síntesis de puntos cuánticos de PbSe.

SÍNTESIS	SOLUCIÓN 1	SOLUCIÓN 2	TEMP. NUCLEACIÓN	TEMP. CRECIMIENTO	TIEMPO DE REACCIÓN
PbSe1	Acet. Plomo (0.26mmol) OA (1mmol) DPE (5ml)	TOP (1.6ml) Se (2.5mmol)	180°C	180°C	~1min
PbSe2	Acet. Plomo (0.26mmol) OA (1mmol) DPE (5ml)	TOP (1.6ml) Se (2.5mmol)	100°C	180°C	~5min
PbSe3	Acet. Plomo (0.26mmol) OA (1mmol) DPE (5ml)	TOP (1.6ml) Se (2.5mmol)	100°C	80°C	~5min
PbSe4	Acet. Plomo (0.26mmol)	TOP (1.6ml) Se (2.5mmol)	100°C	100°C	~8min

	OA (1mmol)				
	DPE (5ml)				
PbSe5	Acet. Plomo (0.26mmol)	TOP (1.6ml) Se (2.5mmol)	150°C	130°C	~10min
	OA (1mmol)				
	DPE (5ml)				
PbSe6	Acet. Plomo (0.26mmol)	TOP (1.6ml) Se (2.5mmol)	100°C	60°C	~13min
	OA (1mmol)				
	DPE (5ml)				

Tabla 1. Variaciones de las condiciones de temperatura y tiempo de reacción para los puntos cuánticos de PbSe.



Figura 2.3. Fotografía que muestra los puntos cuánticos coloidales de selenuro de plomo (PbSe) con las variaciones de temperatura de nucleación y crecimiento, así como el tiempo de reacción.

2.2 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂

Para el ensamblado de la celda solar (Figura 2.6) se emplearon diferentes capas de películas de TiO₂ (Titania) cada una de ellas con diferentes denominaciones y funciones^[5,6]: capa compacta, capa transparente y capa dispersora; todas ellas depositadas mediante spray pyrolysis y mediante la técnica Doctor-Blade como se describe a continuación.

- Capa Compacta (Spray Pyrolysis)

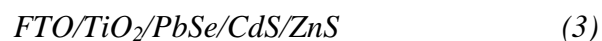
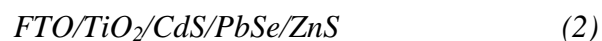
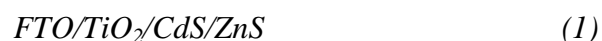
Para el depósito de la primera capa de TiO₂, se prepara una solución de 12.0gr de acetylacetona e isopropóxido de titania respectivamente, en 16.0gr de Etanol Absoluto (ETOH). Se realiza un rocío 3 veces sobre el FTO previamente calentado a una temperatura ~430-440°C, usando una pistola de pintura a 1bar de presión; posteriormente se le realiza un recocido en un horno a 450°C por 30min.

- Capa Transparente y Dispersora (Doctor Blade)

El depósito de la segunda y tercera capa de TiO₂ se realiza mediante la técnica de Doctor Blade la cual consiste en un recubrimiento o revestimiento con cuchilla, es un método de procesamiento para la fabricación de películas en sustratos rígidos o flexibles. Una vez realizado el recubrimiento para la capa transparente empleando una pasta 18NR-T (DYESOL) con un tamaño de partícula de ~40nm, se hace un secado a 90°C para poder depositar la segunda pasta WER2-O (DYESOL) con un tamaño de partícula de ~250nm, para volver a secar y nuevamente dar una recocido, el cual proporciona una estructura anatasa cristalina y remueve compuestos orgánicos. La dispersión proporcionada por la última capa ofrece una segunda oportunidad de que los sensibilizantes capturen la luz lo cual aumenta la eficiencia del dispositivo.

- Sensibilización de películas de TiO₂ con puntos cuánticos

Con el objetivo de evaluar la contribución del punto cuántico de PbSe en celdas solares, se construyeron diferentes configuraciones a partir de una referencia, como se muestra a continuación



La construcción de la celda fotovoltaica se lleva a cabo de la siguiente manera, se garantiza que el sustrato conductor (FTO) esté limpio con un lavado de agua y jabón, posteriormente se pone en un baño ultrasónico en una solución de acetona y alcohol

isopropílico durante 30 minutos. Una vez que el sustrato está limpio se procede al depósito de las tres capas de TiO₂ sobre el FTO, para así tener el fotoelectrodo a sensibilizar.

En todas las muestras se sensibilizó el fotoelectrodo con las técnicas descritas a continuación de electroforesis y SILAR, para depositar PbSe y CdS, ZnS respectivamente.

- Electroforesis

La electroforesis separa partículas en base al movimiento inducido por un campo eléctrico. El campo eléctrico resulta de la aplicación de una fuerza sobre las partículas que es proporcional a su carga o potencial de superficie. La fuerza resultante induce una velocidad diferente en las distintas macromoléculas. En otras palabras, si se aplica un campo eléctrico durante un periodo de tiempo dado a través de una matriz que contiene una mezcla de macromoléculas con diferentes potenciales de superficie, las moléculas estarán en diferentes lugares al detener el campo (Figura 2.4).

El estudio del movimiento electroforético se enfoca en el potencial eléctrico de la superficie de la macromolécula, y la relación de ese potencial con la velocidad del objeto en el campo eléctrico. El potencial de superficie está causado por la interacción de la superficie de la molécula con el medio que la rodea. Una separación de carga entre una capa delgada en la superficie de la partícula y otra capa delgada en el medio alrededor de ella resulta de una interfase entre las dos superficies. Esta separación de carga resulta a su vez en una cierta densidad de carga en cada capa y en consecuencia en un potencial eléctrico entre capas. El campo eléctrico aplicado a la matriz actúa sobre esta densidad de carga. Así, las partículas de la muestra y del solvente se moverán en direcciones opuestas debido a las cargas diferentes. Las partículas pueden separarse también en base a la carga.

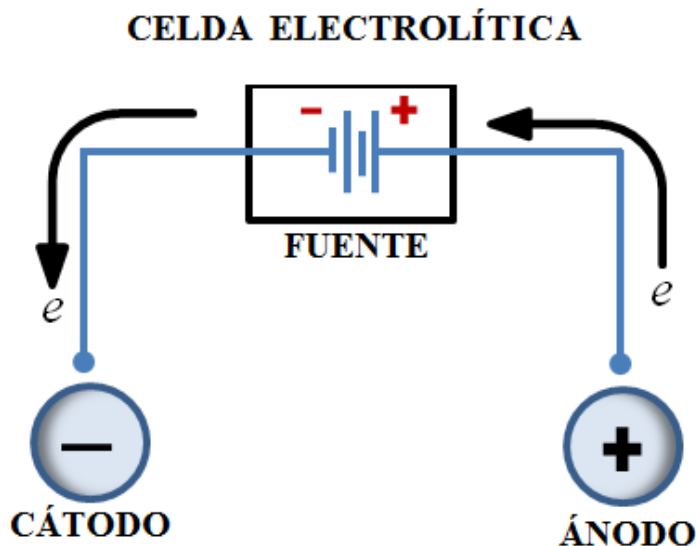


Figura 2.4. Diagrama ilustrativo de la electroforesis.

- Síntesis de puntos cuánticos de CdS y ZnS sobre TiO_2 mediante técnica SILAR

La técnica de adsorción iónica y capa de reacción (SILAR) se basa principalmente en la adsorción y reacción de los iones a partir de las soluciones y el crecimiento entre cada inmersión en diferentes solventes para evitar una precipitación homogénea en la solución. La colección de una sustancia en la superficie de otra se conoce como la adsorción, es la base fundamental del Método SILAR. El término de adsorción se puede definir como la capa interfacial entre dos fases en un sistema, la adsorción se puede esperar cuando dos fases heterogéneas se ponen en contacto uno con el otro. Por lo tanto, se tienen tres posibles sistemas de adsorción como gas-sólido, líquido-sólido y gas-líquido. En el método SILAR, sólo interesa la adsorción en el sistema líquido-sólido, la misma es un proceso exotérmico, por lo que se tiene un fenómeno de superficie entre los iones y la superficie de sustrato y es posible debido a la fuerza de atracción entre los iones en la solución y la superficie del sustrato. Estas fuerzas pueden ser de cohesión, Van-der Waals o fuerza química atractiva. Los átomos o moléculas de la superficie del sustrato no están rodeados por átomos o moléculas de su especie en todos los lados, por lo tanto, poseen una fuerza desequilibrada o residual que mantiene las partículas al sustrato. Los factores como la temperatura de la solución, la presión, la naturaleza del sustrato, la concentración de la solución, el área del

sustrato, etc. afectan el proceso de adsorción. La reacción en la pre-adsorbido (cationes) y recién adsorbidos (aniones) forma las películas delgadas de material deseado.

En la Figura 2.5, se aprecia el ilustrativo del proceso SILAR, llevado a cabo mediante la inmersión y un periodo de secado de la muestra; en dónde el número I corresponde al depósito de acetatos de Cd y Zn (~ 0.1 mol/L) disuelto en etanol absoluto y agua tridestilada respectivamente, el número II es el correspondiente del lavado en etanol absoluto y agua tridestilada para quitar compuesto que no reaccionó, el número III es una inmersión al sulfuro de sodio ($Na_2S \cdot 9H_2O$) (~ 0.1 mol/L) disuelto en metanol-agua (1:1) y agua tridestilada; finalmente el número IV es un lavado nuevamente; considerando entre cada proceso un secado de la muestra.

