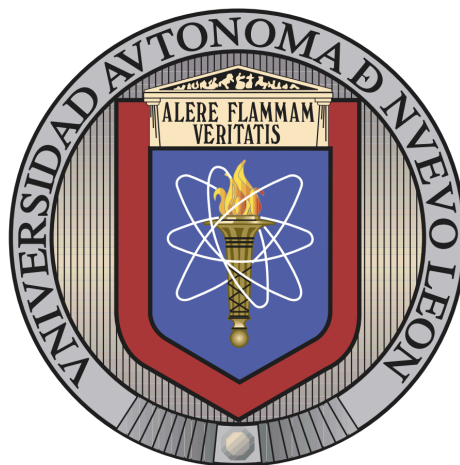


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



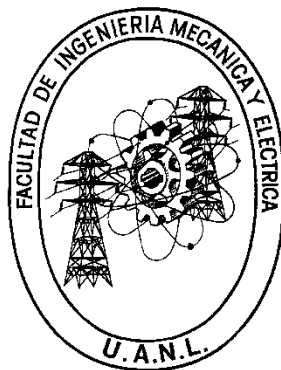
**“FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES CON CAPAS ABSORBENTES DE LUZ
BASADAS EN MATERIALES HÍBRIDOS DEL TIPO rGO-PbS, CON RANGO DE
ABSORCIÓN DENTRO DEL ESPECTRO DEL VISIBLE.”**

Por:
JOSE MISAEL CHAVARRIA MARTINEZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN A 30 DE JUNIO DE 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES CON CAPAS ABSORBENTES DE LUZ
BASADAS EN MATERIALES HÍBRIDOS DEL TIPO rGO-PbS, CON RANGO DE
ABSORCIÓN DENTRO DEL ESPECTRO DEL VISIBLE.”**

Por:
JOSE MISAEL CHAVARRIA MARTINEZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN A 30 DE JUNIO DE 2025

Dedicatoria

A mis compañeros, amigos, profesores y familia...

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, de una u otra manera, han contribuido significativamente a mi proceso de crecimiento tanto como ser humano como profesional. Mi gratitud se extiende a mis profesores, amigos, compañeros y todos aquellos que formaron parte, aunque fuera en una pequeña medida, de este valioso trayecto. Además de las instituciones que han respaldado mi trabajo FIME, SECIHTI, CIIDIT y por supuesto mi Alma Matter la UANL.

Un agradecimiento especial se dirige a mis asesores Dr. Domingo I. García Gutierrez y Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez, cuyo constante respaldo y orientación fueron fundamentales en cada etapa de este proyecto. Sus valiosos aportes y compromiso fueron motores que impulsaron mi desarrollo académico y profesional.

Agradezco también a mis compañeros de laboratorio, quienes compartieron conmigo su conocimiento y experiencias, enriqueciendo así cada fase de este viaje académico. La colaboración y el intercambio de ideas fueron primordiales para mi aprendizaje y crecimiento en este campo.

Por supuesto, no puedo dejar de mencionar y agradecer a toda mi familia en especial a mis padres Sara y Gil, cuyo apoyo incondicional ha sido el pilar fundamental durante todo este proceso. Su aliento, apoyo y motivación han sido motores invaluable de fortaleza y ganas de superación.

Hoja de firmas

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la tesis "Fabricación de celdas solares con capas absorbentes de luz basadas en materiales híbridos del tipo rGO-PbS, con rango de absorción dentro del espectro visible", realizada por el estudiante José Misael Chavarría Martínez, con número de matrícula 1421234, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Domingo Ixcóalt García Gutiérrez
Director

Dra. Diana Fabiola García Gutiérrez
Co-directora

Dra. Bindu Krishnan
Revisora

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisora

Dr. Raúl Lucio Porto
Revisor

Dra. Lina Melva de León Cován
Revisora

Dr. Edgar González Juárez
Revisor

Vº. Bº

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución	190001
Programa	122608
Acta núm.	368

Ciudad Universitaria, a 29 de agosto de 2025.

Publicaciones y Colaboraciones

- Poster

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PbS QDS/GRAPHENE NANOPLATELETS HYBRID MATERIAL WITH OPTIMAL ABSORPTION RANGE FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS. IMRC 2022.

