



Trabajo fin de Máster en Física Aplicada

Células solares de puntos cuánticos coloidales

Jose Ángel de la Torre González

Grupo de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos

Universitat Jaume I
Castellón de la Plana,
Julio de 2013

Trabajo dirigido por:

Prof. Iván Mora Seró

Abstract

Scarcity of oil reserves together with the increasing environmental awareness are motivating the scientific community to dedicate much effort toward the development of new technologies for producing energy from renewable sources, including photovoltaics. So far, the main handicap of this technology is the high economical cost, therefore the researchers are focusing on the development of cheaper materials and innovative technologies. Among all the available materials, colloidal quantum dots are expected to be excellent candidates for photovoltaics, due to the combination of low-cost processing, high extinction coefficients, *band-gap* tunability and relatively high stability.

The present work focuses on the study of the working principles of quantum dot based solar cells in the solid state (without liquid electrolytes), by following a standard procedure to prepare the corresponding devices in a reproducible and systematic way. Different samples have been prepared under different conditions and treatments to elucidate their effect on the performance of the devices, which were characterized using different optoelectronic techniques.

Devices are prepared on basis to the typical depleted heterojunction configuration (Figura 1), which consists of a mesoporous electron transport layer (TiO_2) deposited on a conductive glass (FTO), a PbS quantum dot layer and finally a metallic contact (Au) evaporated on the top. In order to reduce the number of short-circuited devices, a compact layer of TiO_2 was included between the mesoporous TiO_2 layer and the FTO. The nanostructured TiO_2 electrode was functionalized with organic ligands, which promoted an improvement on the FF values and consequently, a significant increase of the device efficiency. Moreover, several parameters such as the amount of photoactive material, the significance of using a mesoporous layer of TiO_2 or the effect of the nature of the inter-dot ligands, among others, were studied and optimized. After the realization of this work, we were able to prepare devices in a reliable and systematic manner with maximum efficiencies of 2,1%.

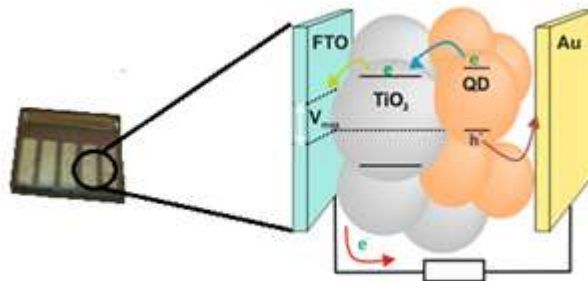


Figura 1. Dispositivo preparado en el laboratorio junto con el esquema del funcionamiento de una célula solar de estado sólido basada en puntos cuánticos.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Problemática energética	1
1.2. Energía solar fotovoltaica	2
1.2.1. <u>Aplicación de puntos cuánticos a la tecnología fotovoltaica</u>	4
1.2.2. <u>Puntos cuánticos coloidales de PbS para la preparación de células solares de estado sólido</u>	5
2. Objetivos	9
3. Resultados y discusión	11
3.1. Caracterización óptica de los puntos cuánticos de PbS	11
3.2. Preparación y caracterización electro-óptica de células solares	12
3.2.1. <u>Optimización de la cantidad de material fotoactivo (PbS)</u>	15
3.2.2. <u>Importancia de la capa mesoporosa de óxido de titanio</u>	17
3.2.3. <u>Influencia de la naturaleza del ligando</u>	19
3.2.4. <u>Influencia del tratamiento térmico</u>	21
3.2.5. <u>Uso de materiales conductores de huecos</u>	22
4. Sección experimental. Preparación de dispositivos	25
5. Instrumentación	27
5.1. Preparación de dispositivos	27
5.2. Caracterización de dispositivos	27
6. Conclusiones	29
7. Agradecimientos	31
8. Referencias	33

1. Introducción

1.1. Problemática energética

A lo largo de la historia, la disponibilidad de energía ha estado estrechamente ligada al nivel de bienestar y a la calidad de vida de la sociedad. De esta manera, las civilizaciones o países más pobres muestran consumos energéticos más bajos en comparación con aquellas sociedades que presentan mayores recursos económicos.¹ Actualmente, se espera que la situación socio-energética se vea alterada en los años venideros a causa de la existencia de países en vías de desarrollo, los cuales experimentarán un rápido aumento en el consumo de energía debido, entre otros motivos, al incremento de su población y de su economía. Si a esto añadimos que la población mundial se encuentra en constante expansión, actualmente supera los 7000 millones de personas y se calcula que para el 2040 aumente a las 9000 millones,² es razonable que la Agencia Internacional de Energía estime que la demanda energética aumentará casi un 60% para 2030, en relación a los parámetros de 2002.

Tal y como se observa en la Figura 2, la demanda de energía a lo largo de los años ha aumentado drásticamente. Del total de la energía consumida en la sociedad actual, el 80% de esta proviene de la combustión de materiales fósiles como el petróleo, carbón o el gas natural. Sin embargo, en las últimas décadas el uso de dichos combustibles ha despertado alarma social debido a que presentan ciertos inconvenientes como son, su limitada disponibilidad, ya que son producidos en la naturaleza a lo largo de millares de años, y el impacto medioambiental generado por los productos residuales provenientes de su combustión. Estos gases de efecto invernadero, dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxido nítrico (NO), dióxido de azufre (SO₂), etc, son los principales causantes del conocido calentamiento global.

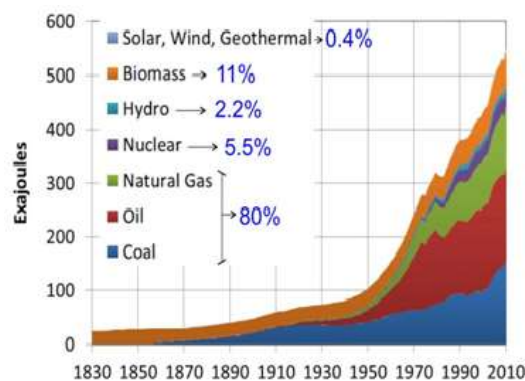


Figura 2. Crecimiento de la demanda energética y porcentaje de utilización de los diferentes combustibles.³

Por estos motivos, desde mediados del siglo XX hasta la actualidad se ha estado invirtiendo mucho esfuerzo en el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la obtención de energía a partir de fuentes renovables con un bajo o nulo impacto medioambiental. De esta manera, las principales tecnologías desarrolladas para la obtención de energía a partir de recursos renovables se pueden clasificar en dos grandes

1. Introducción

grupos: *i*) las de generación eléctrica, como son la energía eólica, hidroeléctrica o solar fotovoltaica; *ii*) las de aprovechamiento térmico, tales como la solar térmica de baja temperatura, biomasa, biogás, biocarburantes o valorización sólida de residuos sólidos urbanos.

Debido a que la Tierra recibe una gran cantidad de energía proveniente del sol y que esta se puede aprovechar de forma limpia, ya que la conversión de luz a electricidad no genera residuo, parece que el futuro de la obtención de energía aprovechable en nuestra sociedad pasa por el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan esta conversión de una manera económicamente viable, eficiente y con bajo impacto medioambiental.

1.2. Energía solar fotovoltaica

Del total de la luz solar que llega a la atmósfera terrestre, aproximadamente el 30% es reflejada de vuelta al espacio mientras que el resto es absorbida por las nubes, los océanos y las masas terrestres. El espectro electromagnético de la luz solar en la superficie terrestre está ocupado principalmente por luz visible y rangos de infrarrojos con una pequeña parte de radiación ultravioleta (Figura 3).

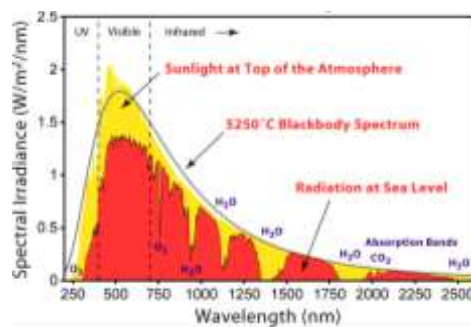


Figura 3. Comparación entre espectro solar en la parte superior de la atmósfera y al nivel del mar con el espectro de emisión del cuerpo negro a 5250 °C.⁴

La potencia de la radiación que llega a la tierra varía según el momento del día, la latitud y sobre todo por las condiciones atmosféricas que la amortiguan. Una buena aproximación para la radiación que alcanza la superficie terrestre en unas condiciones meteorológicas favorables es 1000 W/m². Esta radiación se puede descomponer en dos tipos diferentes de radiación directa y difusa, y se pueden aprovechar de forma separada o conjunta. La radiación directa es la que llega directamente del foco solar, sin reflexiones o refracciones intermedias, mientras que la difusa es la emitida por la bóveda celeste diurna gracias a los múltiples fenómenos de reflexión y refracción solar en la atmósfera, en las nubes y el resto de elementos atmosféricos y terrestres. Otra diferencia reside en que la radiación directa puede reflejarse y concentrarse para su utilización, mientras que la luz difusa no se puede concentrar ya que proviene de todas las direcciones.

En la actualidad existen diferentes tecnologías aplicables al aprovechamiento de la energía solar, tales como, células fotovoltaicas basadas en silicio mono⁵ o policristalino,⁶ células fabricadas a partir polímeros orgánicos⁷ o células solares sensibilizadas con colorantes (células de Grätzel),⁸ entre otros tipos. Las células basadas en silicio monocristalino poseen eficiencias de conversión entorno al 20-28%,⁹ por lo que actualmente constituyen la tecnología de conversión de energía solar con mayor eficiencia y con mayor actividad comercial. Sin embargo, pese a que se han utilizado con éxito para aplicaciones reales, el elevado coste económico que se requiere en su fabricación, procesado y mantenimiento impide que su uso se haya extendido ampliamente en la sociedad actual.

Con el objetivo de reducir costes, se han fabricado exitosamente células solares basadas en silicio policristalino o amorfo, aunque sus eficiencias de conversión son menores comparadas con las de silicio monocristalino, debido básicamente a los defectos presentes en la cristalinidad del material. El diseño de nuevas tecnologías económicamente viables que permitan la recolección y conversión de la energía solar ha permitido desarrollar nuevos dispositivos basados en materiales de fabricación y procesado más sencillo y asequible, como son las células basadas en polímeros orgánicos. Las ventajas principales de estos dispositivos radican en que son económicamente más baratos que los de silicio, son relativamente sencillos de fabricar, pueden ser semitransparentes, por lo cual se podrían integrar en edificios o en los diferentes elementos presentes en las infraestructuras de las ciudades, y que se pueden preparar sobre soportes flexibles, lo que amplía el rango de su aplicabilidad. Sin embargo, debido a que sus eficiencias de conversión están por debajo del 10%¹⁰ y a que la estabilidad a medio-largo plazo es limitada, actualmente su uso en aplicaciones reales no es viable.