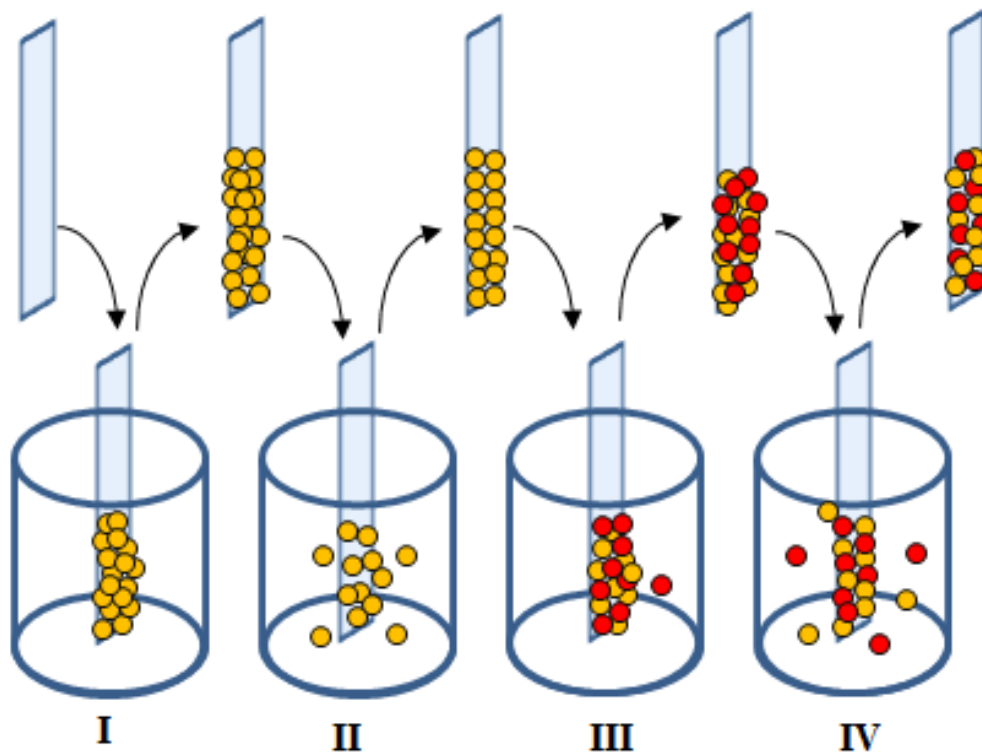


Figura 2.5. Diagrama representativo del proceso SILAR.

De manera que la celda de referencia es la número 2, las diferentes configuraciones presentadas se deben a un acomodo particular de las bandas de valencia y conducción las cuales permiten el transporte de carga en la celda.

- Electrolito y contraelectrodo

Para regenerar el material sensibilizante a través del transporte de huecos, es necesario que ocurra una reacción redox entre dos compuestos, en donde el sensibilizante toma el papel de compuesto a reducirse y el electrolito el compuesto a oxidarse.

El electrolito empleado en la medición del dispositivo es polisulfuro (S^{2-}/S_x^{2-}), el cual consiste en una solución 1M de Na₂S·9H₂O (sulfuro de sodio nonahidratado), 1M de S (azufre), 0.1M de NaOH (hidróxido de sodio) en agua desionizada. Desde la perspectiva de una reacción química, la oxidación ocurre en la interacción del fotoánodo con el electrolito de la siguiente manera



En el contraelectrodo, la reducción ocurre de la siguiente manera, donde S_x^{2-} es transformado a S^{2-}



La ecuación anterior se cree que aumenta la tasa de recuperación de los huecos, lo cual se traduce en un mayor rendimiento de la celda solar. Lo anterior es un proceso ideal de fotogeneración; sin embargo, sólo una fracción de los fotones absorbidos completa el ciclo, mientras que el resto pasa por alguno de los procesos de recombinación ya sean indeseadas o bien se dé la corrosión del material.

Dado que el proceso de reducción se lleva a cabo en la interfase entre el electrodo y el electrolito, es preferible que el material que toma el papel de contraelectrodo sea catalíticamente* activo a reducir al electrolito, es decir, la elección del contraelectrodo

* La velocidad de una reacción química sea acelerada.

depende del electrolito empleado. Para este caso, el contraelectrodo empleado es a base de cobre (latón) ya que posee una alta actividad catalítica en la reducción de polisulfuros; el contraelectrodo se somete a un baño de ácido clorhídrico (HCl 38%) por ~30 minutos, lo cual deja una capa expuesta de cobre. En la Figura 2.6 se muestra el ensamblado completo de una celda fotovoltaica de TiO_2 sensibilizada con puntos cuánticos de PbSe + SILAR.

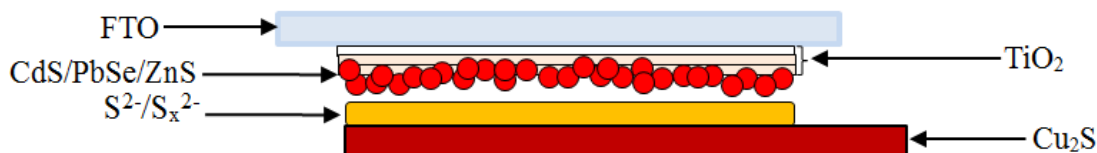


Figura 2.6. Diagrama de la celda de TiO_2 con puntos cuánticos de PbSe + SILAR.

2.5 ESPECTROCOPIA UV-VIS

La espectroscopía UV-VIS mide el espectro de absorción en la región UV- VIS (Figura 2.7). Se basa en el principio de la ley de Lambert-Beer de transmisión en que la absorción de centros en una solución dada. Un espectrofotómetro UV-VIS es un instrumento inherente simple, que consiste en una fuente de luz, un soporte simple, una rejilla de difracción ya sea un monocromador o un prisma utilizado para dispersar las diferentes longitudes de onda, y por supuesto, un detector. La fuente es por lo general un filamento de tungsteno o un diodo emisor de luz, mientras que el detector puede ser un tubo fotomultiplicador, un fotodiodo, o un dispositivo de carga acoplada (CCD). En un solo instrumento de haz toda la luz pasa a través de la muestra, el espectrómetro es calibrado por una corrección de línea de base en el que la absorbancia de una sustancia de referencia se establece como el valor de la línea de base y luego la absorbancia de todas las sustancias se miden con respecto a la sustancia puesta a cero inicial.

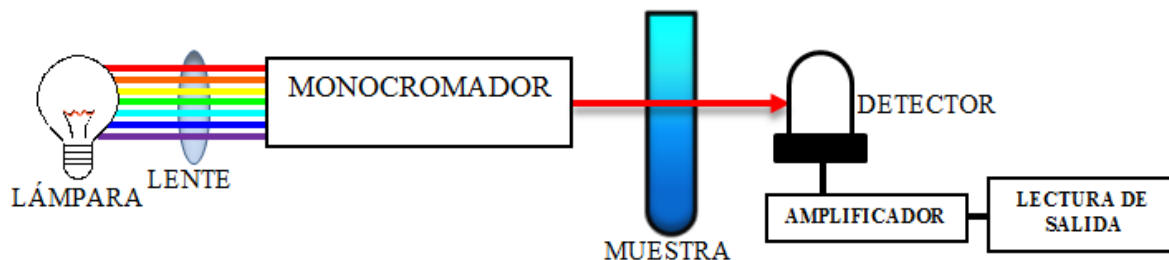


Figura 2.7. Diagrama de un espectrofotómetro UV-VIS.

2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un método adaptado para el estudio de la morfología de superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que “barre” un área determinada sobre la superficie de la muestra.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos: un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico. Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir el diámetro del haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra. Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica; y finalmente, una salida conectada a una o varias bombas que producen vacío.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la muestra.

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos presentes en la muestra.

2.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) permite un estudio morfológico de nanobarras ya que forma la imagen de la celosía característica de la nanopartícula, para de este modo determinar la morfología, el tamaño y la identidad estructural de la nanopartícula a estudiar.

El TEM (Figura 2.8) funciona sobre un principio similar a un microscopio óptico de transmisión, sin embargo en lugar de utilizar los fotones como la fuente de formación de imágenes, se utilizan electrones; lentes electromagnéticas sustituyen a las lentes de cristal y las imágenes se visualizan en una pantalla fluorescente en lugar de un ocular. Debido a la pequeña longitud de onda de De Broglie de los electrones, los TEM son capaces de formar imágenes a una resolución significativamente más alta que los microscopios de luz. Un mero ajuste de la velocidad de los electrones puede producir imágenes en el intervalo de nanómetros; cuanto más rápido se mueven los electrones con longitud de onda más corta, mayor es la calidad y el detalle de la imagen. En un microscopio TEM, un haz de electrones producidos por un filamento de tungsteno se transmite a través de la muestra colocada sobre una rejilla ultra fina especial, el haz interactúa con la muestra, pasa a través de ella, es dispersada y forma de esta manera una imagen; esta imagen se magnifica y se centra en una pantalla fluorescente o una cámara CCD. Con el fin de obtener imágenes en el rango nanométrico, además, es necesario un voltaje alto típicamente alrededor de 100 kV.

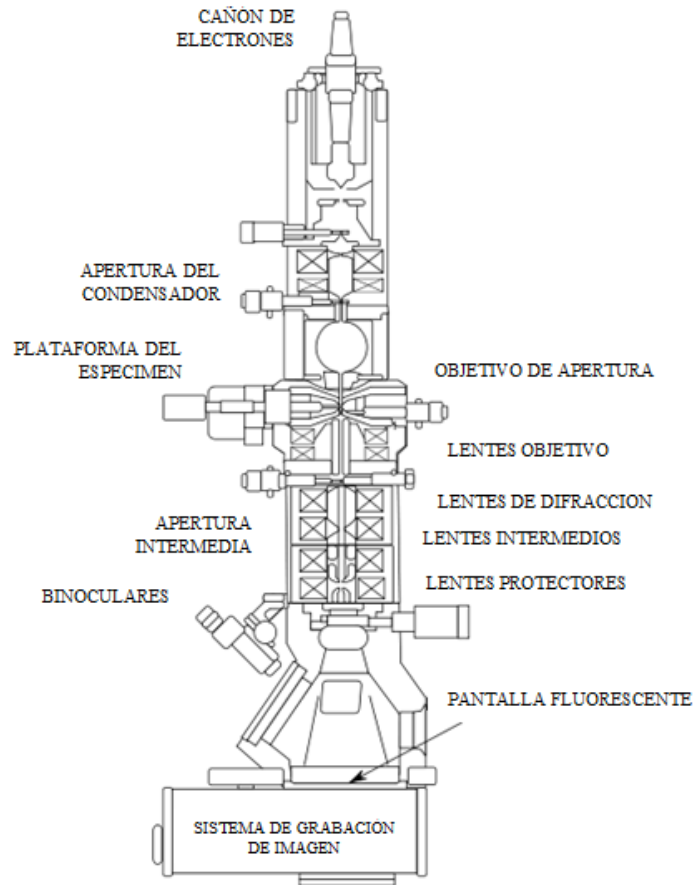


Figura 2.8. Componentes básicos de un TEM.