- Publicación

Chavarria-Martinez, J.M., Contero-Castillo, J.M., Garcia-Gutierrez, D.F. et al. Synergistic enhancement of photogenerated charge transfer: tailoring optical and electrical properties of PbS:rGO solution processed hybrids. Appl Nanosci 14, 777–791 (2024). <https://doi.org/10.1007/s13204-024-03044-z>

- Publicación

Chavarria Martínez, J. M., García Gutiérrez, D. F., & Garcia Gutierrez, D. I. (2025). Síntesis de puntos cuánticos de PbS con un “band gap” óptimo para aplicaciones fotovoltaicas. *Ingenierias*, 28(99), 3–15. <https://doi.org/10.29105/ingenierias28.99-970>

Resumen

La implementación de la nanotecnología en el ámbito de las celdas solares ofrece ventajas notables, como la posibilidad de modificar las propiedades optoelectricas de los materiales para lograr una absorción más eficiente en rangos de alta irradiancia solar. No obstante, este avance también conlleva desafíos significativos, entre los que destaca la alta recombinación de excitones provocada por la presencia de estados trampa en películas delgadas con elevada resistividad. En este contexto, el grafeno y sus derivados han cobrado relevancia como materiales complementarios gracias a su alta conductividad, lo que permite mejorar el transporte de carga dentro de la celda y mitigar las pérdidas por recombinación.

En esta investigación se sintetizaron puntos cuánticos de sulfuro de plomo (PbS) con absorción en el rango visible del espectro solar, los cuales fueron integrados con óxido de grafeno reducido (rGO) para formar un material híbrido con potencial aplicación en celdas solares. Se determinó una proporción óptima en peso para maximizar la eficiencia optoelectrónica y se estableció un protocolo reproducible para la fabricación de dispositivos. Como resultado, se alcanzó una eficiencia de conversión del 3%, triplicando el rendimiento respecto a dispositivos elaborados únicamente con puntos cuánticos. Además, se observó que la química superficial de los puntos cuánticos desempeña un papel fundamental en el comportamiento de los dispositivos, influyendo directamente en los procesos de transferencia de carga.

El desarrollo de este material híbrido es un paso más hacia la mejora de la eficiencia en celdas solares excitónicas y la comprensión en el desarrollo de materiales híbridos nano estructurados.

Índice

DEDICATORIA.....	3
AGRADECIMIENTOS.....	4
HOJA DE FIRMAS.....	5
PUBLICACIONES Y COLABORACIONES.....	6
RESUMEN.....	7
ÍNDICE.....	8
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tablas.....	14
LISTA DE ECUACIONES.....	15
Abreviaturas.....	16
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN: NANOTECNOLOGÍA EN CELDAS SOLARES EXCITÓNICAS.....	18
1.1 INTRODUCCIÓN.....	18
1.2 MARCO TEÓRICO.....	29
1.2.1 Materiales semiconductores.....	29
1.2.2 El confinamiento cuántico y su relación con la síntesis química.....	31
1.2.3 Materiales Híbridos Nanoestructurados (MHN).....	35
1.2.4 Fundamentos de Celdas Solares Excitónicas.....	36
1.2.5 Parámetros de caracterización de una celda solar.....	38
1.2.6 Función trabajo y alineamiento de bandas.....	39
1.3 ANTECEDENTES.....	43
1.4 JUSTIFICACIÓN.....	51
1.5 HIPÓTESIS.....	52
1.6 OBJETIVO GENERAL.....	53
1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	53
CAPÍTULO 2	
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	55
2.1 MATERIALES.....	55
2.2 SÍNTESIS DE PbS QDs.....	56
2.2.1 Difenilfosfina como agente protector.....	57
2.2.2 Oleilamina como agente protector.....	59
2.3 REDUCCIÓN TÉRMICA PARA FORMACIÓN DE RGO.....	61
2.4 FABRICACIÓN DEL MATERIAL HÍBRIDO PbS QDs:RGO.....	63
2.5 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.....	64
2.6 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	66
2.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS PbS QDs Y DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS.....	69
2.8 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	72
2.9 CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO.....	74
CAPÍTULO 3	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	75
3.1 QDs DE PbS: AJUSTE DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS.....	76

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL HÍBRIDO PbS QDs:rGO.....	82
3.2.1 Caracterización óptica.....	83
3.2.2 Caracterización estructural y morfológica.....	88
3.2.3 Caracterización química.....	94
3.2.4 Caracterización eléctrica.....	99
3.3 FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES BASADAS EN LOS MATERIALES HÍBRIDOS.....	104
3.3.1 Deposición de películas delgadas de QDs de PbS y PbS:rGO mediante la técnica de doctor blade.....	107
3.3.2 Deposición mediante la técnica capa por capa.....	111
3.3.3 Estandarización de los resultados.....	117
CAPÍTULO 4	
CONCLUSIONES.....	128
REFERENCIAS.....	131