Otro tipo de dispositivos que ha sido desarrollado en las últimas décadas son las células solares sensibilizadas con colorante. Estos sistemas están basados en un electrodo de un semiconductor inorgánico nanoporoso (comúnmente nanopartículas de TiO_2) funcionalizado con un colorante orgánico o inorgánico. En este caso, el colorante es el responsable de la absorción de la luz solar y como resultado de su excitación fotoquímica se produce una transferencia electrónica hacia las partículas de TiO_2 . El electrón transferido es regenerado por un electrolito líquido, normalmente basado en especies iónicas de yodo (I_2/I^-), y dichas especies iónicas son regeneradas por un contraelectrodo de platino. De esta manera, como consecuencia de la absorción de luz se genera una corriente eléctrica con eficiencias entorno al 12%.¹¹ El principal problema de estos dispositivos son las pérdidas de electrolito, bien por evaporación o por filtrado, de manera que la funcionalidad de la célula solar queda limitada.

Por todos estos motivos, es razonable pensar que el diseño de nuevos materiales con propiedades adaptables a los requisitos de la tecnología fotovoltaica y el desarrollo de nuevas configuraciones de dichas células solares es imprescindible para la fabricación de dispositivos de conversión de energía solar aptos para el uso cotidiano.

1. Introducción

1.2.1. Aplicación de puntos cuánticos a la tecnología fotovoltaica

En los últimos años, los puntos cuánticos de materiales semiconductores de naturaleza inorgánica han sido propuestos como candidatos prometedores para la captación y conversión de energía solar.¹² Entre las principales ventajas de estos materiales encontramos que es posible modificar su zona espectral de absorción; es decir, debido a que presentan efectos de confinamiento cuántico es posible controlar el tamaño del *gap* energético entre su banda de valencia y de conducción y por lo tanto, la longitud de onda de su pico excitónico es modulada en función del tamaño de partícula (Figura 4).¹³ Al presentar una gran superficie en comparación con su volumen, el efecto de desplazamiento energético de bandas también se puede inducir mediante la funcionalización química de la superficie externa de los puntos cuánticos, a través de la creación de dipolos moleculares o con el recubrimiento con otros materiales inorgánicos.^{14,15}

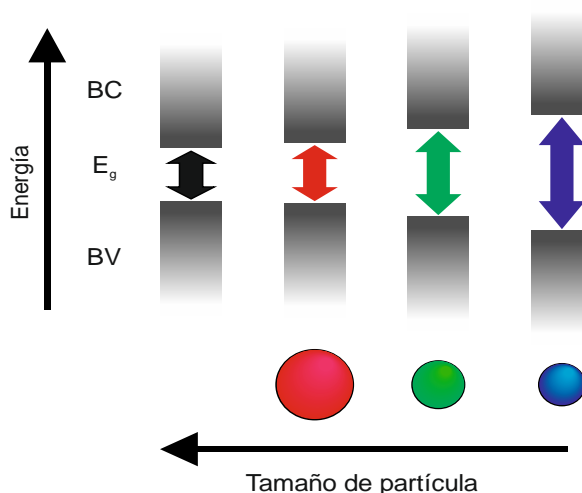


Figura 4. Variación de la posición de la energía de la banda prohibida de un material semiconductor en función del tamaño de partícula.

En general, los puntos cuánticos presentan coeficientes de absorción elevados,¹⁶ lo que permite la preparación de dispositivos capaces de absorber un gran número de fotones utilizando una cantidad de material activo reducida. Cabe destacar también que estos compuestos presentan una relativa alta estabilidad térmica y fotoquímica en función del entorno en el que se encuentren¹⁷ y además se pueden preparar en gran escala con relativa facilidad y a partir de materias primas baratas.¹⁸ Los primeros dispositivos basados en puntos cuánticos adoptaron la configuración utilizada en las células sensibilizadas con colorante.¹⁹ Sin embargo, su funcionalidad era muy limitada debido a que, en general, dichos materiales no son estables en el seno de electrolitos basados en especies de yodo (I_2/I^-) debido a procesos de fotocorrosión.^{20,21} Esta limitación fue solventada mediante la introducción de nuevos electrolitos basados en otras especies iónicas, como por ejemplo los basados en especies de cobalto (Co^{2+}/Co^{3+})²² o en polisulfuro.²³ Como ya se ha comentado, estos dispositivos presentan la problemática de la pérdida de electrolito, lo cual limita su utilización a medio o largo plazo. Por este motivo, en los últimos años se han desarrollado dispositivos basados en

puntos cuánticos de estado sólido, lo cual solventa las limitaciones inherentes al uso de electrolitos líquidos.²⁴ Los materiales más comúnmente utilizados para la preparación de puntos cuánticos aplicables a la obtención de energía fotovoltaica están basados en calcogenuros de metales pesados, como son el sulfuro de cadmio (CdS),²⁵ sulfuro de cadmio recubierto con ZnS (CdS/ZnS),²⁶ selenuro de cadmio (CdSe),²⁷ selenuro de plomo (PbSe),^{28,29} o el sulfuro de plomo (PbS)^{28,29} entre otros. Cada uno de estos compuestos posee diferentes propiedades optoelectrónicas en función de su naturaleza, del tamaño y geometría de partícula o del entorno químico en el que se encuentren.^{15,30}

Entre los diferentes materiales disponibles para la preparación de puntos cuánticos, el sulfuro de plomo (PbS) presenta ciertas ventajas para su utilización en células solares. En primer lugar es posible preparar disoluciones de puntos cuánticos de PbS (puntos cuánticos coloidales) con baja polidispersidad de tamaños.³¹ Por otro lado, su rango espectral de absorción está comprendido en la zona del visible y del infrarrojo cercano con elevados coeficientes de absorción, lo cual permite optimizar la cantidad de luz del espectro solar que es absorbida.¹³ Además, recientemente se ha demostrado la posibilidad de generar varios excitones a partir de un único fotón (generación multiexcitónica), lo cual permite conseguir un gran aumento en el rendimiento cuántico de conversión de luz.²⁸ Por todos estos motivos se considera que los puntos cuánticos de PbS son un material idóneo para la tecnología fotovoltaica.

1.2.2. Puntos cuánticos coloidales de PbS para la preparación de células solares de estado sólido

Los puntos cuánticos coloidales son partículas de escala nanométrica que presentan fenómenos de confinamiento cuántico. Generalmente llevan un recubrimiento orgánico que pasiva la superficie y ayuda a controlar el crecimiento de los puntos cuánticos durante la síntesis. La síntesis se realiza en un solvente dando como resultado una suspensión en una fase líquida. El hecho que se puedan preparar en disolución, hace que su proceso para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos sea mucho más sencillo.

Existen en la bibliografía diferentes configuraciones disponibles para la preparación de dispositivos en estado sólido basadas en puntos cuánticos coloidales, como son las conocidas como células solares de unión Schottky,^{32,33} las células solares de capas delgadas de absorbedor³² o las de heterounión depleccionada.^{13,32} Los dispositivos de tipo Schottky son los de configuración más sencilla ya que están constituidos por un electrodo transparente de un vidrio conductor, que está formado por una capa delgada de óxido de estaño dopado con indio (ITO) o con fluor (FTO), sobre la cual se deposita una capa de puntos cuánticos mediante técnicas sencillas y escalables, tales como el “*spin-coating*”, “*spray-coating*” o por inyección de tinta “*ink-jet*”. Por último, se deposita un contacto metálico sobre la capa de puntos cuánticos (Figura 5).

1. Introducción

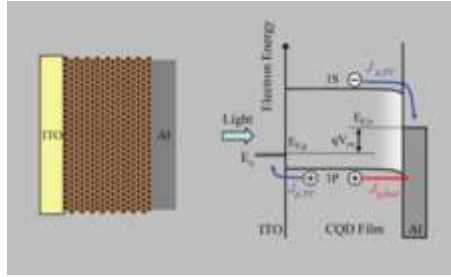


Figura 5. Esquema de una célula solar Schottky con su diagrama de energías.³²

Sin embargo, la configuración Schottky presenta dos grandes desventajas: *i)* en primer lugar las cargas minoritarias deben recorrer grandes distancias hasta llegar al electrodo, lo cual implica que las posibilidades de recombinación aumenten, de manera que su eficiencia está limitada por el proceso de separación de carga;¹³ *ii)* por otro lado el potencial a circuito abierto (V_{oc}) se ve limitado por las trampas superficiales que se forman en la interfaz del metal y los puntos cuánticos. Debido a esto, parte de los portadores de carga que han logrado migrar hacia los electrodos quedan atrapados en dichos estados superficiales, lo que va en detrimento de la generación del fotopotencial.¹³ Con este tipo de configuración, habitualmente, se logran eficiencias que no superan el 3%, aunque en la biografía podemos encontrar que el record máximo fue alcanzado por Olson *et al.* con una eficiencia del 5,3%.³³

Una configuración más comúnmente utilizada, debido a que en general se obtienen dispositivos más eficientes en comparación a las células de tipo Schottky, son las denominadas células solares de heterounión depleccionada (Figura 6). En este tipo de dispositivos la capa de puntos cuánticos es depositada sobre un electrodo conductor de electrones (TiO_2 o ZnO) y el contacto metálico es depositado en la parte superior.¹³ Con este diseño se mejoran algunas limitaciones de las células tipo Schottky, ya que la separación de las cargas minoritarias mejora, gracias a que la unión se encuentra en el lado iluminado y el movimiento de electrones desde el TiO_2 , que es un mejor contacto selectivo, hacia la banda de valencia de los puntos cuánticos desaparece debido al campo eléctrico que se crea en la zona de deplección, mejorando así el V_{oc} . Normalmente, el contacto metálico utilizado en este tipo de células es de oro, debido a que presenta una elevada función de trabajo, sin embargo, Gao y Luther *et al.* han demostrado recientemente que este tipo de dispositivos pueden presentar limitaciones en cuanto a la extracción de huecos en el electrodo metálico debido a la formación de barreras tipo Schottky.^{34,35,36} Aun así, con este tipo de dispositivos se ha alcanzado una eficiencia record de 6%.³⁷