Al igual que con otras técnicas la TEM tiene sus desventajas, la más importante, es la preparación de muestras, ya que las partículas deben ser lo suficientemente densas para ser fotografiada, y ser lo suficientemente diluible para evitar la aglomeración. Además, tiene que ser de electrones transparentes y ser capaces de resistir el vacío. A pesar de todos estos posibles inconvenientes, la TEM sigue siendo una de las técnicas más avanzadas en la caracterización por imagen de nanopartículas debido a la alta resolución alcanzada a través de ella en comparación con otras técnicas disponibles como Rayos-X.

2.8 PROPIEDADES FOTOVOLTAICAS

Para comprender el funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico, es necesario comprender los conceptos que se emplean al hacer referencia a las celdas solares, como lo son la radiación solar, así como los principios fundamentales del funcionamiento y parámetros de una celda solar, a través de diferentes pruebas electroquímicas, las cuales

consisten en monitorear el voltaje o la corriente generada por la celda al aplicarle un estímulo, que en este caso será luz proveniente de un simulador solar Oriel Sol 3A, cuya intensidad puede ser ajustada empleando un calibrador NREL y una celda de silicio (Si) que posee un filtro KG-2, para obtener la intensidad deseada de 1 sol (100 mW/cm^2); además de un potencióstato/galvanostato Gamry (Reference 600).

2.8.1 PARÁMETROS FOTOVOLTAICOS

Una de las principales caracterizaciones de las celdas fotovoltaicas es la de obtener la eficiencia de conversión de energía, es decir conversión de luz a energía eléctrica; es por ello que las curvas J-V son un buen método de caracterización rápida, del cual se pueden extraer 4 parámetros importantes^[5,6,10] (voltaje de circuito abierto, corriente de corto circuito, factor de llenado y eficiencia).

El punto donde la potencia es máxima se encuentra en el cuarto cuadrante como lo muestra la Figura 2.9, en la curva de densidad de corriente-voltaje (J-V) y se determina por el valor máximo del producto de la densidad de corriente J_{max} y el voltaje V_{max} (Figura 2.9). El ideal de una curva (J-V) puede tener la forma de un rectángulo y su eficiencia se determina como una zona de líneas diagonales como se muestra en la figura, es decir, el producto de la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) relacionada con la generación de electrones así como de su inyección; y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) relacionado con los niveles de energía de los materiales. Sin embargo, existen pérdidas de energía en una celda solar dadas por distintas causas, por ejemplo fuga de electrones, recombinaciones electrón-hueco o resistencia al flujo de los portadores de carga; para evaluar estas pérdidas (*FF* por sus siglas en inglés), el cual se define como la razón entre la potencia ideal de la celda ($J_{sc} \cdot V_{oc}$) y la potencia máxima real.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \times 100 \quad (2.4)$$

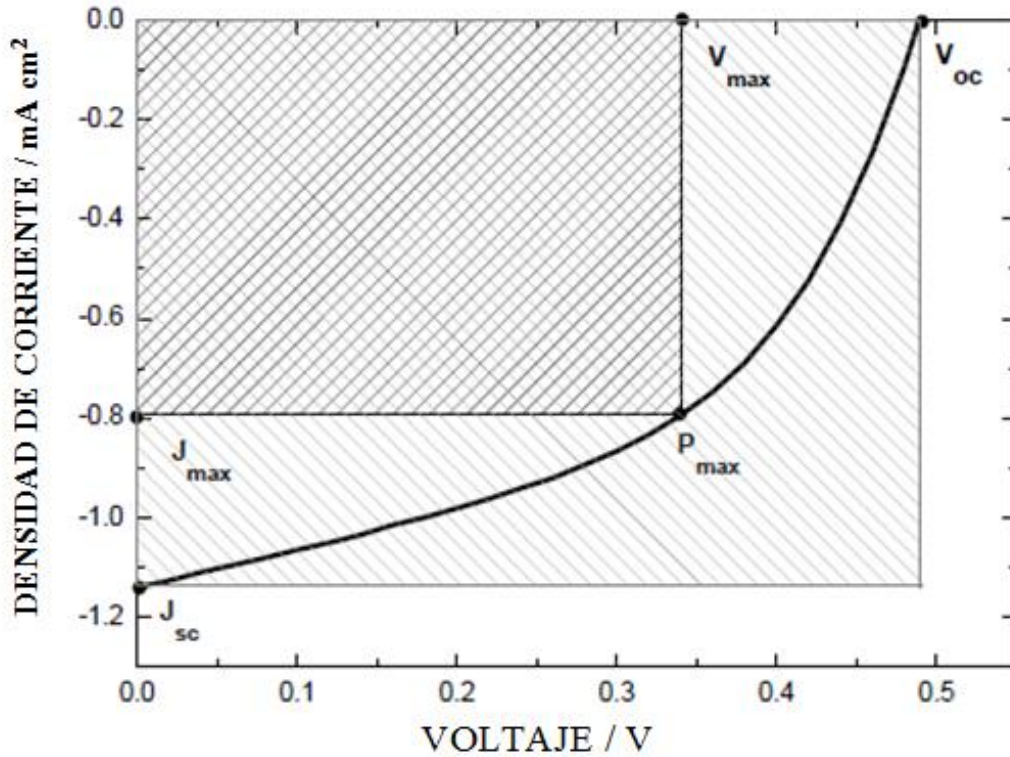


Figura 2.9. Curva (J-V) de una celda solar bajo iluminación.

El índice de eficiencia de conversión de energía, eficiencia de conversión de fotones a corriente o eficiencia cuántica externa^[10,11,12] (Incident Photon to Current Efficiency IPCE) se utiliza a menudo para describir las características eléctricas de las celdas solares bajo iluminación^[4-6] dando la proporción de los electrones obtenidos por cada fotón incidente a cada longitud de onda, además es una técnica que da la proporción de los electrones obtenidos por cada fotón incidente a cada longitud de onda, lo anterior es de importancia ya que indica en conjunto con la absorción calculada por UV-VIS que tanto contribuirá el punto cuántico en los procesos de fotogeneración. Para las mediciones realizadas de las diferentes configuraciones de dispositivos fotovoltaicos se empleó una lámpara de xenón de 450 W (Newport 6279NS) y un monocromador (Newport modelo 74125).

$$IPCE = QE = \frac{\# \text{ electrones obtenidos}}{\# \text{ fotones incidentes}} \quad (2.5)$$

Lo siguiente representa la relación de la potencia eléctrica obtenible máxima (P_{max}) y la potencia de la luz incidente (I_{light}).

$$\eta = \frac{P_{max}}{I_{light}} \times 100 \quad (2.6)$$

Cuanto mayor sea el factor de llenado FF, mayor energía eléctrica puede ser extraída, de modo que de las ecuaciones anteriores se tiene la siguiente:

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I_{light}} \times 100 \quad (2.7)$$

Una de las técnicas de caracterización de las celdas solares es calcular la eficiencia cuántica externa QE, se debe considerar la ecuación 2.5, para ello considerando las ecuaciones para la densidad de corriente de corto circuito J_{sc}

$$J_{sc} = \frac{q \cdot e_{obt}}{a \cdot t} \quad (2.8)$$

Donde q es la carga del electrón, e_{obt} son los electrones obtenidos, a es el área efectiva de la celda y t es el tiempo; y la ecuación para la potencia de la luz incidente I_{light} en términos de la longitud de onda λ

$$I_{light} = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot a \cdot t} \cdot f_i \quad (2.9)$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y f_i es el número de fotones incidentes; por lo que combinando las dos ecuaciones anteriores se obtiene la ecuación para la eficiencia cuántica externa

$$QE(\lambda) = \frac{h \cdot c}{q} \cdot \frac{J_{sc}}{I_{light} \cdot \lambda} = \left(1240 \cdot \frac{J_{sc}}{I_{light} \cdot \lambda} \right) \times 100 \quad (2.10)$$

Por lo tanto, la optimización del rendimiento de la celda solar requiere la maximización de cada uno de los parámetros J_{sc} , V_{oc} , FF. En la Figura 2.10, se muestra un diagrama del arreglo experimental para la obtención de las curvas J-V con el potencióstato.



Figura 2.10. Arreglo experimental para la obtención de curvas J-V.

El diagrama de operación de la celda fotovoltaica se muestra en la Figura 2.11, en donde se hace incidir luz solar, es decir fotones, los cuales excitan al punto cuántico (CdSe), generando pares electrón-hueco de manera lo que los huecos se dirigen hacia el electrolito^[10-13]. Mientras tanto los electrones viajan por el semiconductor poroso (TiO_2) hasta llegar al electrodo, el cual es un sustrato de vidrio conductor (Flourine Tin Oxide FTO), y se desplaza por un circuito externo hasta llegar al contraelectrodo de Cu_2S , que actúa como cátodo, combinándose con el electrolito (polisulfuro) para ocupar el hueco.