Lista de Figuras

- Figura 1.1 Evolución de la eficiencia de las celdas solares NREL [9].
- Figura 1.2 Espectro de irradiancia solar. Obtenido de “Irradiancia Solar” por ECYT-AR [12].
- Figura 1.3 Series de absorción de espectro de PbS sintetizado a concentración 4:1 Pb:S, con diferentes tamaños de 2 a 6 nm de diámetro.
- Figura 1.4 Diagrama red de carbonos en el grafeno, en rojo los enlaces sp^2 y en azul los sp^3 . Adaptado de Kumar N. et al. [33].
- Figura 1.5 Esquema de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes.
- Figura 1.6 Esquema representando los efectos de confinamiento cuántico en las propiedades ópticas de absorción y emisión en QDs. Al disminuir el tamaño, se observa un aumento en el band-gap y una absorbancia en menores longitudes de onda.
- Figura 1.7 Esquema de una celda solar excitónica basada en puntos cuánticos y su diagrama de bandas de energía. Adaptado de [16] con permiso de ACS Publications.
- Figura 1.8 Curvas I-V de una celda solar [15].
- Figura 1.9 Diagrama de bandas mostrando la función trabajo (W) a nivel de vacío.
- Figura 1.10 Ilustración esquemática de los tipos de heterouniones formadas por la interacción de dos semiconductores. Con permiso de Informa UK [49].
- Figura 2.1 Diagrama de flujo para la preparación de los QDs de PbS por el método de inyección en caliente.
- Figura 2.2 Diagrama mostrando la síntesis de los PbS QDs.
- Figura 2.3 Diagrama mostrando el proceso de reducción térmica para la formación del rGO.
- Figura 2.4 Diagrama mostrando la fabricación del Material Híbrido.
- Figura 2.5 Diagrama mostrando la fabricación de las películas delgadas.
- Figura 2.6 Diagrama del dispositivo y técnicas de deposición para cada capa.

- Figura 2.7 Diagrama de flujo que muestra el proceso de fabricación de celdas solares.
- Figura 2.8 a) UV-vis-NIR Agilent Cary 5000, b) StellarNet SILVER-Nova, c) Microscopio FEI, Titan G2 80-300, d) XPS Thermo Scientific K-alpha, e) Raman, DXR de Thermo Scientific.
- Figura 2.9 a) FEI Nova NanoSEM 200, b) Keithley 6487.
- Figura 3.1 a) Variación del tamaño promedio de partícula en función del tiempo de crecimiento, determinada a partir de imágenes de TEM b) Espectros de absorción UV-vis-NIR correspondientes a diferentes tiempos de crecimiento c) Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de puntos cuánticos de PbS recolectados a los 10 minutos de crecimiento, morfología esférica y distribución relativamente uniforme. d) Formación de aglomerados de partículas a los 10 minutos de crecimiento, atribuida a una interacción de los ligandos superficiales.
- Figura 3.2 Espectros de absorción UV-Vis-NIR para partículas obtenidas. a) a diferente tiempo de crecimiento a temperatura constante; b) a diferente temperatura a un tiempo constante.
- Figura 3.3 Análisis realizado a partículas sintetizadas a un tiempo de crecimiento de 60 segundos y una temperatura de 80°C. a) Gráfica de Tauc; b) SAED; c) Micrografía en campo claro baja magnificación; d) Micrografía en campo claro alta magnificación; e) Espectro de FTIR; f) Espectro de Raman.
- Figura 3.4 a) Histograma con distribución de tamaño obtenido mediante el promedio de las mediciones realizadas con STEM, b) Patrón de difracción de electrones de área selecta y c) Imagen representativa de TEM a magnificaciones medias para los QDs de PbS sintetizados, mostrando una distribución de tamaño relativamente baja.
- Figura 3.5 Figura 3.5. a) Espectros UV-vis-NIR para los QDs de PbS y los materiales híbridos de 1% al 10% wt., b) Diagrama de Tauc calculado para materiales intrínsecos a través del espectro de absorbancia de QDs de PbS. Espectros obtenidos para los QDs de PbS, rGO y materiales

híbridos analizados: c) Fotoluminiscencia y d) Raman, mostrando la región correspondiente a las bandas D y G en rGO.

Figura 3.6 Micrografías TEM y HRTEM de materiales híbridos en rejillas de lacey carbon. a-c) PbS:rGO 1% wt y d-f) PbS:rGO 5% wt.

Figura 3.7 Micrografías TEM y HRTEM de materiales híbridos en rejillas de lacey carbon. a)-c) PbS:rGO 7% wt y d)-f) PbS:rGO 10%wt.