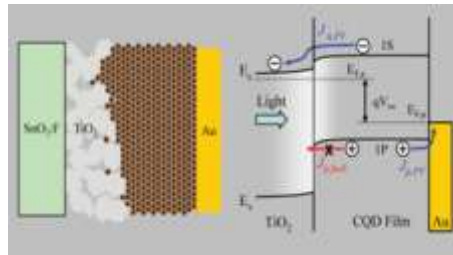


Figura 6. Esquema de una célula solar de heterounión depleción con su diagrama de energías.³²

Para solucionar los inconvenientes derivados de la extracción de huecos en las células de heterounión depleción, se han diseñado dispositivos en los que se utilizan contactos selectivos a electrones y a huecos, respectivamente. Las estrategias más comúnmente utilizadas para mejorar la selectividad del contacto de huecos se basan en la utilización de polímeros orgánicos conductores de huecos, como el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT),³² o mediante la utilización de materiales inorgánicos selectivos a huecos, como por ejemplo el óxido de molibdeno (MoO_3).³⁴

Teniendo en cuenta los precedentes encontrados en la bibliografía, en el presente trabajo se pretende preparar dispositivos en estado sólido basados en puntos cuánticos de PbS, así como también caracterizar y estudiar exhaustivamente los diferentes parámetros que determinan el funcionamiento de dichos dispositivos mediante técnicas ópticas, electroquímicas y electro-ópticas.

2. Objetivos

Una vez planteados los conceptos fundamentales sobre células solares y teniendo en cuenta los precedentes bibliográficos, a continuación se describen los objetivos del presente trabajo de máster en física aplicada:

1. El primero de los objetivos del presente trabajo corresponde a la preparación de dispositivos de estado sólido aptos para la recolección y conversión de luz solar basados en un electrodo transparente de TiO_2 , una capa de puntos cuánticos y finalmente un contacto metálico depositado mediante evaporación térmica a alto vacío, tal y como se muestra en la Figura 7.

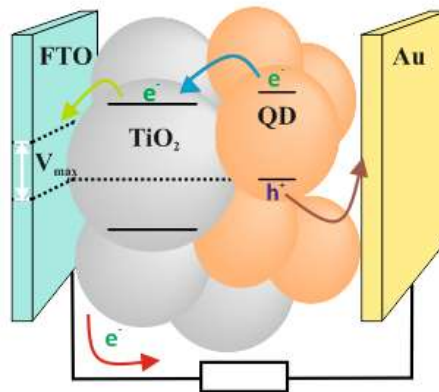


Figura 7. Esquema del funcionamiento de una célula solar de estado sólido basada en puntos cuánticos.

Debido a que los dispositivos objetivo están diseñados para la conversión de energía solar, es de gran importancia que el material fotoactivo presente absorción fotónica en la zona espectral visible e infrarroja, que posea elevados coeficientes de absorción, que presente fotoestabilidad para que dichos dispositivos sean robustos y resistentes al uso continuado, así como también que se pueda obtener de forma coloidal para simplificar su procesado. Los puntos cuánticos de PbS reúnen dichas características ya que la posición espectral de su pico excitónico de menor energía se puede modular entre 800-1800nm,³⁸ presentan coeficientes de absorción muy elevados ($>10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$),¹⁶ son obtenidos de forma coloidal mediante procedimientos relativamente sencillos y presentan gran estabilidad en función de su recubrimiento superficial.^{17,21}

2. Con el objetivo de obtener dispositivos de referencia, se establecerá un procedimiento estándar de preparación de células solares a escala de laboratorio. Una vez establecidas de forma adecuada las bases de su fabricación, se estudiará el efecto en el comportamiento de los dispositivos en función: *i*) de la cantidad de material fotoactivo; *ii*) del uso de una película nanoestructurada o compacta de TiO_2 como conductor de electrones *iii*) de la naturaleza del ligando utilizado para la deposición de los puntos cuánticos; *iv*) del tratamiento térmico aplicado a la capa de puntos cuánticos; *v*) de la utilización de materiales con propiedades selectivas para la conducción de huecos.

2. Objetivos

3. En tercer lugar se pretende caracterizar los dispositivos preparados mediante medidas ópticas (espectrofotometría de absorción UV/VIS) y opto-electrónicas (curvas corriente-potencial “ j - V ” bajo el simulador solar, de manera que se puedan cuantificar los parámetros característicos de las células fotovoltaicas; potencial a circuito abierto (V_{oc}), corriente de cortocircuito (j_{sc}), factor de llenado (FF) y eficiencia total (η), además de poder obtener información acerca del funcionamiento interno del dispositivo.

4. Por último, el presente trabajo pretende ampliar el conocimiento en cuanto al funcionamiento de las células solares de estado sólido basadas en puntos cuánticos de PbS, además de determinar los conceptos clave para la preparación de dispositivos funcionales a escala de laboratorio.

3. Resultados y discusión

Con el objetivo de conseguir dispositivos fotovoltaicos que se adecúen a las necesidades actuales, se están estudiando nuevos materiales que permitan una captación y conversión de luz eficientes, y que además supongan un bajo coste de preparación y procesado.^{39,40} En concreto, este proyecto pretende preparar dispositivos de estado sólido a escala de laboratorio, de forma reproducible y sistemática, basados en puntos cuánticos de materiales inorgánicos (PbS) que permitan la captación y conversión de luz en la región espectral del visible (VIS) y parte del infrarrojo cercano (NIR). Posteriormente, se pretende llevar a cabo una exhaustiva caracterización de las células fotovoltaicas para intentar ampliar el conocimiento sobre los procesos fotoelectroquímicos que gobiernan el funcionamiento de dichos dispositivos.

3.1. Caracterización óptica de los puntos cuánticos de PbS

Como estudio preliminar del material fotoactivo se registró el espectro de absorción UV/VIS de una disolución de puntos cuánticos de PbS en hexano y de una película de PbS directamente depositada sobre vidrio mediante un método de deposición capa a capa (*layer by layer deposition*) conocido por “*spin-coating*” (Figura 8). Se utilizó el ácido 3-mercaptopropiónico (MPA) como ligando debido a que es sabido que confiere una eficiente pasivación química del PbS y dota de una considerable resistencia mecánica a la película formada. Además, actúa como elemento estructural capaz de mantener los puntos cuánticos a una distancia suficientemente pequeña como para permitir el paso de corriente a través del dispositivo sin que las propiedades de confinamiento cuántico del material se vean perjudicadas. Se decidió utilizar puntos cuánticos con un *bandgap* (E_g) de 1.3 eV (3.7 nm de diámetro) ya que precedentes en la bibliografía demuestran que dicho material presenta un comportamiento óptico para la inyección fotoinducida de carga hacia el electrodo de TiO₂.¹³

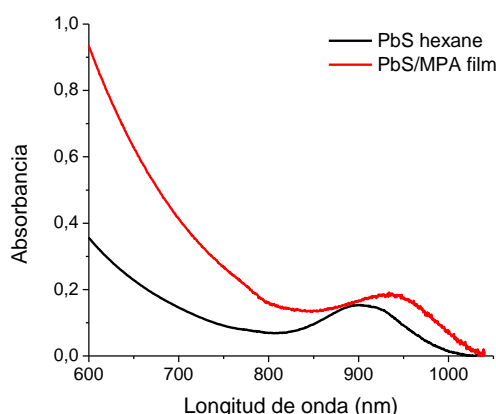


Figura 8. Espectro de absorción de una disolución de puntos cuánticos de PbS en hexano (negro) y de una película de PbS depositada sobre vidrio (rojo).

Cabe destacar que las propiedades químicas de los puntos cuánticos se ven alteradas en función de la naturaleza del ligando utilizado para el crecimiento de la capa

3. Resultados y discusión

activa.⁴¹ Inicialmente, los puntos cuánticos de PbS recubiertos con ácido oleico son solubles en disolventes orgánicos apolares (hexano, tolueno, etc.), sin embargo, al ser tratados con MPA, el ácido oleico es desplazado de su superficie y el punto cuántico queda recubierto por el nuevo ligando. Este nuevo recubrimiento provoca una disminución drástica de su solubilidad en disolventes orgánicos y de esta manera es posible llevar a cabo el crecimiento de la película de puntos cuánticos capa a capa sin que el material previamente depositado se desprenda de la superficie del electrodo. Además, tal y como se observa en la Figura 8, la banda de absorción correspondiente al primer pico excitónico de los puntos cuánticos de PbS en disolución está centrada en 900nm, sin embargo después de haber sido depositados en superficie, el máximo de absorción ($\lambda_{\text{max}}=935\text{nm}$) sufre un desplazamiento batocrómico, es decir, hacia longitudes de onda mayores. Este efecto se puede atribuir al diferente entorno químico en el que se encuentran las partículas de PbS al ser depositadas en superficie y a la mayor interacción entre partículas, debido a la mayor proximidad entre puntos cuánticos, provocando así una disminución del confinamiento cuántico.⁴² La caracterización mediante espectrofotometría de absorción UV/VIS permitió constatar que las nanopartículas de PbS depositadas en superficie mediante un proceso de intercambio de ligando continúan mostrando propiedades de confinamiento cuántico con absorción de luz en la región espectral comprendida entre el UV y el NIR, de modo que se decidió proceder a la preparación de dispositivos aptos para la actividad fotovoltaica.