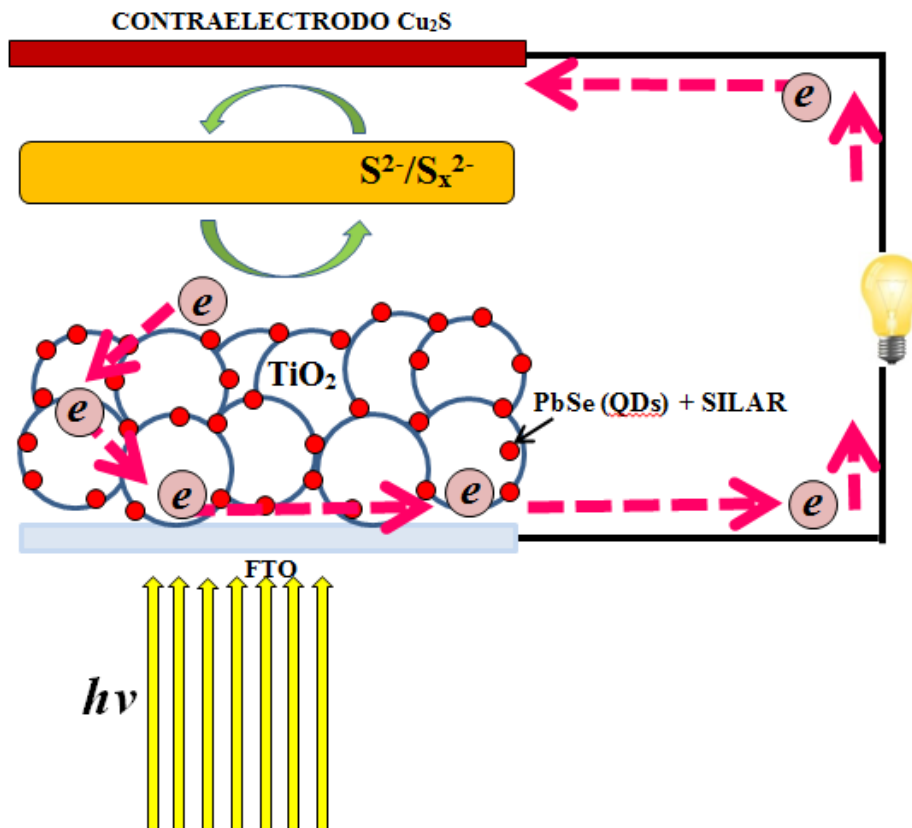


Figura 2.11. Diagrama de operación de una celda solar de TiO₂ sensibilizada con puntos cuánticos de PbSe.

2.8.1.1 ESPECTROSCOPIA ELECTROQUÍMICA DE IMPEDANCIA (EIS) PARA LA OBTENCIÓN DE NIVELES DE ENERGÍA

Al dispositivo fotovoltaico se le realizó la medición de los diferentes niveles de energía empleando la Espectroscopía Electroquímica de Impedancia^[10,13] (EIS por sus siglas en inglés) la cual consiste en la medición de una celda electroquímica de tres electrodos (ver Figura 2.12) en donde se emplea Ag/AgCl (plata/cloruro de plata) y platino (Pt) como referencia y contraelectrodo respectivamente, el electrodo de trabajo es el depósito de los puntos cuánticos de PbSe6 sobre FTO por pipeteo, así como el empleo de una solución 1M de Na₂S como electrolito. La espectroscopía por impedancia se llevó a cabo a oscuras mediante la aplicación de una pequeña perturbación de tensión (10 mV rms) en las frecuencias de 10⁵ Hz a 10⁻¹ Hz para diferentes voltajes de polarización directa.

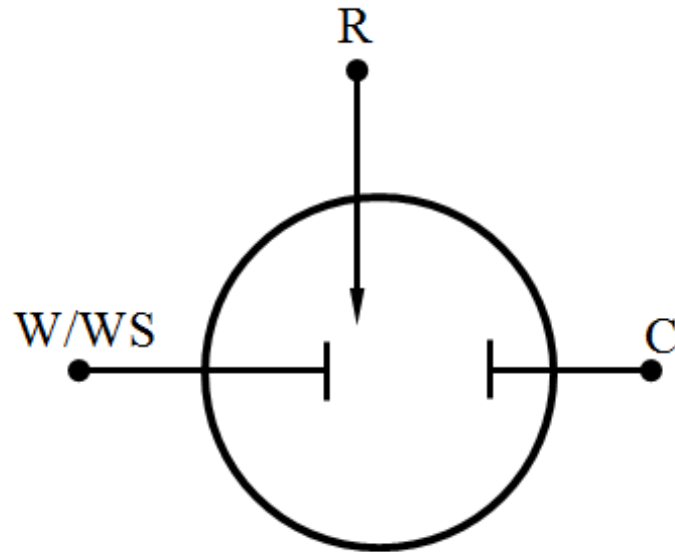


Figura 2.12. Diagrama que muestra las conexiones de una celda electroquímica de tres electrodos.

2.10 REFERENCIAS

- [1] Tzarara López-Luke, Abraham Wolcott, Li-ping Xu, Shaowei Chen, Zhenhai Wen, Jinghong Li, Elder De La Rosa, and Jin Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1282-1292.
- [2] Lim, S.J., et al., Synthesis and characterization of zinc-blende CdSe-based core/Shell nanocrystals and their luminescence in water. *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**. 112(6): p. 1744-1747.
- [3] Study of the photoconversion efficiency on nanostructured solar cells based on TiO₂ sensitized with QDs and decorated with Au nanoparticles and P3OT, *Tesis Doctorado* Isaac Zarazúa Macías, **2013**.
- [4] W. J. E. Beek and R. A. J. Janssen. Hybrid polymer-inorganic photovoltaic cells. In L. Merhari, editor, *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*. Springer US, **2009**.
- [5] *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, Edited by Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov, **2006**.
- [6] Prashant V. Kamat, Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112 (48), pp **18737-18753**.
- [7] P. V Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, **908-918**.
- [8] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, **18737-18753**.
- [9] X. Peng, *Nano Res.*, **2009**, 2, **425-447**.
- [10] I. Zarazúa, E. De La Rosa, T. López-Luke, J. Reyes-Gomez, S. Ruiz, C. Ángeles Chavez and J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, **23209-23220**.
- [11] D. Esparza, J. Oliva, T. López-Luke, R. Carriles, I. Zarazúa and E. De la Rosa, *RSC Adv.*, **2015**, 5, **36140-36148**.
- [12] D. Esparza, I. Zarazúa, T. López-Luke, A. Cerdán-Pasarán, A. Sanchez-Solís, A. Torres-Castro, I. Mora-Sero and E. De la Rosa, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, **13394-13403**.
- [13] Andrea Cerdán-Pasarán. Tzarara López-Luke, Diego Esparza, Isaac Zarazúa, Elder de la Rosa, Rosalba Fuentes Ramírez, Alejandro Alatorre-Ordaz, Ana Sánchez-Solís, Alejandro Torres-Castro and Jin Z. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, **18590**.

*Rem tene,
verba sequentur.
Catón el Viejo.*

CAPITULO

3

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los puntos cuánticos de PbSe (Propiedades ópticas, estructurales y propiedades fotovoltaicas), El orden presentado es el siguiente: estudio de tamaño y morfología mediante la observación de imágenes TEM y SEM, estudio de las propiedades ópticas mediante los espectros de absorción (UV-VIS-NIR). Se estudiaron las propiedades fotovoltaicas J-V e IPCE de las siguientes celdas FTO/TiO₂/CdS/ZnS, FTO/TiO₂/CdS/PbSe/ZnS, FTO/TiO₂/PbSe/CdS/ZnS y FTO/TiO₂/PbSe/ZnS.

Se calculó una distribución de tamaño y morfología de los puntos cuánticos por medio de TEM (JEOL-JMF2200FS), en donde se obtuvo un tamaño promedio de partícula con valores desde 3.5 a 7 nm como se muestra en la Figura 3.1, el cual depende de las variaciones de las temperaturas de nucleación y crecimiento, así como del tiempo de reacción. En la Figura 3.1 (a-c) se observó que la disminución en la temperatura de nucleación de 180°C a 150°C y 100°C propicia una disminución en el tamaño de la nanopartícula de 4.7, 4.2 y 3.5 nm respectivamente. También se observó que al incrementar el tiempo de reacción de 1 min a 13 min aumenta el tamaño de la nanopartícula hasta 7 nm, véase Figura 3.1 (d-f). Es importante notar que se observó un efecto más significativo en el tamaño del nanocrystal debido al tiempo de reacción.