Figura 3.8 8 Micrografías STEM-HAADF de materiales híbridos en rejillas de lacey carbon para: a) PbS:rGO 1% wt b) PbS:rGO 5% wt, c) PbS:rGO 7% wt y d) PbS:rGO 10%wt.

Figura 3.9 Micrografías SEM de la superficie de la película delgada de materiales híbridos para las muestras: a) PbS:rGO 1% wt, b) PbS:rGO 5% wt, c) PbS:rGO 7% wt y d) PbS:rGO 10% wt . Recuadros muestran la sección transversal correspondiente para las películas delgadas.

Figura 3.10 Espectros XPS “survey” de las muestras de QDs de PbS y de las diferentes muestras híbridas PbS:rGO.

Figura 3.11 Espectros XPS C1s para las muestras: a) rGO; y el material híbrido PbS:rGO con el correspondiente porcentaje en peso de rGO: b) 1%, c) 5%, d) 7% y e)10%.

Figura 3.12 Espectros XPS, deconvolución de pico Pb 4f para las muestras de materiales híbridos PbS:rGO con el porcentaje de peso rGO correspondiente: a) PbS, b) 1%, c) 5%, d) 7% y e) 10%.

Figura 3.13 Medidas de fotorrespuesta de las películas delgadas de materiales híbridos nanoestructurados. a) PbS:rGO 1% wt, PbS:rGO 5% wt y PbS:rGO 7% wt; y c) PbS:rGO 10% wt.

Figura 3.14 a) Diagrama para fabricación de la celda solar, b) diagrama de bandas de los componentes de la celda solar.

Figura 3.15 Dispositivo fabricado con PbS QDs como capa absorbente de luz. a) Curvas I-V en oscuridad y luz. b) Imagen del dispositivo fotovoltaico fabricado. c) Micrografía de la superficie del dispositivo por SEM y d) micrografía de su corte transversal.

- Figura 3.16 MHN depositado por doctor Blade: a) Curvas I-V en luz y oscuridad, b) dispositivo fotovoltaico, c) micrografía de la superficie por SEM, d) corte transversal del dispositivo.
- Figura 3.17 Celda solar del MHN depositado por doctor blade: a) Curvas I-V en luz y oscuridad, b) dispositivo fotovoltaico, c) micrografía de la superficie por SEM, d) corte transversal del dispositivo.
- Figura 3.18 Celda solar con MHN depositado con el método de capa por capa: a) Curvas I-V en luz y oscuridad, b) Dispositivo fotovoltaico, c) Micrografía SEM de la Superficie, d) Corte transversal del dispositivo.
- Figura 3.19 Para el dispositivo PbS- 925 a) Curvas I-V en luz y oscuridad para las muestras; b) dispositivo con los electrodos de plata; c) SEM superficiales y d) corte transversal
- Figura 3.20 Para el dispositivo PbS- 740 a) Curvas I-V en luz y oscuridad para las muestras; b) dispositivo con los electrodos de plata; c) SEM superficiales y d) corte transversal
- Figura 3.21 Para el dispositivo PbS-925:rGO 5%wt a) Curvas I-V en oscuridad y luz, b) dispositivo con electrodos de plata, c) micrografías de la superficie y d) micrografía SEM en sección transversal.
- Figura 3.22 Para el dispositivo PbS-740:rGO 5%wt a) Curvas I-V en oscuridad y luz, b) dispositivo con electrodos de plata, c) micrografías de la superficie y d) micrografía SEM en sección transversal.

Lista de Tablas

Tabla 2.1	Tabla de reactivos, proveedores y pureza.
Tabla 2.2	Condiciones y cantidades de materiales para <i>la síntesis a 120°C</i>
Tabla 3.1	Relación de intensidad de las bandas D y G de los espectros Raman
Tabla 3.2	Mediciones de efecto Hall.
Tabla 3.3	Resultados de los parámetros de la celda solar con la película delgada de QDs de PbS depositada por la técnica de doctor blade.
Tabla 3.4	Resultados de los parámetros de la celda solar del MHN depositado por la técnica de doctor blade.
Tabla 3.5	Resultados de los parámetros de la celda solar de QDs de PbS depositado por el método de capa por capa.
Tabla 3.6	Resultados de los parámetros de la celda solar del MHN depositado por el método de capa por capa.
Tabla 3.7	Datos de la caracterización de las curvas I-V para los dispositivos solares con capa activa PbS-925 y PbS-740.
Tabla 3.8	Datos de la caracterización de las curvas I-V para los dispositivos solares con la capa absorbente de luz de MHNPbS-925:rGO 5%wt y PbS-740:rGO 5%wt.
Tabla 3.9	Comparación de parámetros de tres celdas similares contra la celda fabricada con el material híbrido.