3.2. Preparación y caracterización electro-óptica de células solares

Siguiendo los precedentes bibliográficos, se tomó como referencia un procedimiento de preparación de dispositivos desarrollado previamente por M. Grätzel y E. H. Sargent *et al.*¹³ Este procedimiento consiste en la deposición de una capa nanoestructurada de TiO_2 (de unos 500nm de espesor) sobre un vidrio recubierto con un óxido conductor, dióxido de estaño dopado con flúor (FTO). Posteriormente, sobre el electrodo de TiO_2 se crece una película de puntos cuánticos de PbS, de un espesor determinado, mediante una técnica de crecimiento capa a capa utilizando MPA como ligando. Finalmente, un electrodo metálico de oro es depositado mediante evaporación térmica bajo alto vacío, con lo que concluye el proceso de preparación del dispositivo. Desafortunadamente, los resultados obtenidos utilizando el procedimiento descrito anteriormente no fueron demasiado satisfactorios ya que un gran porcentaje ($\approx 60\%$) de dispositivos estaban cortocircuitados y aquellos que presentaban funcionalidad fotovoltaica mostraron resultados de parámetros de celda con gran dispersión de valores, de manera que no se pudieron obtener resultados muy concluyentes. En vista de dichos resultados y teniendo en cuenta la experiencia de nuestro grupo en la preparación de dispositivos, se decidió modificar el procedimiento de preparación de muestra y se optó por la deposición de una capa compacta de TiO_2 entre el vidrio conductor (FTO) y la capa nanoestructurada de TiO_2 . Esta variación permitió disminuir el porcentaje de dispositivos cortocircuitados drásticamente, hasta el punto de que raramente se

volvieron a observar dispositivos con funcionalidad nula debido a problemas de cortocircuito, además de obtener células solares con menor dispersión de resultados.

Una vez establecido un procedimiento adecuado para la preparación de células fotovoltaicas de una manera reproducible, se comenzó con el estudio y caracterización optoelectrónica de los electrodos y/o de los dispositivos completos. De este modo, se prepararon dispositivos llevando a cabo dos ciclos de deposición de PbS-MPA mediante la técnica de “*Spin-Coating*” y se analizaron las gráficas j - V bajo el simulador solar (Figura 9).

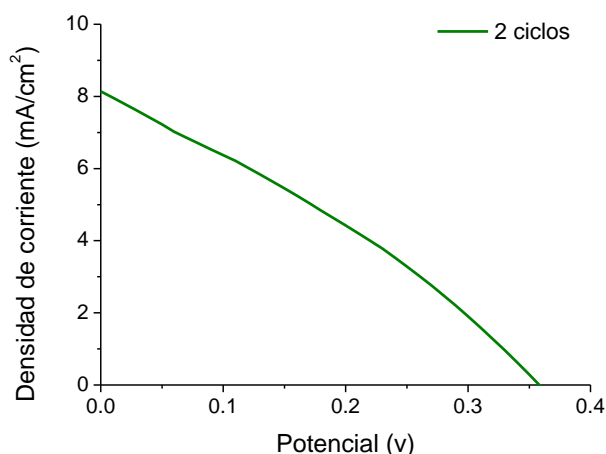


Figura 9. Representación de la curva j - V del dispositivo preparado con 2 ciclos de PbS-MPA.

En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros de celda obtenidos para el mismo dispositivo. Pese a que la densidad de corriente de cortocircuito (j_{sc}) obtenida es relativamente elevada, los valores del potencial a circuito abierto (V_{oc}) y del factor de llenado (FF) son considerablemente menores que los publicados en trabajos precedentes de la bibliografía,^{13,37} lo que implica que la eficiencia total del dispositivo sea inferior al 1%.

Tabla 1. Parámetros de celda de un dispositivo estándar. Electrodo de TiO_2 sin baño de MPA, 2 ciclos de “*spin-coating*”, con MPA como ligando y sin tratamiento térmico.

j_{sc} ($mA \cdot cm^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
8,14	0,36	30,4	0,9

A pesar de que inicialmente la cantidad de material fotoactivo no fue optimizada, se observó un claro efecto en el comportamiento de los dispositivos como consecuencia de una funcionalización química de la superficie de TiO_2 , previa a la deposición de los puntos cuánticos, utilizando MPA como agente surfactante. Para llevar a cabo tal funcionalización química se sumergieron durante 15 horas los electrodos de TiO_2 en un baño de MPA en metanol (0,3 M). La modificación superficial de las nanopartículas de óxido de titanio fue corroborada mediante experimentos de espectroscopía de infrarrojo (Figura 10), donde se puede observar la aparición de unas nuevas bandas de vibración asociadas a los grupos carboxilato ($-COO^-$) anclados a la superficie del TiO_2 , una

3. Resultados y discusión

correspondiente a la vibración asimétrica (1575cm^{-1}) y la otra relacionada con la vibración simétrica (1416cm^{-1}).⁴³

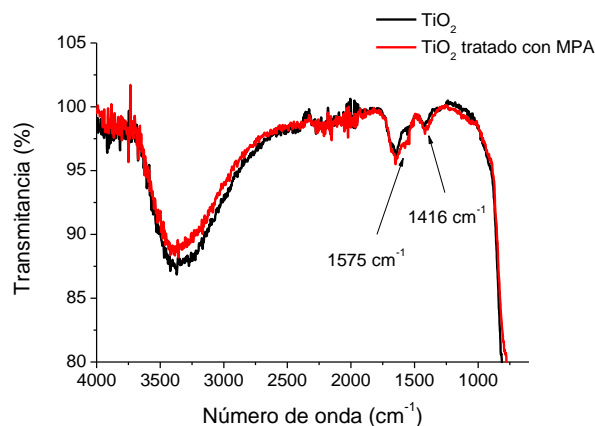


Figura 10. Espectro de infrarrojo de los electrodos de TiO_2 sin tratamiento previo y después de la funcionalización química con MPA.

Una vez demostrada la funcionalización química de la superficie del TiO_2 , se prepararon dispositivos con electrodos sin tratar y con electrodos de TiO_2 funcionalizados con MPA para estudiar el efecto de dicho tratamiento en el comportamiento de los dispositivos solares. En este caso, se decidió aumentar la cantidad de puntos cuánticos depositada sobre cada electrodo (6 ciclos PbS-MPA). En la Figura 11 y la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para ambos tipos de dispositivos preparados. En primer lugar se observó que el hecho de aumentar la cantidad de material activo permitió la mejora del V_{oc} (0,36 V respecto 0,5 V para 2 y 6 ciclos de PbS-MPA, respectivamente). Si se comparan los valores de los parámetros de celda para los dispositivos preparados con y sin tratamiento de MPA sobre el TiO_2 , se observa que mientras el V_{oc} permanece constante, los valores de j_{sc} y de FF incrementan muy significativamente, lo que contribuye a una mejora de la eficiencia total de la célula de un 63%.

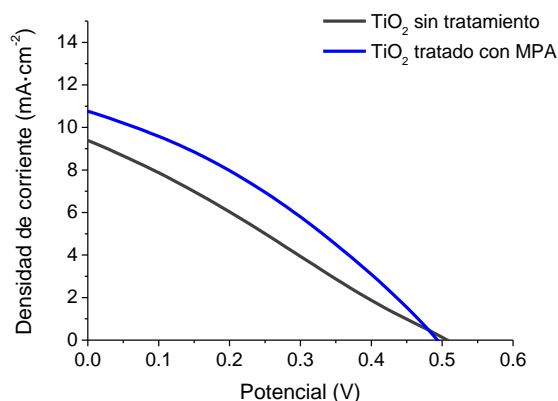


Figura 11. Curvas j - V de los dispositivos preparados para estudiar la influencia la funcionalización de los electrodos de TiO_2 .

Tabla 2. Comparación de la influencia del baño con ligando en los valores representativos de las células solares. Electrodo de TiO₂, 6 ciclos de “*spin-coating*”, con MPA como ligando, baño y sin tratamiento térmico.

	j_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
SC sin baño	9,39	0,50	26,6	1,1
SP + baño	10,76	0,49	33,4	1,8

La mejora tan significativa observada como resultado del tratamiento del TiO₂ se atribuye a una eficiente pasivación de los defectos superficiales de las nanopartículas de TiO₂, de modo que se consiguen minimizar los procesos de atrapamiento de carga en el electrodo de TiO₂.^{37,44} De esta manera, el incremento de los valores de j_{sc} y de FF , respectivamente, sugiere que se favorece el proceso de inyección de carga hacia el TiO₂ mientras que se desfavorecen los procesos de recombinación como resultado de la funcionalización superficial.

En conclusión, se pudo demostrar que los puntos cuánticos de PbS eran aptos para la fabricación de dispositivos funcionales, además de constatar que tanto la funcionalización de la superficie de TiO₂ como la cantidad de material fotoactivo depositada tienen gran influencia en el comportamiento de los dispositivos. Por este motivo, se decidió optimizar la cantidad de puntos cuánticos de PbS depositada sobre los electrodos de TiO₂.

3.2.1. Optimización de la cantidad de material fotoactivo (PbS)

La cantidad de material fotoactivo que se deposita para la preparación de un dispositivo fotovoltaico es, comúnmente, un parámetro crucial a tener en cuenta.^{13,45} De forma muy generalizada, si la capa activa es muy delgada, el V_{oc} de la célula fotovoltaica será menor del que *a priori* se esperaría, la J_{sc} también se verá disminuida ya que toda la luz no podría ser recolectada. Por el contrario, si la cantidad de material fotoactivo sobrepasa un límite, el valor de j_{sc} se verá drásticamente reducido debido a que las cargas fotogeneradas encuentran vías de recombinación antes de ser recolectadas en los electrodos. De este modo, el estudio de la cantidad de puntos cuánticos a depositar podría ser un factor clave para la obtención de dispositivos con eficiencia óptima. Con este objetivo, se prepararon varias células fotovoltaicas llevando a cabo diferentes ciclos de deposición de PbS-MPA (2, 4, 6, 8 y 10 ciclos), una vez realizado el baño del electrodo de TiO₂. Tal y como se observa en la Figura 12, se observó un comportamiento diferente en cuanto a las representaciones j - V para cada uno de los dispositivos. En la Tabla 3 se muestran los parámetros de celda correspondientes a las células fotovoltaicas ordenadas en orden creciente en función del número de ciclos de PbS-MPA. Tal y como se esperaba, la muestra con menor cantidad de material (2 ciclos) presenta el valor de V_{oc} menor (0,36 V) y una eficiencia total (η) del 0,9%. Sin embargo, a medida que aumentamos la cantidad de material, el valor de todos los parámetros de celda se ve incrementado hasta llegar a un máximo (6-8 ciclos). Una vez

3. Resultados y discusión

sobrepasado el umbral de material óptimo, los valores de dichos parámetros comienzan a disminuir de nuevo (10 ciclos).