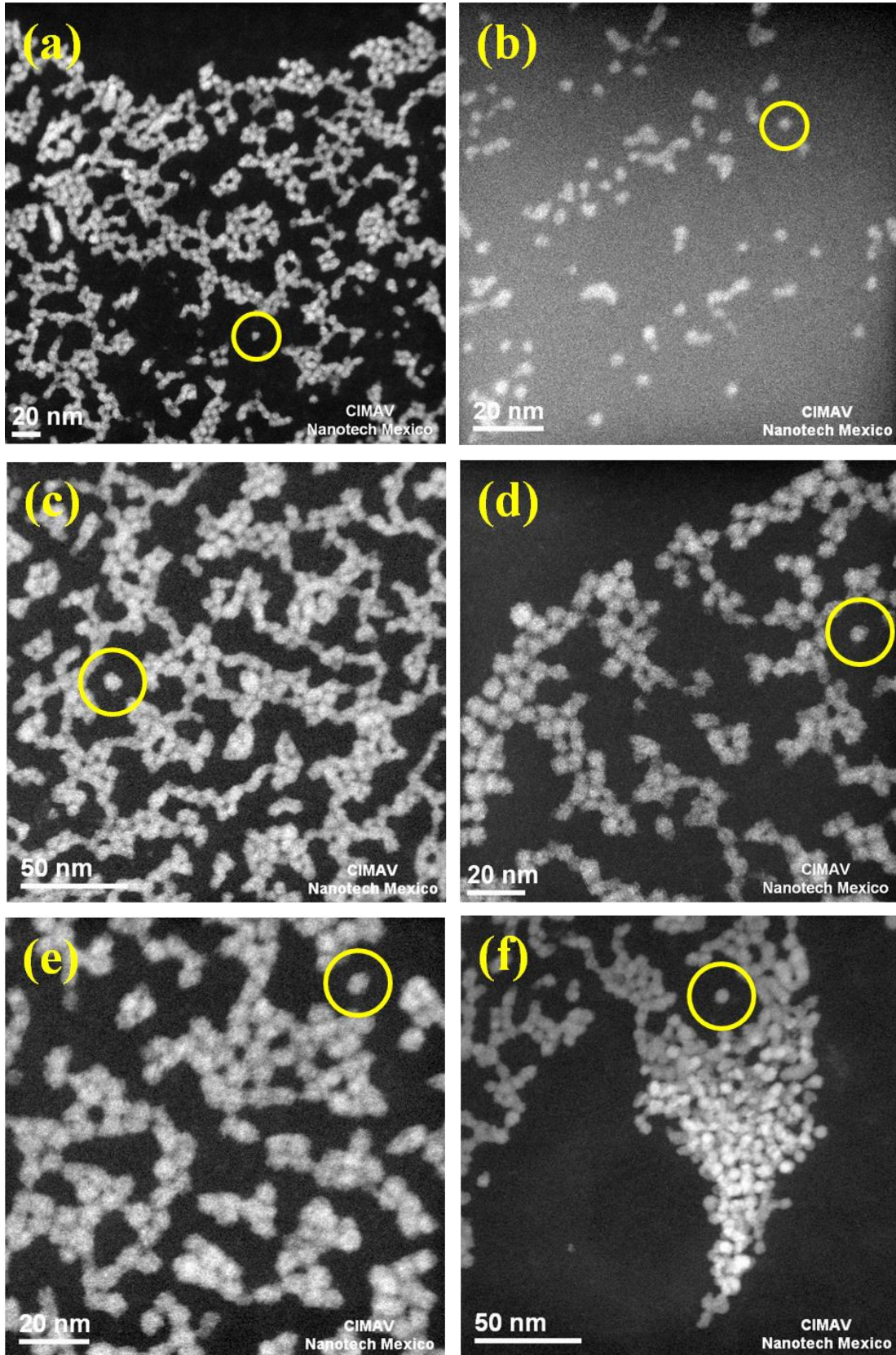


Figura 3.1. Micrografías TEM de los puntos cuánticos de PbSe, así como la distribución del tamaño de la nanopartícula. (a) Síntesis correspondiente a PbSe1 con un tamaño promedio de partícula de ~4.5 nm, (b) Síntesis correspondiente a PbSe2 con un tamaño de promedio de partícula de ~4 nm, (c) Síntesis correspondiente a PbSe3 con una tamaño de promedio de partícula de ~3.5 nm, (d) Síntesis correspondiente a PbSe4 con un tamaño promedio de partícula de ~6 nm, (e) Síntesis correspondiente a PbSe5 con un tamaño promedio de partícula de ~6.5 nm, (f) Síntesis correspondiente a PbSe6 con un tamaño promedio de partícula de ~7 nm.

En la Figura 3.2 se observan micrografías SEM (JEOL JSM-7800F) en donde se muestran las partículas de titania transparente y opaca empleadas en el dispositivo fotovoltaico de donde se calculó el tamaño de la partícula, siendo estas de ~40 nm en la capa transparente y ~250 nm en la capa opaca.

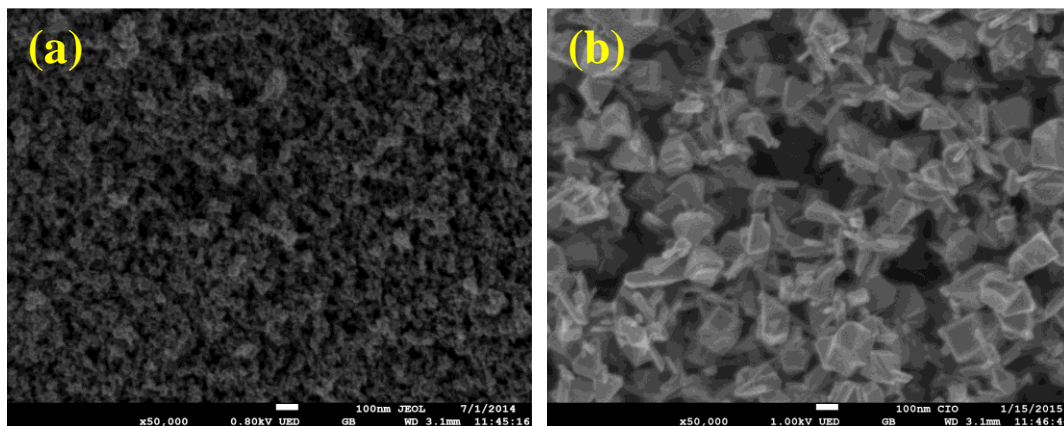


Figura 3.2. Micrografías SEM de la Titania (TiO₂). (a) Titania transparente con tamaño de partícula de ~40 nm y (b) Titania opaca con tamaño de partícula de ~250 nm.

Los espectros de absorción, obtenidos con un equipo Agilent Technologies Cary 5000 UV-VIS-NIR, en un rango de 450-2130 nm de los diferentes puntos cuánticos preparados a diferentes temperaturas de nucleación y crecimiento, así como tiempos de reacción se muestran en la Figura 3.3, en donde se observan tres gráficas mostrando el efecto de la temperatura de crecimiento y del tiempo de reacción de los puntos cuánticos denotados como PbSe1, PbSe3 y PbSe6. Todos los puntos cuánticos de PbSe sintetizados presentan 3 picos de absorción principalmente en las regiones ~800, ~1500 y ~1600 nm; en

donde se observa un corrimiento al rojo debido al crecimiento del tamaño de la nanopartícula atribuido al incremento en la temperatura de crecimiento y tiempo de reacción, lo cual es una de las principales características de nanocristales semiconductores con confinamiento cuántico.

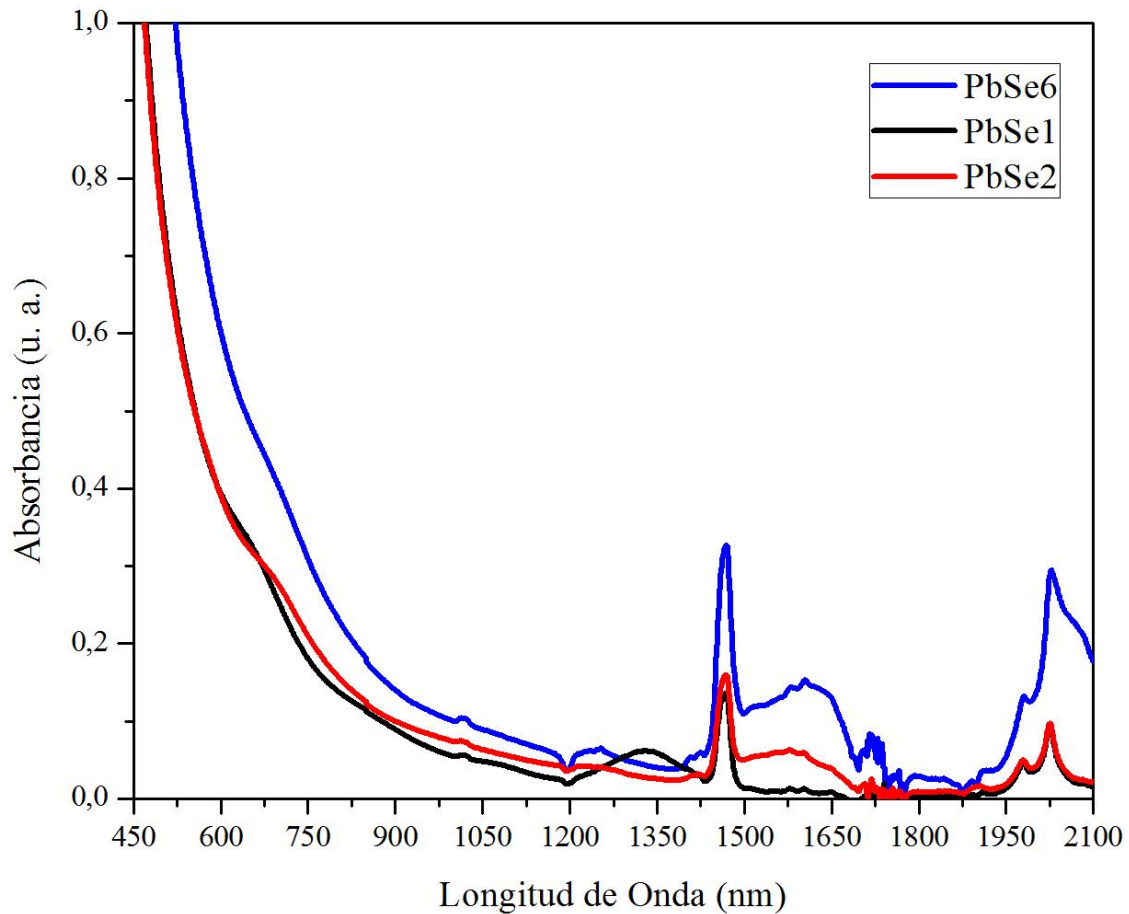


Figura 3.3. Espectro de absorción de los puntos cuánticos de PbSe en donde se observa el corrimiento hacia el rojo dependiendo del tamaño de la nanopartícula, debido al cambio en las temperaturas de nucleación y crecimiento así como en el tiempo de reacción.

Con la finalidad de conocer el desempeño del punto cuántico, se sensibilizó una celda fotovoltaica de TiO_2 con diferentes configuraciones $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}$, $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{PbSe}/\text{ZnS}$, $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{PbSe}/\text{CdS}/\text{ZnS}$ y $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{PbSe}/\text{ZnS}$ a las cuales se realizaron una serie de pruebas ópticas. Los espectros de absorción por reflectancia difusa obtenidos con un equipo Agilent Technologies Cary 5000 UV-VIS-NIR y una esfera

integradora de 60 mm, son mostrados en la Figura 3.4 en donde se puede observar que la película de TiO_2 tiene una banda de absorción centrada en 345 nm, las películas de $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}$ tiene tres bandas asociadas a TiO_2 y a los puntos cuánticos sintetizados con SILAR CdS y ZnS, los cuales poseen una absorción en 375-550 nm y 315 nm respectivamente como ha reportado Cerdán *et. al*^[1]. Como se puede observar la celda fotovoltaica con la configuración $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{PbSe}/\text{ZnS}$ posee una nueva banda de absorción en 700 nm y ~1000 nm debidas al PbSe. Además para las celdas con configuración $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{PbSe}/\text{ZnS}$ y $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{PbSe}/\text{CdS}/\text{ZnS}$ se observa que tienen una región más amplia de absorción que va desde 700 a 1100 nm, mostrando que la celda con configuración $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{PbSe}/\text{ZnS}$ tiene más pronunciada la absorción en la región cercana a los 1000 nm.