Lista de Ecuaciones

- Ecuación 1.1 Cambio de energía libre total
- Ecuación 1.2 Nivel de fermi de un semiconductor
 Función trabajo para semiconductores no
- Ecuación 1.3 dopados
- Ecuación 1.4 Función trabajo para semiconductores dopados
-

Abreviaturas

ADF	Campo oscuro anular (Annular Dark Field)
AO	Ácido oleico
BF	Campo claro (Bright Field)
CdS	Sulfuro de cadmio
DFF	Difenilfosfina
EDT	1,2-etilenditiol (1,2-Ethanedithiol)
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
FEI	Fabricante de equipos de microscopía electrónica
FF	Factor de llenado (Fill Factor)
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor (Fluorine-doped Tin Oxide)
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GO	Óxido de grafeno (Graphene Oxide)
HAADF	Campo oscuro de alto ángulo anular (High-Angle Annular Dark Field)
HAADF-STEM	Microscopía electrónica de barrido-transmisión de campo oscuro anular de ángulo alto
HTL	Capa transportadora de huecos (Hole Transport Layer)
I_{sc}	Corriente de cortocircuito (Short-Circuit Current)
JCPDS	Base de datos de difracción de polvo (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
LO	Fonón longitudinal óptico
MHN	Material híbrido nanoestructurado
ODE	1-octadeceno
OLA	Oleilamina
PbS	Sulfuro de plomo

PL	Fotoluminiscencia (Photoluminescence)
QDs	Puntos cuánticos (Quantum Dots)
rGO	Óxido de grafeno reducido (Reduced Graphene Oxide)
RPM	Revoluciones por minuto
SAED	Difracción de electrones de área selecta
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
STEM	Microscopía Electrónica de Barrido - Transmisión (Scanning Transmission Electron Microscopy)
TCE	Tetracloroetileno
TEA	Trietanolamina
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
TMS	Trimetilsulfuro de sililo (Trimethylsilyl Sulfide)
UV-Vis-NIR	Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (Ultraviolet-Visible-Near Infrared)
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto (Open-Circuit Voltage)
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN: NANOTECNOLOGÍA EN CELDAS SOLARES EXCITÓNICAS

Las celdas solares destacan en la producción mundial de energía verde, sin embargo, con la aparición y desarrollo de la nanotecnología, se abren extensas posibilidades para mejorar aún más la eficiencia, costo, calidad y aplicación de estas. A continuación, se explicarán los conceptos más importantes que permitirán comprender las bases de las celdas solares, los conceptos de nanotecnología aplicables a ellas y los fundamentos que permiten el desarrollo del presente trabajo.

1.1 INTRODUCCIÓN

La principal fuente de energía en el mundo actual sigue siendo aquella proveniente de fuentes fósiles. El uso de combustibles fósiles para la producción de energía plantea varios problemas importantes. Uno de ellos es la quema de combustibles fósiles que libera a la atmósfera gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO_2) [1], [2]. Estos gases atrapan el calor, lo que provoca un aumento de las temperaturas, fenómenos meteorológicos más frecuentes y graves, un aumento del nivel del mar y alteraciones de los ecosistemas. Actualmente investigadores de todo el mundo buscan desarrollar aquellas fuentes de energía que generan un menor impacto ecológico, dentro de las fuentes alternativas de energía se encuentran: la eólica, la hidroeléctrica, la geotérmica y destacando la energía solar [3]. La energía solar es un recurso renovable que además es respetuoso con el medio ambiente, ya que la producción de energía solar genera pocas o ninguna emisión de gases de efecto invernadero o contaminantes del aire [4]. Sin embargo, hay retos que superar cuando de celdas solares se trata, como por ejemplo los procesos caros y

complejos, la disponibilidad de solo paneles de silicio, la esperanza de vida de los materiales, etc. Por esta razón, científicos de todo el mundo han buscado maneras de superar estos retos, fabricando paneles más resistentes, duraderos, pero sobre todo con una mejor eficiencia. Una de las ramas que ha permitido generar avances en estos ámbitos es la nanotecnología, que permitiría que una vez instalados, sus costos operativos y de mantenimiento sean relativamente bajos al tener una larga vida útil, lo que los convierte en una fuente de energía rentable con el tiempo.

Desde su concepción en 1888 las celdas solares han experimentado un desarrollo que se divide en tres generaciones.