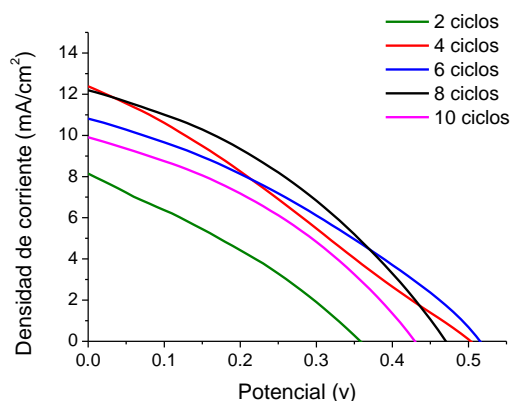


Figura 12. Curvas j - V para diferentes espesores de la capa de puntos cuánticos.

Tabla 3. Parámetros de celda en función de la cantidad de ciclos PbS-MPA. Electrodo de TiO_2 , con MPA como ligando, baño y sin tratamiento térmico.

nº ciclos	j_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
2	8,14	0,36	30,4	0,9
4	12,28	0,50	28,3	1,7
6	10,76	0,51	33,4	1,8
8	12,14	0,47	36,2	2,1
10	9,86	0,43	36,1	1,5

Después de llevar a cabo la optimización de la cantidad de material fotoactivo, podemos concluir que este parámetro tiene un gran efecto sobre el rendimiento de los dispositivos preparados. Los mejores resultados se obtuvieron para la deposición de 8 ciclos de PbS-MPA llegando a eficiencias del 2,1%, lo que supone una sustancial mejora del 17% en relación al dispositivo preparado antes de dicha optimización.

Una vez optimizado el espesor de la capa fotoactiva, se decidió continuar con la investigación del efecto de los diversos parámetros que pudieran tener un impacto significativo sobre las eficiencias de fotoconversión.

3.2.2. Importancia de la capa mesoporosa de óxido de titanio

Un material mesoporoso se caracteriza por presentar un tamaño de poro que varía entre los 2 y los 50nm. El desarrollo de estos materiales ha sufrido grandes avances en los últimos veinte años, gracias a los progresos logrados con la técnica *sol-gel* combinada con el uso de moldes.⁴⁶ Una de las grandes ventajas que presentan este tipo de materiales es que, debido a que están formados por partículas de tamaño muy reducido (normalmente de escala nanométrica), presentan un área superficial muy elevada (80-1000 m²/g).^{46,47} Esto puede ser de gran importancia en situaciones donde procesos interfaciales tienen lugar, como por ejemplo en catálisis heterogénea, donde un aumento de la superficie activa provoca una gran mejora en la actividad catalítica.⁴⁸ En algunos casos es posible tener un control del tamaño de poro de dichas capas, por este motivo es posible preparar materiales mesoporosos con diferente actividad en función de si las especies químicas con las que interactúan pueden penetrar por los poros o no.⁴⁹ Además, debido al reducido tamaño de partícula y a la porosidad de estos materiales, es posible modificar sus propiedades fisicoquímicas mediante tratamientos químicos que consisten en una funcionalización superficial, bien con compuestos moleculares³⁷ o bien con materiales inorgánicos.⁴⁴

Tal y como se ha explicado anteriormente, a lo largo de la realización del presente trabajo se observó que la utilización de una capa compacta de TiO₂ entre el vidrio conductor (FTO) y la capa nanoporosa de TiO₂ era totalmente necesaria para la preparación de células solares funcionales de manera reproducible. Sin embargo, se decidió estudiar el papel de la capa de TiO₂ nanoestructurado ya que en ciertos trabajos precedentes de la bibliografía se evita el uso de materiales mesoporosos.⁵⁰ En la Figura 13 se muestran las curvas *j-V* de un dispositivo preparado a partir de un electrodo formado tan sólo por una capa compacta de TiO₂ en comparación con otro dispositivo preparado con una capa compacta y una capa mesoporosa de TiO₂ (sobre ambos electrodos se llevaron a cabo 8 ciclos de deposición de PbS-MPA y el tratamiento del baño con ligando). Los resultados obtenidos muestran una visible diferencia en cuanto a la respuesta del dispositivo. En la Tabla 4 se muestran los parámetros de celda obtenidos para ambas células solares y claramente se observa que el uso de la capa mesoporosa de TiO₂ permite la obtención de fotocorrientes sustancialmente mayores. Pese a que no se observó ninguna diferencia significativa en cuanto al V_{oc} , los valores de FF también se vieron incrementados por el uso de la capa mesoporosa, lo que contribuye a la obtención de células con eficiencias mucho mayores que las obtenidas a partir de electrodos formados por tan sólo una capa compacta de TiO₂.

3. Resultados y discusión

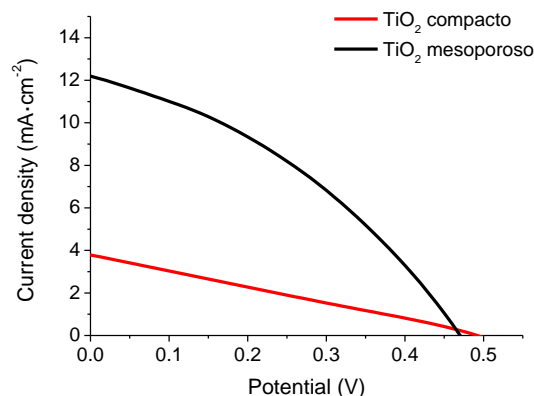


Figura 13. Curvas j - V de dispositivos preparados mediante una capa compacta o mesoporosa de TiO_2 .

Tabla 4. Parámetros de celda obtenidos para dispositivos en función de la utilización de una capa compacta o mesoporosa de TiO_2 . 8 ciclos de “*spin-coating*”, con MPA como ligando, baño y sin tratamiento térmico.

Capa TiO_2	j_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Compacta	3,77	0,49	25,9	0,5
Porosa	12,14	0,47	36,2	2,1

Una de las posibles razones asociadas al diferente comportamiento entre los dos dispositivos reside en la mayor área superficial que poseen los electrodos formados por capas mesoporosas de TiO_2 . Si tenemos en cuenta que después de ser fotoexcitado el punto cuántico de PbS inyecta carga hacia el TiO_2 , parece lógico pensar que una mayor área de contacto entre el dador de electrones (PbS) y el aceptor (TiO_2) puede dar lugar a una mayor efectividad en el proceso de transferencia de carga fotoinducida. Esta mejora en la inyección de carga no sólo se ve reflejada en el aumento de la fotocorriente si no que también en una mejora del FF , ya que probablemente los procesos de recombinación de carga antes de la inyección se vean más desfavorecidos. Sin embargo, medidas de microscopia electrónica indican que la penetración de PbS en el TiO_2 nanoestructurado no es muy importante, por lo que el origen de las diferencias observadas requiere un estudio más detallado, teniendo en cuenta también la posible existencia de una zona de depleción, el efecto de la rugosidad en el depósito de puntos cuánticos por “*spin-coating*”...

En conclusión, parece que la utilización de una capa mesoporosa de TiO_2 es altamente imprescindible para la preparación de células fotovoltaicas de estado sólido basadas en puntos cuánticos de PbS. Llegados a este punto, se decidió continuar con el estudio de la influencia de la naturaleza del ligando orgánico utilizado para la deposición de los puntos cuánticos.

3.2.3. Influencia de la naturaleza del ligando

Es bien conocido que las propiedades fotoelectroquímicas de nanopartículas⁵¹ o de puntos cuánticos de materiales semiconductores¹⁵ pueden ser modificadas en función de las especies químicas utilizadas para recubrirlas. Estos recubrimientos desempeñan diversas funciones: *i*) confieren estabilidad físicoquímica ya que pueden evitar la aglomeración interparticular⁵² además de crear una capa de pasivación que las protege de procesos tales como la foto-oxidación;¹⁷ *ii*) permiten modificar la solubilidad de las nanopartículas o puntos cuánticos en función de los grupos funcionales que presenten las moléculas estabilizantes;⁴¹ *iii*) pueden actuar como moléculas de unión, habilitando la creación de grandes nanoestructuras relativamente ordenadas mediante la creación de enlaces de tipo covalente entre nanopartículas a través de reacciones de “*cross linking*”;⁵³ *iv*) permiten modificar las propiedades de conductividad eléctrica de estas grandes nanoestructuras o “*films*” en función de la longitud de las moléculas o de los grupos funcionales presentes en ellas.⁵⁴

En la bibliografía se encuentran diversos trabajos donde se describe el uso especies químicas tales como tioles (SH),^{35,55} aminas (NH₂)⁵⁶ y ácidos carboxílicos (COOH)^{55,57} para la funcionalización de nanopartículas y puntos cuánticos de materiales muy diversos. Tal y como se ha mencionado anteriormente, la longitud o estructura química de estos estabilizantes puede tener gran influencia en las propiedades físicoquímicas de las nanoestructuras resultantes después de la deposición en superficie de las nanopartículas de partida. De esta forma, existen estudios precedentes donde se observa que cadenas alquílicas cortas (2-3 carbonos) confieren mayor conductividad eléctrica que aquellas en las que se utilizan cadenas más largas.⁵⁸ Además, la introducción de cadenas con insaturaciones conjugadas o con grupos aromáticos donde existe gran deslocalización electrónica puede también conferir buenas propiedades eléctricas.⁵⁹ Por todos estos motivos, se considera que el estudio de nuevos estabilizantes o “*linkers*” es un capítulo crucial en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados en puntos cuánticos coloidales.

En el presente trabajo se han investigado tres compuestos orgánicos diferentes que se utilizarán como ligandos para la deposición de los puntos cuánticos de PbS, el ácido 3-mercaptopropiónico (MPA), el ácido tioglicólico (TGA) y el 1,2-etandiol (EDT), (Figura 14). En el presente estudio se pretende investigar el efecto de la longitud de las cadenas alquílicas, ya que el TGA presenta un carbono menos que el MPA y el EDT. Además, se pretende comparar el comportamiento del MPA y el EDT, ya que son compuestos de una longitud similar pero con grupos funcionales diferentes.

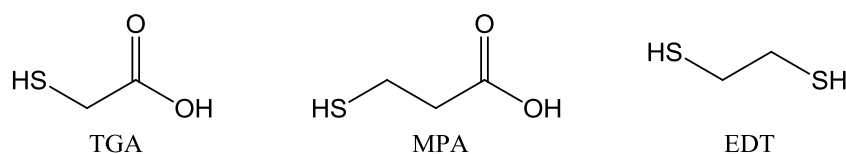


Figura 14. Estructura química de los agentes de pasivado utilizados.