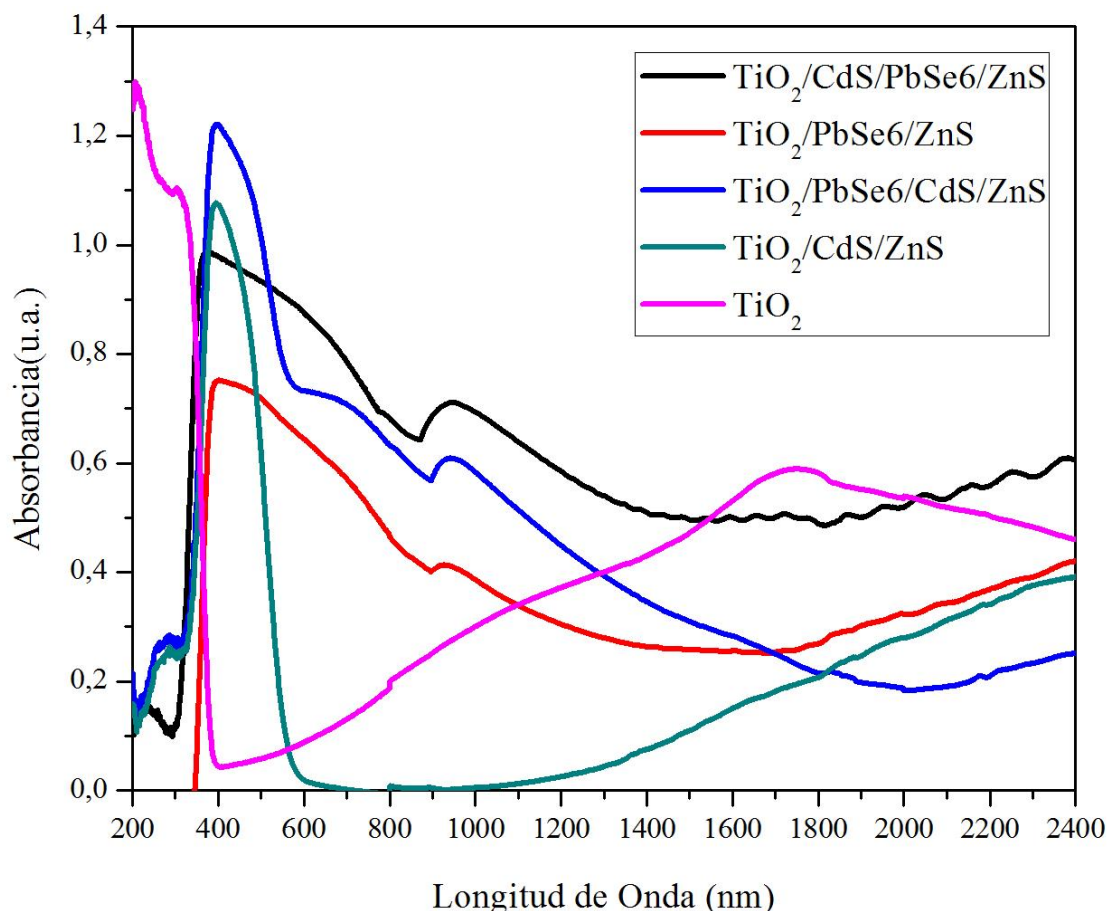


Figura 3.4. Espectro de absorción de las diferentes configuraciones de celdas depositando puntos cuánticos de PbSe por electroforesis.

El estudio de la distribución de los puntos cuánticos de PbSe depositados sobre las películas de TiO₂ por la técnica de electroforesis (EPD por sus siglas en inglés) se le realizó un estudio de EDS a la sección transversal de la película FTO/TiO₂ (transparente + opaca)/PbSe (ver Figura 3.5). En la micrografía se observa del lado izquierdo el vidrio, después una película de FTO (Fluoride Tin Oxide), así como los elementos de plomo (Pb) y selenio (Se) presentes en la parte de la titania, observando más concentración de puntos cuánticos en la parte correspondiente a la titania opaca debido a que ésta película es más gruesa y de partículas más grandes, lo que provoca que los puntos cuánticos se queden adheridos a las partículas de titania de ~250 nm.

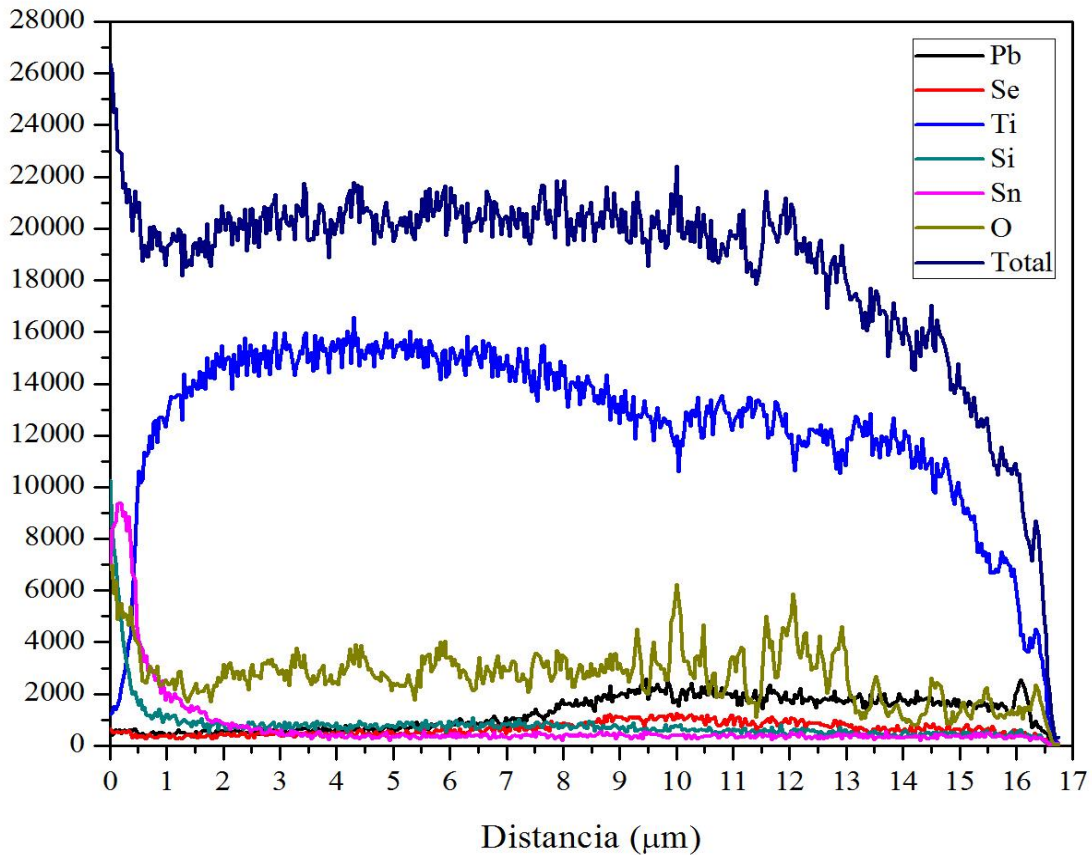
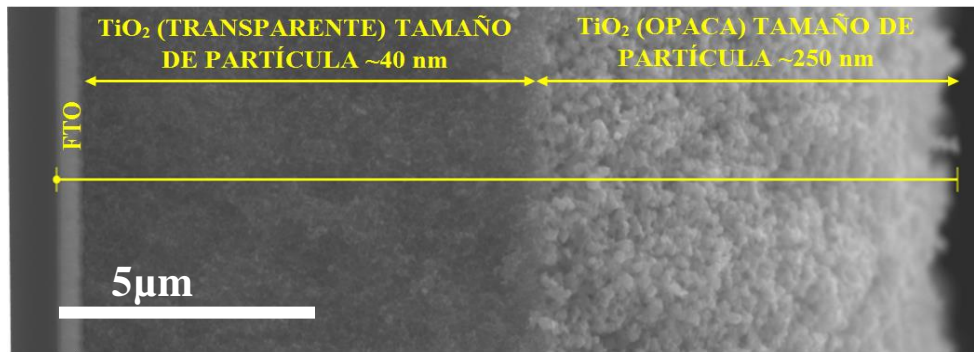


Figura 3.5. Micrografía transversal de las películas de TiO_2 con puntos cuánticos de PbSe depositados por electroforesis y mapeo de los elementos presentes en el dispositivo.

La Figura 3.6 se muestra una micrografía SEM de los puntos cuánticos depositados sobre TiO_2 en donde se logra distinguir la presencia de las nanopartículas depositadas por electroforesis, así como su tamaño el cuál fue estudiado anteriormente con las micrografías TEM, siendo para este caso un tamaño aproximado de 4.5 nm.