- **Primera Generación: Células Solares de Silicio Monocristalino y Policristalino**

La primera generación de celdas solares se basa en tecnología de silicio monocristalino y policristalino. Estas celdas solares son eficientes y se utilizan ampliamente en aplicaciones comerciales y residenciales. Funcionan mediante la absorción de la luz solar y la generación de corriente eléctrica a través de la estructura cristalina del silicio [5]. Aunque efectivas, su producción es costosa debido a la necesidad de silicio de alta pureza y, preferentemente, monocristalino.

- **Segunda Generación: Células Solares de Película Delgada**

La segunda generación de células solares se caracteriza por su diseño de película delgada, que utiliza materiales semiconductores diferentes al silicio. Estos materiales incluyen telurio de cadmio, telururo de cadmio-indio, y silicio amorfo [6]. Las celdas de película delgada son más económicas de producir y flexibles, lo que permite una variedad de aplicaciones, como paneles solares flexibles y su integración en edificios [7]. Aunque son menos eficientes que las celdas de silicio han encontrado su lugar en el mercado.

- **Tercera Generación: Celdas Solares Excitónicas**

La tercera generación de celdas solares, también llamada de tecnología emergente, se enfoca en el desarrollo de materiales avanzados y enfoques innovadores para aumentar la eficiencia y reducir los costos [8]. Esto incluye celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés), de película delgada orgánica, celdas solares de perovskita, celdas solares de puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés), etc. Estas tecnologías buscan superar las limitaciones de las generaciones anteriores, mejorando la eficiencia y la durabilidad, y permitiendo aplicaciones más diversas. Aunque aún están en desarrollo, ofrecen un gran potencial para el futuro de la energía solar.

En este sentido, como se observa en la Figura 1.1, se puede observar que, dentro de las celdas de tecnología emergente, las películas de QDs se encuentran con una eficiencia récord reportada de 18.1%. Aunque esta eficiencia es baja en relación a las otras tecnologías, las celdas solares de QDs, presentan un futuro prometedor debido a varias ventajas clave que estas conllevan. Sin embargo, también enfrentan desafíos significativos que deben superarse para realizar plenamente su potencial. A continuación, se detallan las razones por las que las celdas solares de QDs tienen un gran futuro, así como los desafíos que deben abordarse.

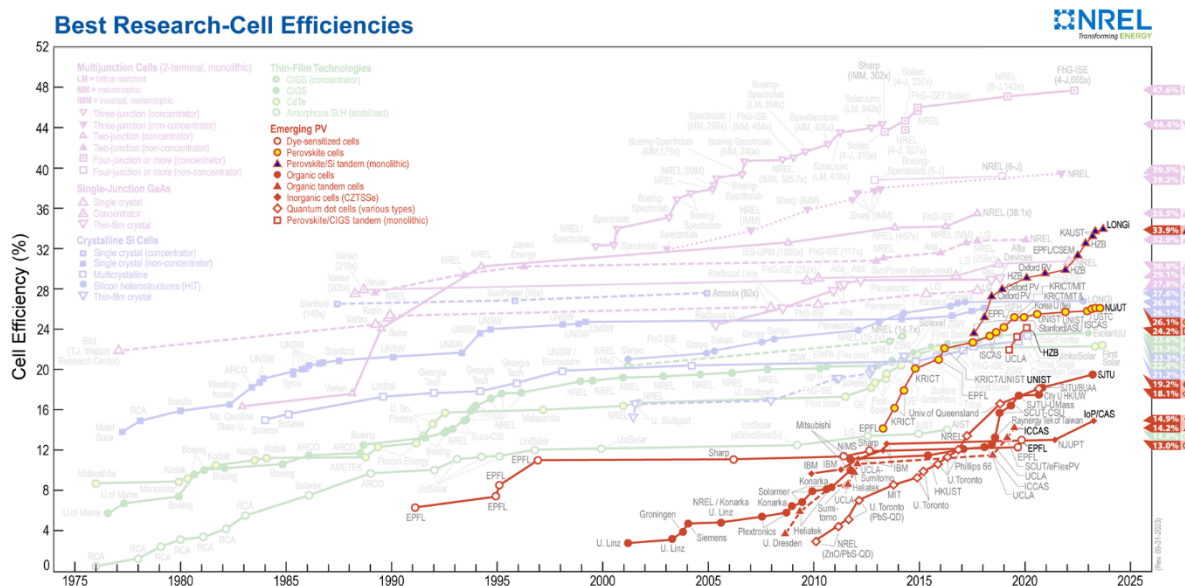


Figura 1.1. Evolución de la eficiencia de las celdas solares NREL[9].