3. Resultados y discusión

Se prepararon diferentes dispositivos utilizando cada uno de los tres estabilizantes, llevando a cabo la funcionalización previa de cada uno de los electrodos de TiO₂, formados estos tanto por la capa compacta como la mesoporosa, realizándose 6 ciclos de deposición y se registraron las respectivas representaciones j - V , cuyos datos se muestran en la Figura 15 y la Tabla 5.

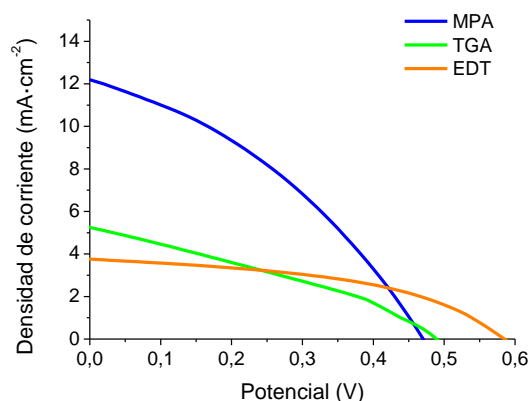


Figura 15. Curvas j - V de los dispositivos preparados a partir de los diferentes estabilizantes.

Tabla 5. Comparación de la influencia del tipo de ligando en los parámetros de celda de los dispositivos preparados. Electrodo de TiO₂, con baño en sus respectivos ligandos, 6 ciclos de “*spin-coating*” y sin tratamiento térmico.

	j_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
MPA	12,14	0,47	36,2	2,1
TGA	5,24	0,48	32,2	0,8
EDT	3,76	0,59	46,4	1,0

Tal y como se observa en la Tabla 5, la mayor eficiencia fue obtenida con el uso de MPA. Si comparamos los resultados de los dispositivos con MPA con su homólogo TGA, en cuanto a grupos funcionales se refiere, vemos que mientras que el FF y el V_{oc} son similares, la j_{sc} alcanzada con MPA tiene un valor superior al doble de la obtenida con TGA. En el caso de la utilización de EDT, se observa un claro aumento en los valores de V_{oc} de unos 100 mV, lo que podría relacionarse con un desplazamiento de la banda de conducción del TiO₂ como consecuencia del efecto de los grupos funcionales tiol, que tienen carácter electron-dador.⁵⁵ Como resultado del desplazamiento de la banda de conducción del TiO₂ hacia valores energéticos superiores, el proceso de inyección de carga queda desfavorecido y de esta manera se obtienen los menores valores de j_{sc} .

Una vez constatado que el MPA permite la fabricación de dispositivos con mayor eficiencia, se decidió estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre los electrodos de PbS-MPA, ya que en trabajos precedentes se ha llevado a cabo este tipo de procesado para mejorar las propiedades eléctricas de los electrodos.

3.2.4. Influencia del tratamiento térmico

En la bibliografía existen ejemplos donde se realizan este tipo de tratamientos térmicos para eliminar el exceso de solvente antes de evaporar los contactos metálicos, lo que puede inducir una mejora en cuanto a la movilidad de cargas a través del *film*.^{60,61} De este modo, se estudió el efecto del tratamiento térmico (15 min a 100 °C bajo atmósfera inerte) sobre los electrodos preparados a partir de 8 ciclos de PbS-MPA, cuyos resultados se muestran en la Figura 16 y en la Tabla 6.

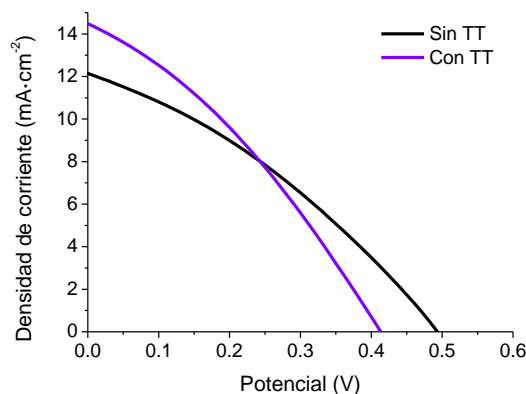


Figura 16. Curvas j - V de las muestras preparadas para el estudio de la influencia del tratamiento térmico (TT) a 100°C durante 10 min bajo atmósfera inerte.

Tabla 6. Comparación de la influencia del tratamiento térmico en los valores representativos de las células solares. Electrodo de TiO_2 , 8 ciclos de “*spin-coating*” y baño.

	j_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Sin TT	12,14	0,49	36,2	2,1
Con TT	14,49	0,42	35,6	2,1

Tal y como muestran los resultados obtenidos, no se detectó ninguna mejora en cuanto a las eficiencias de los dispositivos después de aplicar el tratamiento térmico (TT). Sin embargo, se observa una mejora en cuanto a los valores de j_{sc} , aunque también una clara disminución de los valores de V_{oc} . En definitiva, el aumento de corriente y la disminución del potencial a circuito abierto, sumado a que la temperatura no tuvo un efecto significativo sobre los valores de FF , provocaron que el tratamiento térmico no causara ninguna influencia apreciable sobre las eficiencias globales de los dispositivos.

Los dispositivos preparados hasta el momento constan tan sólo de un electrodo selectivo a electrones (TiO_2), la capa fotoactiva (PbS-MPA) y un contraelectrodo metálico (Au). Sin embargo, precedentes en la bibliografía indican que, en ocasiones, el uso de contactos selectivos a huecos entre la capa fotoactiva y el contacto metálico puede mejorar el funcionamiento de las células debido a una mayor efectividad en la extracción de carga.⁶² Por este motivo, en el presente trabajo también se ha llevado a cabo el estudio de la utilización de materiales con propiedades de transportador de huecos.

3. Resultados y discusión

3.2.5. Uso de materiales conductores de huecos

La finalidad de introducir una nueva capa en los dispositivos es facilitar la extracción de huecos generados en la capa fotoactiva hacia el contraelectrodo, cuyo efecto podría minimizar en la medida de lo posible los procesos de recombinación de carga. Son muy diversos los materiales que se han empleado para esta finalidad, tanto materiales orgánicos (Spiro-OMeTAD⁶³ P3HT,⁶⁴ QT12⁶⁵), como inorgánicos (MoO₃, V₂O₅)⁶². Estos materiales se han empleado tanto para células solares de puntos cuánticos,⁶² como para células basadas en polímeros⁶⁶ o incluso en LEDs.⁶⁷ Uno de los requisitos imprescindibles que debe cumplir un material que mejore la extracción de huecos es que su orbital frontera HOMO (materiales orgánicos) o su banda de valencia (semiconductores inorgánicos) deben estar energéticamente alineados de una forma adecuada a la banda de valencia del material fotoactivo (Figura 17).

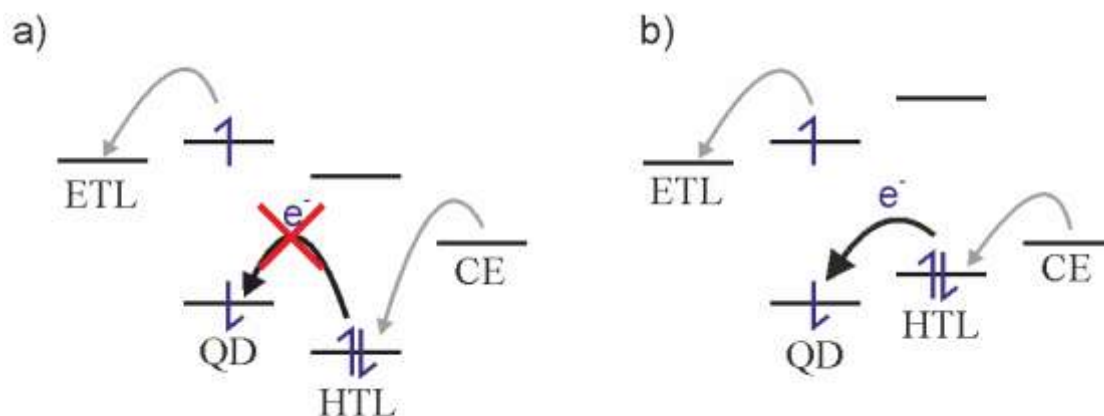


Figura 17. Diagrama de energías de un dispositivo preparado con un material conductor de huecos con niveles de energía: a) no alineados adecuadamente y b) adecuados para la extracción de carga.

De un modo general, el material transportador de huecos no es capaz de fotogenerar excitones de *per se*, por lo tanto parece lógico pensar que su espectro de absorción no debe solapar con el del material fotoactivo para evitar que la generación de portadores de carga disminuya, aunque este efecto es significativamente menor en configuraciones poco interpenetradas.

En concreto, en el presente trabajo se ha investigado el uso de MoO₃ como material para la extracción de huecos debido a que ya había sido utilizado anteriormente con éxito para la preparación de células solares de estado sólido basadas en PbS.⁶² En este trabajo precedente, los autores observan un claro aumento tanto del *FF* como de los valores de j_{sc} y V_{oc} después de depositar una delgada capa de MoO₃ (10 nm de espesor). Su deposición consiste en la evaporación térmica a alto vacío sobre la película de PbS-MPA, seguido de la deposición del contacto metálico. Para nuestro estudio se compararon dos dispositivos con y sin deposición de MoO₃, realizándose la deposición de capa compacta y porosa, la funcionalización de los electrodos mediante el baño en el ligando y depositando 8 ciclos de material fotoactivo. Los resultados se muestran en la Figura 18 y la Tabla 7. Tal y como se puede observar, la deposición de la capa de MoO₃

3.2. Preparación y caracterización de células solares

no supone ningún cambio significativo en cuanto a la funcionalidad de los dispositivos preparados. Cabe destacar que el posicionamiento de las bandas de valencia y conducción de los materiales semiconductores es extremadamente sensible a las diferentes variables a lo largo de su preparación o procesado, de manera que en el presente trabajo se considera que el alineamiento de bandas entre el los puntos cuánticos de PbS utilizados y el MoO₃ no es el idóneo para conseguir una extracción efectiva de huecos.