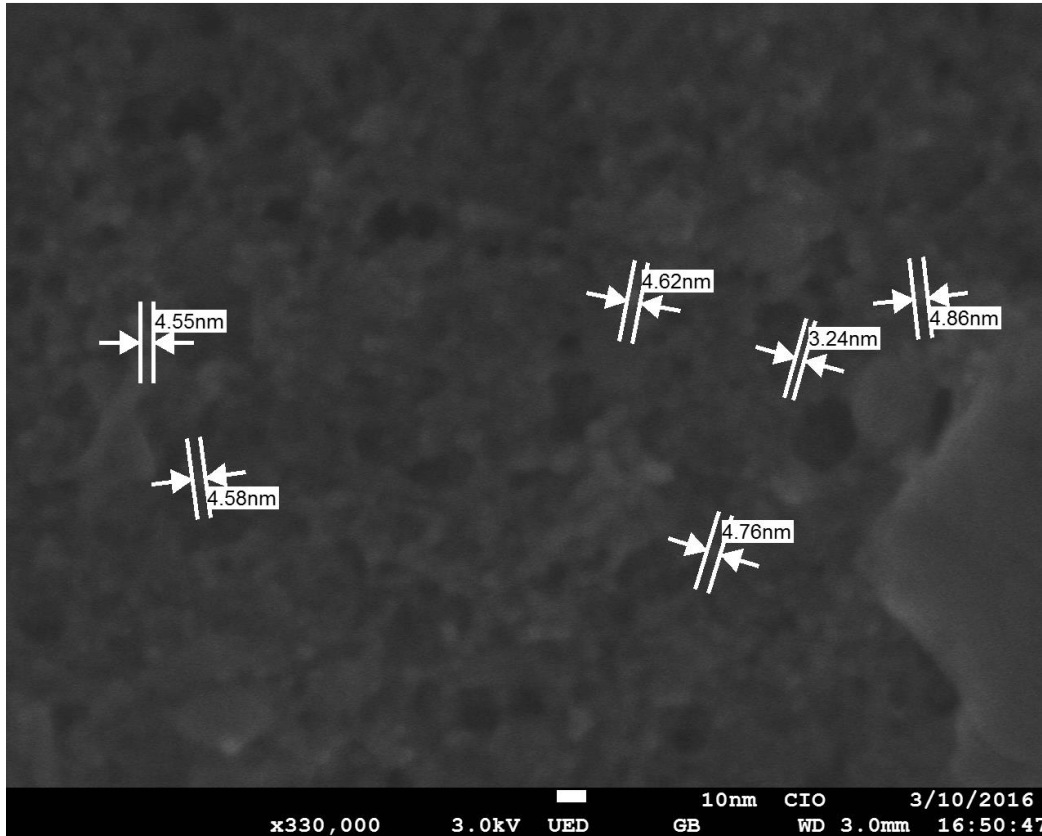


Figura 3.6. Micrografía SEM del depósito de puntos cuánticos de PbSe por electroforesis sobre TiO_2 .

Una vez ensamblado el dispositivo, se procede a la medición de las curvas características de densidad de corriente y voltaje (J-V) y el índice de eficiencia de conversión de energía (IPCE por sus siglas en inglés) de los puntos cuánticos de PbSe6 depositados sobre las películas de titania por medio de electroforesis, cuyos valores de factor de llenado (FF) eficiencia de fotoconversión (η), densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) y voltaje de circuito abierto (V_{oc}) se muestran en la Tabla 2 empleando un potenciostato Gamry (Reference 600) y un simulador solar Oriol Sol 3A con una potencia incidente de $100\text{mW}/\text{cm}^2$. El factor de llenado y la eficiencia de fotoconversión se calcularon empleando las ecuaciones 2.6 y 2.7 del capítulo anterior; la densidad de corriente de corto circuito y el voltaje de corto circuito fueron obtenidos de las curvas J-V.

Muestra	$J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	FF (%)	Eficiencia (%)
TiO ₂ /CdS/ZnS	10.93	0.515	46.06	2.59
TiO ₂ /CdS/PbSe6/ZnS	9.59	0.540	48.55	2.80
TiO ₂ /PbSe6/CdS/ZnS	8.13	0.373	52.01	1.77
TiO ₂ /PbSe6/ZnS	0.53	0.182	49.19	0.05

Tabla 2. Resultados obtenidos para las diferentes configuraciones de las celdas fotovoltaicas.

En la Figura 3.7 se muestran tres curvas J-V, de las diferentes configuraciones de los dispositivos fotovoltaicos ensamblados sensibilizados con puntos cuánticos de selenuro de plomo (PbSe6) con un depósito de 1 hora y 45 minutos por electroforesis y SILAR de CdS de 7 ciclos y ZnS de 2 ciclos con 1 minuto en cada etapa del proceso SILAR respectivamente. La configuración referencia (1)FTO/TiO₂/CdS/ZnS muestra una corriente de 10.93 mA/cm² y un voltaje de 515 mV, mientras que la configuración (2)FTO/TiO₂/CdS/PbSe6/ZnS muestra una disminución en la corriente con 9.59 mA/cm² y un pequeño aumento de 20 mV en el voltaje con 540 mV, las siguientes configuraciones (3)FTO/TiO₂/PbSe/CdS/ZnS y (4)FTO/TiO₂/PbSe/ZnS muestran una disminución más significativa en la corriente con 8.13 mA/cm² y 0.53 mA/cm² respectivamente pero al contrario que la configuración (2) FTO/TiO₂/CdS/PbSe6/ZnS, éstas muestran una disminución en el voltaje con 373 mV y 182 mV para las configuraciones (3)FTO/TiO₂/PbSe/CdS/ZnS y (4)FTO/TiO₂/PbSe/ZnS respectivamente.

La diferencia en la eficiencia entre las diferentes configuraciones fue significativa, no debido a los cambios en J_{sc} , sino al incremento en V_{oc} y el FF, ya que éste último tuvo un aumento de 2.49% en la configuración (2) FTO/TiO₂/CdS/PbSe6/ZnS con respecto a la (1)FTO/TiO₂/CdS/ZnS, ya que pasa de 2.59% a 2.80%; mientras que para las configuraciones (3)FTO/TiO₂/PbSe/CdS/ZnS y (4)FTO/TiO₂/PbSe/ZnS el aumento en el FF no ayudó para obtener una mejor eficiencia debido a las disminuciones de J_{sc} y V_{oc} .

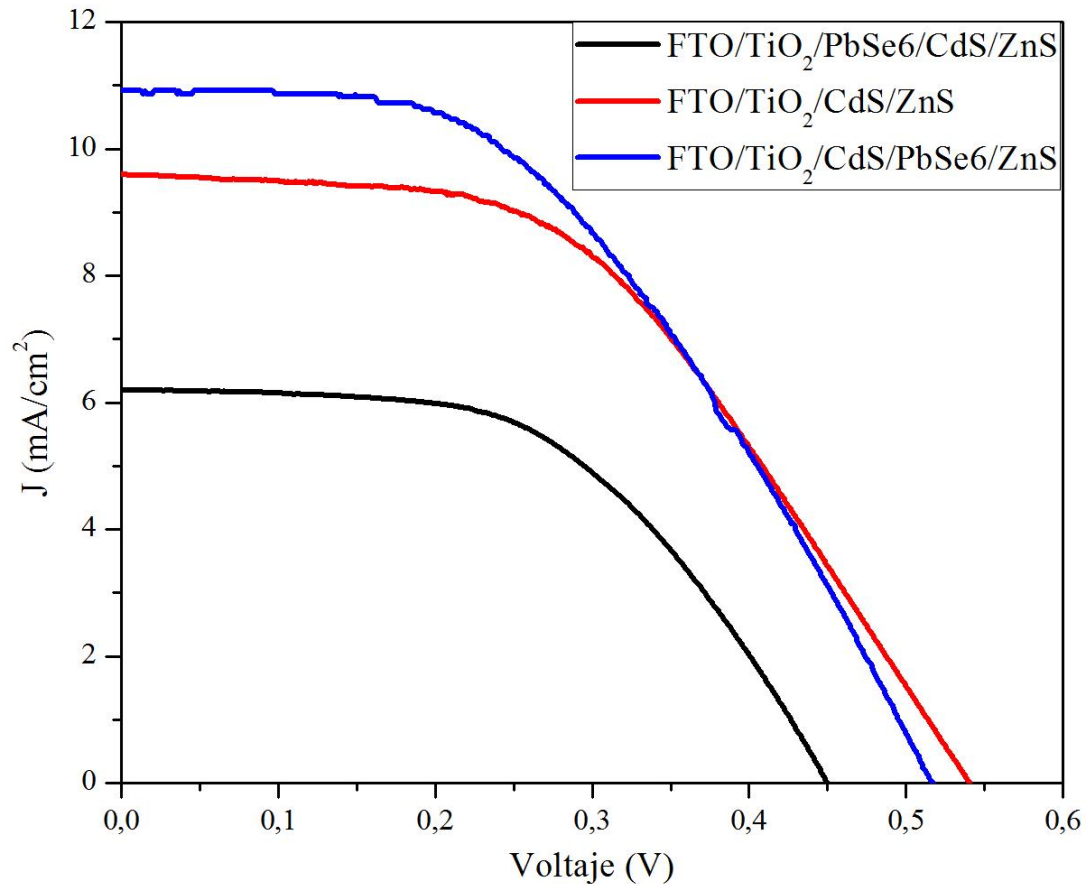


Figura 3.7. Curvas J-V para la celda solar sensibilizada con puntos cuánticos de PbSe en diferentes configuraciones.

La medición del índice de eficiencia de conversión de energía (IPCE) proporciona una medida de la cantidad de electrones que son fotogenerados por cada fotón incidente dada una longitud de onda (λ) y puede ser determinada a partir de la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), utilizando la ecuación 2.10 del capítulo anterior. La Figura 3.8 muestra que la eficiencia disminuyó considerablemente en la región de 400-550 nm de 90% en el caso de FTO/TiO₂/CdS/ZnS a 75% para FTO/TiO₂/CdS/PbSe/ZnS, FTO/TiO₂/PbSe/CdS/ZnS, aunque entre estas dos últimas no se observó ningún cambio. Asimismo se observa un incremento en las configuraciones con el punto cuántico de PbSe en 550 nm hasta 925 nm lo cual representa un incremento la ventana de absorción del espectro solar.