Ventajas de las Células Solares de QDs

Las celdas solares de puntos cuánticos representan una tecnología emergente en el campo de la energía fotovoltaica, ofreciendo una serie de ventajas prometedoras sobre las celdas solares convencionales. Estas celdas utilizan nanocristales semiconductores conocidos como puntos cuánticos (QDs), los cuales poseen propiedades únicas debido a su tamaño nanométrico. Este tipo de celdas solares basadas en QDs tienen el potencial de alcanzar eficiencias de conversión de energía solar más altas que las celdas solares tradicionales, al poder incluso superar el límite de Shockley-Queisser que está determinado en 33.7% . Esto se debe a su capacidad para ajustar su ancho de banda de energía prohibida (band gap), lo que les permite capturar una gama más amplia de longitudes de onda de luz solar [10], [11]. Como se puede observar en la Figura 1.2, el espectro de irradiancia solar indica en qué regiones se puede obtener mayor cantidad de energía por área de irradiancia.

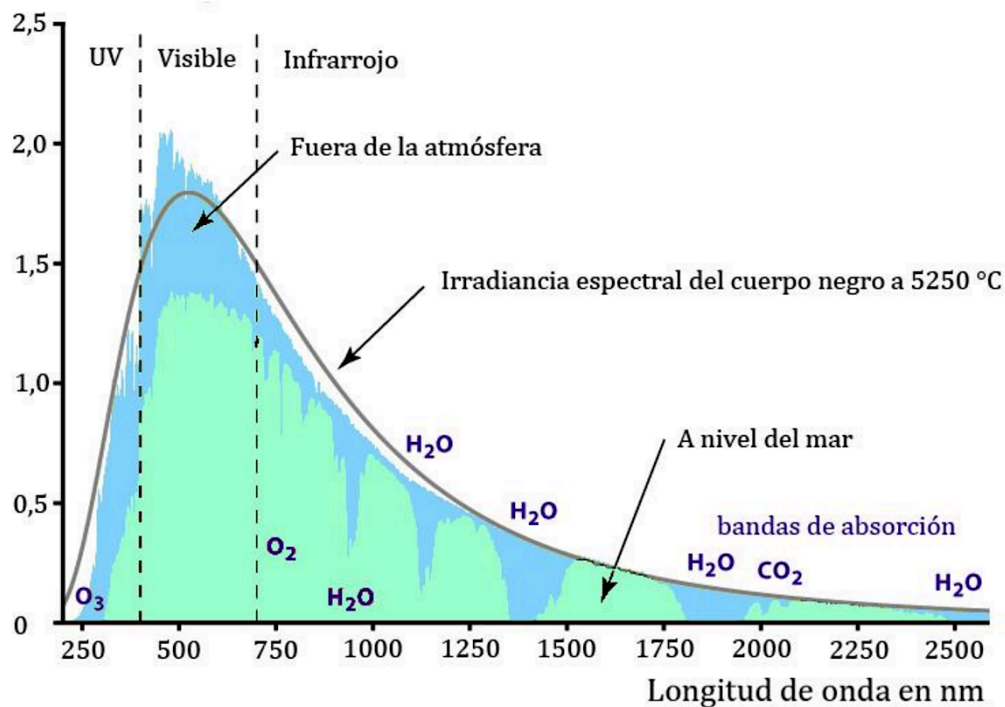


Figura 1.2. Espectro de irradiancia solar. Obtenido de “Irradiancia Solar” por ECYT-AR [12]. CC BY-NC-SA 3.0.

Los QDs se pueden ajustar para absorber luz en diferentes longitudes de onda, lo que los hace adecuados para una variedad de aplicaciones (Véase sección 1.2.2) [13]. Además, estas células requieren menos material semiconductor en comparación con las células solares convencionales, lo que puede reducir los costos de producción y los recursos necesarios.

Desafíos de las Celdas Solares de QDs

Uno de los mayores desafíos es la producción a gran escala de células solares de QDs a un costo competitivo. La síntesis precisa de QDs a gran escala es una tarea compleja que requiere desarrollos tecnológicos significativos [14]. A pesar de su prometedor potencial de estabilidad, las células solares de QDs aún pueden enfrentar desafíos relacionados con la degradación de los materiales a lo largo del tiempo y en diversas condiciones ambientales [14], [15]. Las películas de QDs son altamente resistivas debido a la naturaleza de los QDs en sí. Estos nanomateriales