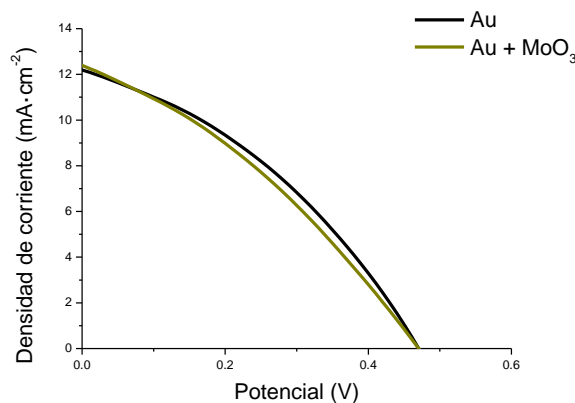


Figura 18. Curvas j - V de los dispositivos preparados para el estudio del efecto de la capa de MoO₃.

Tabla 7. Comparación de la influencia de una capa de MoO₃ en los valores representativos de las células solares. Electrodo de TiO₂, 8 ciclos de “*spin-coating*”, baño y sin tratamiento térmico.

	j_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Au	12,14	0,47	36,2	2,1
MoO₃+ Au	12,22	0,47	34,7	2,0

Se deberían probar otros materiales que puedan extraer de forma más eficiente los huecos y ver si así se obtiene un mejor resultado.

4. Sección experimental

Preparación de dispositivos

En primer lugar los vidrios de FTO TEC15 (25 mm x 25 mm x 2,3 mm) son lavados con agua y jabón y secados con etanol (Panreac, 96%). Se sumergen en una mezcla 1:1 de isopropanol (J. T. Beaker, 99,5%) y acetona (Panreac, 99,5%) y se dejan 15 min bajo un baño de ultrasonidos y se vuelven a lavar con etanol, se secan y se introducen 10 min bajo atmósfera de ozono para eliminar posibles restos orgánicos. Seguidamente se deposita la capa compacta de dióxido de titanio mediante un proceso de *spray-pyrolysis* utilizando una disolución formada por:

- 3 g de acetilacetona (Merck)
- 4 g de etanol (J. T. Baker, absoulto)
- 3 g Titanio (IV) isopropoxido (Aldrich, 99,7%)

Los vidrios son calentados a 450 °C mientras se realiza la deposición tantos ciclos como se desee, en nuestro caso se realizaron 10 deposiciones. Una vez depositado el TiO₂, se mantienen los sustratos a la misma temperatura durante 30 min. A continuación se deposita por “*spin-coating*” la capa porosa de dióxido titanio utilizando la pasta comercial TiO₂ DSL-90T (Dyesol) diluida en terpineol anhidro (Aldrich) (1:3 en masa). El ciclo de deposición consiste en rotar la muestra durante 90 segundos a 1500 rpm y posteriormente se calcina a 450°C durante 30 min. Una vez enfriados los sustratos, se tratan los sustratos con una disolución acuosa 40mM (agua Milli-Q) del complejo TiCl₄·2THF (Aldrich, 97%) sumergiendolos durante 30 min a una temperatura de 70 °C. Transcurrido este tiempo se lavan los electrodos con etanol y finalmente se calcinan durante 30 min a 450 °C. Previamente a la deposición de los puntos cuánticos, se sumergen los sustratos de TiO₂ durante 15 h en una disolución de una concentración del ligando 0,3 M, bien sea el ácido 3-mercaptopropiónico (Aldrich, 99%), el ácido tioglicólico (Aldrich, 99%) o el etanditiol (Fluka, 98%) utilizando como disolvente metanol anhidro (Aldrich, 99,8%).

Los puntos cuánticos eran suministrados por el grupo de E. H. Sargent sintetizados según su metodología.¹³ La deposición se realiza por “*spin-coating*” siguiendo el siguiente procedimiento y repitiéndolo tantas veces como sea requerido:

- 5 gotas de PbS en octano (0,5 mg/ml). 2500 rpm durante 10 s
- 5 gotas de disolución de ligando (0,3 M) en metanol anhidro. 2500 rpm durante 10 s
- 3 gotas de metanol anhidro. 2500 rpm durante 10 s, durante esos 10 s se dejan caer 10 gotas más.
- 3 gotas de octano anhidro (Aldrich, 99%). 2500 rpm durante 10 s, dejando caer 10 gotas más durante los 10 s.

Finalmente se evapora un contacto metálico de 100 nm de grosor a una presión de $5 \cdot 10^{-6}$ bar y a una velocidad de 0,3 Å/s durante los 10 primeros nanómetros y a 0,8 Å/s para los siguientes, utilizando una máscara que permite obtener dispositivos como el

3. Resultados y discusión

mostrado cada uno en la Figura 19, que presenta cinco contactos independientes de un área de $0,224 \text{ cm}^2$.



Figura 19. Imagen del resultado final de la preparación de dispositivos.

Uno de los estudios realizados se basa en el efecto de un tratamiento térmico sobre la funcionalidad del dispositivo que consiste en calentar la muestra a una temperatura de 100°C durante 15min en una atmósfera de nitrógeno.

La capa de oxido de molibdeno de 10 nm de grosor es depositada a una presión de $5 \cdot 10^{-6}$ bar y a una velocidad de $0,2 \text{ \AA/s}$ seguidamente se deposita la capa de 100 nm de oro.

5. Instrumentación

5.1. Preparación de dispositivos

Para el lavado de los dispositivos se utilizó un baño de ultrasonidos de la marca *J.P. Selecta*, modelo “Ultrasons H”. Para el tratamiento de ozono se utilizó un “UVO-Cleaner modelo 42A-220” de la compañía *Jelight Company Inc.*

La capa compacta de TiO_2 se depositó sobre una placa calefactora “*Serviquimia SLK1*”. Seguidamente se depositó la capa porosa mediante “*spin-coating*” utilizando el “SCS 6800 Spin Coater Series” de *Specially Coating Systems*, y la muestras se calcinaron utilizando un horno de la marca *Nannetti* modelo “FM-74”.

Para el tratamiento con TiCl_4 se utilizó una estufa de *J.P. Selecta* “modelo 2000210”. Finalmente se evaporaron los contactos metálicos utilizando una evaporadora de alto vacío modelo “Univex 250” de *Oerlikon Leybord Vacuum*.

5.2. Caracterización de dispositivos

Para la caracterización de los dispositivos se registraron las curvas *J-V* bajo iluminación con una fuente de iluminación AM1.5G ($1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) usando un simulador solar “Abet Sun 2000” con la intensidad de la luz calibrada con una célula solar de silicio “NREL-calibrated”.

Las medidas de absorbancia se registraron con un espectrofotómetro basado en una red de difracción de la marca *Newport* “modelo 77400” acoplada a un detector CCD de alta velocidad de la marca *Andor* modelo “iDus DV420-OE” y utilizando como fuente de iluminación una lámpara halógena de 25W.

6. Conclusiones

El desarrollo de este trabajo se ha centrado en el estudio del funcionamiento de células solares de puntos cuánticos coloidales en estado sólido basadas en la configuración típica de células de heterounión depleccionada. Se estudiaron diferentes parámetros que influyen decisivamente en el rendimiento de los dispositivos de cuyos resultados se pudo concluir que:

- 1) El uso de una capa compacta de óxido de titanio es de vital importancia a la hora de disminuir el número de contactos cortocircuitados.
- 2) La utilización de una capa mesoporosa transportadora de electrones parece jugar un papel crucial en las eficiencias de los dispositivos, lo cual se ve reflejado en el aumento de los valores de j_{sc} y del FF . De esta manera, mientras las eficiencias obtenidas a partir de electrodos basados solamente en capa compacta de TiO_2 fueron del orden del 0,5%, los dispositivos basados en TiO_2 mesoporoso mostraron eficiencias entorno al 2%.
- 3) La gran influencia del entorno químico alrededor de los puntos cuánticos se vio plasmada en el estudio de los diferentes ligandos, viendo como el uso de ligandos de cadenas más o menos largas, así como el uso de diferentes grupos funcionales como anclaje podía variar la eficiencia de nuestra célula en más de un 160%, obteniendo los mejores resultados con MPA.
- 4) La funcionalización previa de la capa mesoporosa de TiO_2 con las moléculas orgánicas utilizadas para la deposición de los puntos cuánticos, en especial con el ácido 3-mercaptopropiónico, mostró tener un efecto sinérgico en cuanto a los valores de eficiencia de los dispositivos. Esta observación se atribuye a una pasivación de los defectos superficiales de las nanopartículas de TiO_2 , de modo que se consigue minimizar los procesos de atrapamiento de carga en el electrodo de TiO_2 .
- 5) Con el tratamiento térmico no se observó ningún efecto significativo en cuanto a la eficiencia global de los dispositivos, aunque sí se detectó un aumento de la fotocorriente y una disminución de los valores del potencial a circuito abierto en relación a la muestra sin tratar térmicamente.
- 6) La cantidad de material fotoactivo depositada sobre los electrodos fue un parámetro a optimizar que mostró ser de gran importancia en relación a las eficiencias y comportamiento de las células solares. Se estudiaron dispositivos con diferentes ciclos de deposición por “*spin-coating*” de PbS en el intervalo de 2 a 10 ciclos. De esta manera, los resultados obtenidos muestran que los parámetros de celda mejoran a medida que se deposita una mayor cantidad de puntos cuánticos hasta llegar a un valor máximo de eficiencias que correspondería a 8 ciclos de deposición. Una vez optimizados todos los parámetros estudiados en el

presente trabajo, se lograron preparar células solares con valores de eficiencia del 2,1%.

Como trabajo futuro, se plantea el estudio de las células solares mediante espectroscopia de impedancia. Esta técnica es ampliamente utilizada para el estudio de diversos sistemas optoelectrónicos y consiste en un estudio de los dispositivos que permite obtener información crucial acerca de los procesos internos que tienen lugar, tales como; *i*) transporte de carga, *ii*) recombinación de carga, *iii*) acumulación de carga, entre otros.

Por otro lado, se pretende focalizar especial interés en la mejora de los valores de FF , ya que un leve aumento en dicho parámetro promovería un aumento significativo en los valores de las eficiencias de conversión de las células solares. En nuestra opinión, una de las estrategias a seguir para la mejora de los FF sería la utilización de contactos selectivos a huecos que mejoren la extracción de carga y de esta manera minimicen los procesos de recombinación.

7. Agradecimientos

Quería dar mis más sinceros agradecimientos al Dr. Rafael Sánchez por su valiosa ayuda y sus consejos en la realización de este trabajo, tanto a nivel de laboratorio como en la elaboración de esta memoria. Sin toda su ayuda no habría podido realizar este trabajo. Agradecer también al Prof. Iván Mora por guiarme en la realización de este proyecto, así como al Prof. Juan Bisquert director del grupo de dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos por aceptarme en su grupo y darme la oportunidad de aprender y mejorar mis conocimientos en el campo de la energía fotovoltaica.