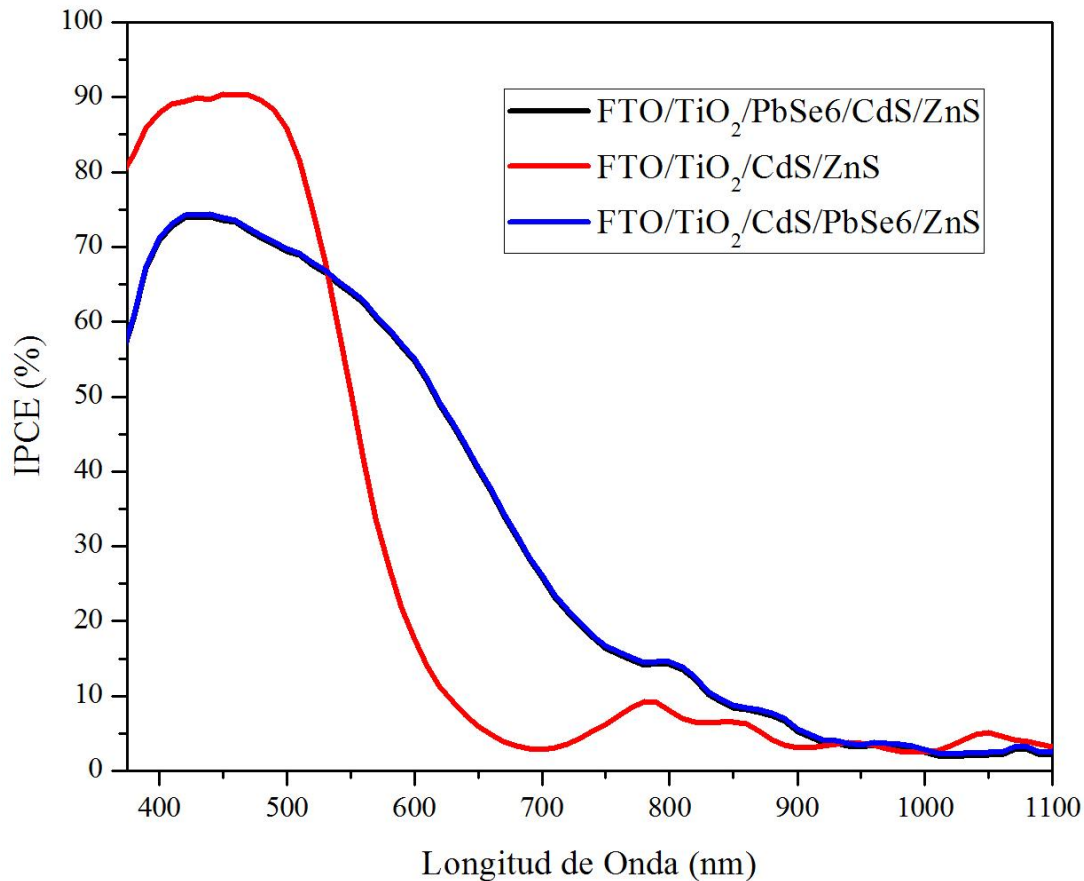


Figura 3.8. Gráfica de IPCE de puntos cuánticos de PbSe depositados en películas de TiO₂ mediante electroforesis, en diferentes configuraciones.

Para dar una mejor explicación a los resultados fotovoltaicos presentados en este capítulo, se calcularon los valores de las bandas de conducción y de valencia, así como el band-gap de los diferentes materiales que conforman el dispositivo (TiO₂, PbSe, CdS y ZnS) empleando un ajuste lineal de la curva de Mott-Schottky obtenida a partir la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Con esta curva se calculó la posición de la banda de conducción, mientras que el intervalo entre esta banda y la banda de valencia se obtuvo a partir de la derivación del espectro de absorción de los diferentes materiales. Los band-gap fueron de 3.2 eV para TiO₂, 2.45 eV para CdS, 1.27 eV para PbSe y 3.54 eV para ZnS. Un diagrama de los niveles de energía se muestra en la Figura 3.9. Las diferentes posiciones de las bandas de conducción de los puntos cuánticos ayuda con la trayectoria de los portadores de carga; por lo que podemos concluir que la muestra con mayor eficiencia es la que tiene configuración FTO/TiO₂/CdS/PbSe6/ZnS.

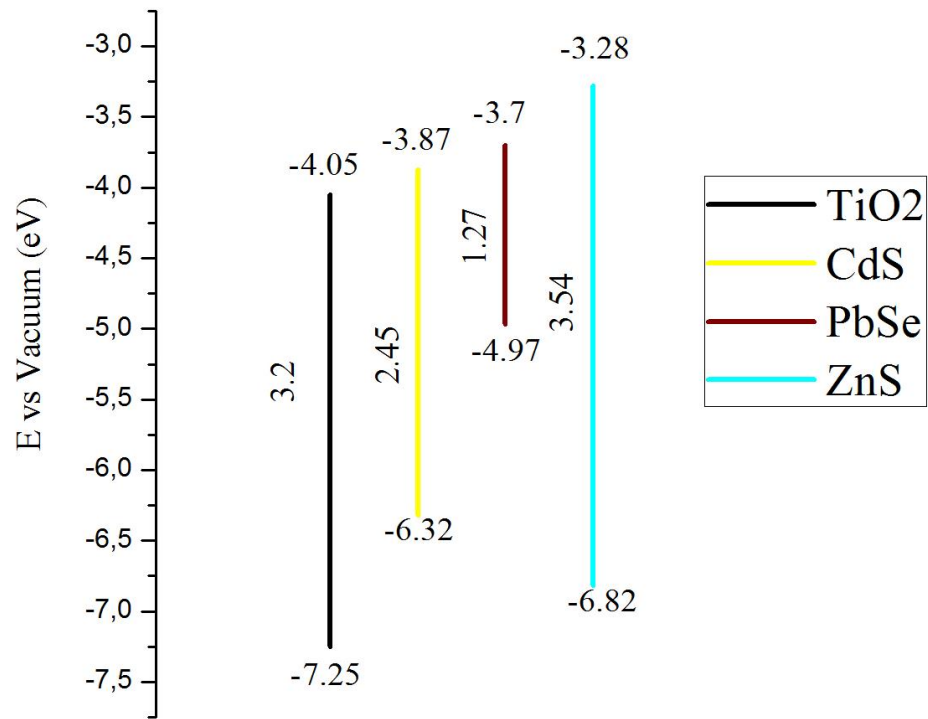


Figura 3.9. Alineación sugerida de las bandas de conducción y de valencia en el dispositivo con configuración TiO₂/CdS/PbSe/ZnS.

*Y así del mucho leer y del poco dormir,
se le seco el cerebro, de manera que vino
a perder el juicio.
Miguel de Cervantes Saavedra.*

CAPITULO

4

CONCLUSIONES

Recientemente los puntos cuánticos se están estudiando para interesantes aplicaciones en celdas fotovoltaicas basadas en TiO_2 , ya que con estos semiconductores se han obtenido teóricamente eficiencias del 44% y experimentalmente 9%, prometiendo sustituir a las actuales de SiO_2 ya que el costo de producción de éstas es bajo.

En la actualidad están siendo sintetizados con diferentes procesos siguiendo la línea de Schlenk, que van desde la síntesis coloidal, métodos electroquímicos, deposición química de vapor y ataque químico. En la presente tesis, se prepararon puntos cuánticos de PbSe en forma de esferas variando la temperatura de reacción y nucleación, así como tiempo de reacción, teniendo como resultado puntos cuánticos con diferentes tamaños que van desde 4 a 7 nm; así como puntos cuánticos de CdS y ZnS cuyos tamaños son ~3 nm cada uno.

Teniéndose en cuenta que existen defectos en la superficie del mismo debido a la oxidación de los elementos que conforman la partícula, es decir, que en la síntesis de la nanopartícula los iones de plomo quedan tanto en la superficie como en el núcleo, lo que provoca una oxidación del mismo, es por ello que con las variaciones en las temperaturas y el tiempo de crecimiento estos iones pueden acomodarse de tan forma que exista una

disminución de alguno de los iones en la superficie de la nanopartícula; es por ello que se realiza una pasivación de la superficie de la nanopartícula con la cual podemos reducir la oxidación de alguno de los iones que la conforman.

Lo anterior abrió camino para un análisis para la longitud de onda de absorción a través de la obtención de los diferentes espectros encontrando que estas nanopartículas absorben en la región cercana a infrarrojo ~800 nm el primer pico de absorción, así como en la región cercana a los 1400 nm. Se encontró que al tener variaciones en las temperaturas de reacción y nucleación, así como en el tiempo de crecimiento el cambio en los espectros de absorción es significativo en cuanto al incremento de las señales, así como ligeros corrimientos en los espectros.

Lo importante de este trabajo es la estabilización de nanopartículas de PbSe que absorben en infrarrojo siguiendo una síntesis a través de la línea de Schlenk; así como la preparación de películas de TiO₂ cuya absorción está en un rango de 200-400 nm, así como la síntesis de puntos cuánticos de CdS y Zns con absorción en 375-550 nm y 315 nm respectivamente mediante la técnica SILAR.

A partir de los espectros de absorción y fotoluminiscencia obtenidos para las nanopartículas de PbSe, se optó por seleccionar aquella síntesis que fuera más eficiente, es decir, cuyo incremento en la señal de los espectros sea mayor; para después depositarlos sobre películas de TiO₂ mediante la técnica de electroforesis, además se empleó la técnica SILAR en el dispositivo.

Con la configuración FTO/TiO₂/CdS/PbSe/ZnS se obtuvo una eficiencia cuántica significativa en cuanto al estudio del punto cuántico de PbSe siendo de 2.8%, ya que se observa la presencia de las nanopartículas alrededor de los 800 nm. Para comprender el resultado en la eficiencia de conversión de energía se realizó un análisis de los niveles de energía para cada uno de los elementos que conforman el dispositivo siendo estos TiO₂ (3.2eV), CdS (2.45eV), PbSe (1.27eV) y ZnS (3.54eV); encontrándose que el acomodo de los elementos es el presentado como con el cual el transporte de huecos y electrones tanto en la banda de conducción como en la de valencia es apropiado gracias a la forma de cascada que poseen.