No olvidar a todos mis compañeros del grupo que siempre han estado dispuestos a ofrecerme su ayuda, sobre todo a Laura, Isaac y Teresa.

Finalmente agradecer a mi familia y amigos todo su apoyo durante este año.

8. Referencias

- ¹ Saladié, O.; Oliveras, J. *Publicacions URV*. **2010**.
- ² Raga, S.R. *Advanced Studies on Dye-Sensitized Solar Cells*. **2013**.
- ³ Wakeford, J. *Engineering News*. **2012**.
- ⁴ Imagen creada por Robert A. Rohde / Global Warming Art.
- ⁵ Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1991.
- ⁶ Matsumoto, Y.; Hirata, G.; Takakura, H.; Okamoto, H.; Hamakawa, Y. *J. App. Phys.* **1990**, *67*, 6538.
- ⁷ Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. *J. Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323.
- ⁸ Chen, C.Y.; Wang, M.; Li, J. Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.; Decoppet, J. D.; Tsai, J. H.; Grätzel, C.; Wu, C. G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103.
- ⁹ Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, *20*, 12.
- ¹⁰ Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. *J. Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- ¹¹ Yella, A.; Lee, H-W.; Tsao, H.N.; Yi, C.; Chandiran, A.K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.; Yeh, C.; Zakeeruddin, S.; Grätzel, M. *Science*. **2011**, *334*, 1203.
- ¹² Kamat, P.V. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, *111*, 2834.
- ¹³ Pattantyus-Abraham, A. G.; Kramer, I. J.; Barkhouse, A. R.; Wang, X.; Konstantatos, G.; Debnath, R.; Levina, L.; Raabe, I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Sargent, E. H. *ACS. Nano*. **2010**, *4*, 3374.
- ¹⁴ Yu, W.; Qu, L. H.; Guo, W. Z.; Peng, X. G. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854.
- ¹⁵ Barea, E. M.; Shalom, M.; Giménez, S.; Hod, I.; Mora-Seró, I.; Zaban, A.; Bisquert, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6834.
- ¹⁶ Cademartiri, L.; Montanari, E.; Calestani, G.; Migliori, A.; Guagliardi, A.; Ozin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10337.
- ¹⁷ Mora-Seró, I.; Giménez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Gómez, R.; Shen, Q.; Toyoda, T.; Bisquert, J. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1848.
- ¹⁸ Wadia, C.; Alivisatos, A. P.; Kammen, D. M. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 2072.
- ¹⁹ Zaban, A.; Micic, O. I.; Gregg, B. A.; Nozik, A. J. *Langmuir*. **1997**, *14*, 3153.
- ²⁰ Hodes, G. *J. Phys. Chem. C*. **2008**, *112*, 17778.
- ²¹ Shalom, M.; Dor, S.; Ruhle, S.; Grinis, L.; Zaban, A. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, *113*, 3895.
- ²² Lee, H. J.; Chen, P.; Moon, S. J.; Sauvage, F.; Sivula, K.; Bessho, T.; Gamelin, D. R.; Comte, P.; Zakeeruddin, S. M.; Il Seok, S.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Langmuir*. **2009**, *25*, 7602.
- ²³ Jovanovski, V.; González-Pedro, V.; Giménez, S.; Azaceta, E.; Cabanero, G.; Grande, H.; Tena-Zaera, R.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20156.

- ²⁴ Meng, Q. B.; Takahashi, K.; Zhang, X. T.; Sutanto, I.; Rao, T. N.; Sato, O.; Fujishima, A.; Watanabe, H.; Nakamori, T.; Uragami, M. *Langmuir*. **2003**, *19*, 3572.
- ²⁵ Peter, L. M.; Riley, D. J.; Tull, E. Z.; Wijayantha, K. G. U. *Chem. Commun.* **2002**, 1030.
- ²⁶ Shen, Q.; Kobayashi, J.; Diguna, L. J.; Toyoda, T.; *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*.
- ²⁷ Lee, H. J.; Yum, J. H.; Leventis, H. C.; Zakeeruddin, S. M.; Haque, S. A.; Chen, P.; Seok, S. I.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Phys. Chem. C*. **2008**, *112*, 11600.
- ²⁸ Ellingson, R. J.; Beard, M. C.; Johnson, J. C.; Yu, P. R.; Micic, O. I.; Nozik, A. J.; Shabaev, A.; Efros, A. L. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 865.
- ²⁹ Benekohal, N. P.; González-Pedro, V.; Boix, P. P.; Chavhan, S.; Tena-Zaera, R.; Demopoulos, G. P.; Mora-Seró, I. *J. Phys. Chem. C*. **2012**, *116*, 16391.
- ³⁰ Shalom, M.; Ruhle, S.; Hod, I.; Yahav, S.; Zaban, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9876.
- ³¹ Hines, M. A.; Scholes, G. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1844.
- ³² Emin, S.; Singh, S. P.; Han, L.; Satoh, N.; Islam, A.; *Solar Energy* **2011**, *85*, 1264.
- ³³ Olson, J. D.; Rodríguez, Y. W.; Yang, L. D.; Alers, G. B.; Carter, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*.
- ³⁴ Brown, P. R.; Lunt, R. R.; Zhao, N.; Osedach, T. P.; Wanger, D. D.; Chang, L. Y.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2955.
- ³⁵ Luther, J. M.; Law, M.; Beard, M. C.; Song, Q.; Reese, M. O.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3488.
- ³⁶ Gao, J.; Luther, J. M.; Semonin, O. E.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J.; Beard, M. C. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1002.
- ³⁷ Tang, J.; Kemp, K. W.; Hoogland, S.; Jeong, K. S.; Liu, H.; Levina, L.; Furukawa, M.; Wang, X.; Debnath, R.; Cha, D.; Chou, K. W.; Fischer, A.; Amassian, A.; Asbury, J. B.; Sargent, E. H. *Nature Mater.* **2011**, *10*, 765.
- ³⁸ Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 515.
- ³⁹ Wang, Q.; Ito, S.; Grätzel, M.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J.; Bessho, T.; Imai, H. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, *110*, 25210.
- ⁴⁰ Chang, J. A.; Rhee, J. H.; Im, S. H.; Lee, Y. H.; Kim, H. J.; Seok, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2609.
- ⁴¹ Yu, W. W. *Expert. Opin. Biol. Ther.* **2008**, *8*, 1571.
- ⁴² Zhang, Y.Q.; Cao, X.A. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*.
- ⁴³ Tiede, D. M. *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 610.
- ⁴⁴ Kim, J.; Choi, H.; Nahm, C.; Kim, C.; Nam, S.; Kang, S.; Jung, D.R.; Kim, J. I.; Kang, J.; Park, B. *J. Power Sources*. **2012**, *220*, 108.
- ⁴⁵ Luther, J. M.; Law, M.; Beard, M. C.; Song, Q.; Reese, M. O.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3488.

- ⁴⁶ Chen, D.; Cao, L.; Huang, F.; Imperia, P.; Cheng, Y.B.; Caruso, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4438.
- ⁴⁷ Borisova, D.; Moehwald, H.; Shchukin, D. G. *ACS Nano*. **2011**, *5*, 1939.
- ⁴⁸ Polshettiwar, V.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2010**, *12*, 743.
- ⁴⁹ Zaera, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 621.
- ⁵⁰ Boix, P. P.; Lee, Y. H.; Fabregat-Santiago, F.; Im, S. H.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Seok, Sang I. *ACS Nano*. **2012**, *6*, 873.
- ⁵¹ Galoppini, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283.
- ⁵² Fritzing, B.; Capek, R. K.; Lambert, K.; Martins, J. C.; Hens, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10195.
- ⁵³ Fritz, K. P.; Guenes, S.; Luther, J.; Kumar, S.; Saricifitci, N. S.; Scholes, G. D. *J. Photoch. Photobio. A.* **2008**, *195*, 39.
- ⁵⁴ Sun, L. F.; Choi, J. J.; Stachnik, D.; Bartnik, A. C.; Hyun, B. R.; Malliaras, G. G.; Hanrath, T.; Wise, F. W. *Nature Nano.* **2012**, *7*, 369.
- ⁵⁵ Mora-Seró, I.; Giménez, S.; Moehl, T.; Fabregat-Santiago, F.; Lana-Villareal, T.; Gomez, R.; Bisquert, J. *Nanotechnology*. **2008**, *19*.
- ⁵⁶ Talapin, D.V.; Murray, C.B. *Science*. **2005**, *310*, 86.
- ⁵⁷ Zarghami, M. H.; Liu, Y.; Gibbs, M.; Gebremichael, E.; Webster, C.; Law, M. *ACS Nano*. **2010**, *4*, 2475.
- ⁵⁸ Liu, Y.; Gibbs, M.; Puthussery, J.; Gaik, S.; Ihly, R.; Hillhouse, H. W.; Law, M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1960.
- ⁵⁹ Dibbell, R. S.; Youker, D. G.; Watson, D. F. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 18643.
- ⁶⁰ Lokteva, I.; Radychev, N.; Witt, F.; Borchert, H.; Parisi, J.; Kolny-Olesiak, J. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 12784.
- ⁶¹ Sun, L.; Choi, J. J.; Stachnik, D.; Bartnik, A. C.; Hyun, B. R.; Malliaras, G. G.; Hanrath, T.; Wise, F. W. *Nature Nanot.* **2012**, *7*, 369.
- ⁶² Gao, J. B.; Perkins, C. L.; Luther, J. M.; Hanna, M. C.; Chen, H. Y.; Semonin, O. E.; Nozik, A. J.; Ellingson, R. J.; Beard, M. C. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3263.
- ⁶³ Plass, R.; Pelet, S.; Krueger, J.; Gratzel, M.; Bach, U. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 7578.
- ⁶⁴ Chang, J. A.; Rhee, J. H.; Im, S. H.; Lee, Y. H.; Kim, H. J.; Seok, S.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2609.
- ⁶⁵ Barceló, I.; Campina, J. M.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5801.
- ⁶⁶ Ripollés-Sanchis, T.; Guerrero, A.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 16925.
- ⁶⁷ You, H.; Dai, Y.; Zhang, Z.; Ma, D. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*.