exhiben una resistividad inherente debido a su tamaño extremadamente pequeño y la interacción de los portadores de carga en sus estructuras cristalinas y con su agente protector. Esta resistividad se manifiesta debido a la limitada movilidad de los portadores de carga en el espacio confinado de los QDs, lo que reduce la conducción eléctrica y hace que estas películas sean resistentes, además de la alta cantidad de estados trampa que permiten la alta recombinación de excitones [16], [17], [18]. Un estado trampa se refiere a un defecto o una imperfección en un material que puede capturar o atrapar electrones o huecos promoviendo la recombinación; los estados trampa pueden ser especialmente problemáticos en este tipo de celdas debido a la alta área superficial de los QDs. Mejorar la pasivación de la superficie (cubriendo los defectos superficiales) y optimizar el proceso de fabricación son estrategias clave para reducir el impacto de los estados trampa y mejorar el rendimiento de estas celdas solares.

A pesar de que algunos QDs utilizados en celdas solares contienen elementos tóxicos como el cadmio y el plomo. La búsqueda de alternativas más seguras y sostenibles es esencial para garantizar la aceptación generalizada de esta tecnología [17]. Las celdas solares de QDs compiten en un mercado saturado con tecnologías de energía solar establecidas; para tener éxito, deben demostrar ventajas significativas en términos de eficiencia, costo y durabilidad.

Con este respecto, se enmarca la gran necesidad de investigación en celdas solares desarrolladas con nanotecnología. Como se ha mencionado, la nanotecnología permite la modificación de propiedades ópticas y eléctricas de los materiales. Esto se debe a los llamados efectos de confinamiento cuántico (Véase sección 1.2.2). Estos incluyen, por ejemplo: que la brecha de energía prohibida (E_g), también conocida como *band gap*, entre los niveles cuánticos permitidos se amplía en comparación con sistemas en “bulk”, ya que los electrones dentro de la estructura están “atrapados” en niveles energéticos específicos, y para moverse a niveles superiores o inferiores, deben adquirir o liberar energía en cantidades cuantizadas. Este fenómeno modifica las propiedades ópticas y electrónicas del material. Los QDs exhiben “colores” particulares según su tamaño debido a la energía requerida para que los electrones realicen transiciones de nivel [18]. Por

otra parte, el espacio limitado dentro de la estructura da como resultado una densidad de estados electrónicos más baja, al ser estas directamente proporcionales. Esto influye en la cantidad de electrones disponibles para llevar a cabo procesos electrónicos y afecta la conductividad del material.

¿Pero, cuál es la diferencia entre una nanopartícula y un QD? Un punto cuántico (QD) es, en esencia, una nanopartícula semiconductor cuyo tamaño es lo suficientemente pequeño como para que los efectos de confinamiento cuántico dominen su comportamiento.

A diferencia de las nanopartículas convencionales, que pueden ser metálicas, cerámicas o poliméricas, los QDs exhiben propiedades ópticas y electrónicas únicas, como una absorción y emisión de luz que se pueden modificar según su diámetro. Esto ocurre porque, al reducir su tamaño por debajo del radio del excitón de Bohr, siendo este la distancia promedio dentro de la cual hay mayor probabilidad de encontrar el par hueco del electrón excitado al formarse un excitón [21], los niveles de energía se discretizan, ampliando el *band gap*. Entre los materiales semiconductores, son los calcógenos del plomo aquellos que presentan un radio de excitón de Bohr de mayor magnitud [19], [20]. Dentro de estos semiconductores más ampliamente reportados para este tipo de aplicaciones destacan específicamente los QDs de PbS; pero ¿por qué proponer PbS como candidato para la construcción de celdas solares? Por el trabajo de Wise et al.[22] se sabe que el PbS tiene una ventaja sobre otros semiconductores al lograr presentar efectos de confinamiento cuántico en estructuras de mayor tamaño, lo que lo convierte en un buen candidato para estas aplicaciones. A raíz de estos efectos de confinamiento cuántico en el PbS, este semiconductor binario presenta un band gap “tuneable”, o modificable, a través de distintos métodos [22]. (Obsérvese en la Figura 1.3 las series de absorción de los QDs de PbS sintetizados a diferentes tamaños de 2 a 6 nm). Esto se logra reduciendo el tamaño de nanopartícula mediante la manipulación de los parámetros de síntesis. Esta capacidad de modificación en el band gap, mostrada por el PbS, proviene del hecho de contar con una constante dieléctrica de gran valor, lo que a su vez se puede asociar a la formación de excitones Wannier-Mott [23], esto hace que presente un mayor valor en su radio de excitón de Bohr (18

nm) [24], por tener un estado localizado (hueco) y radios más grandes asociados a las órbitas de mayor probabilidad de localización del electrón.

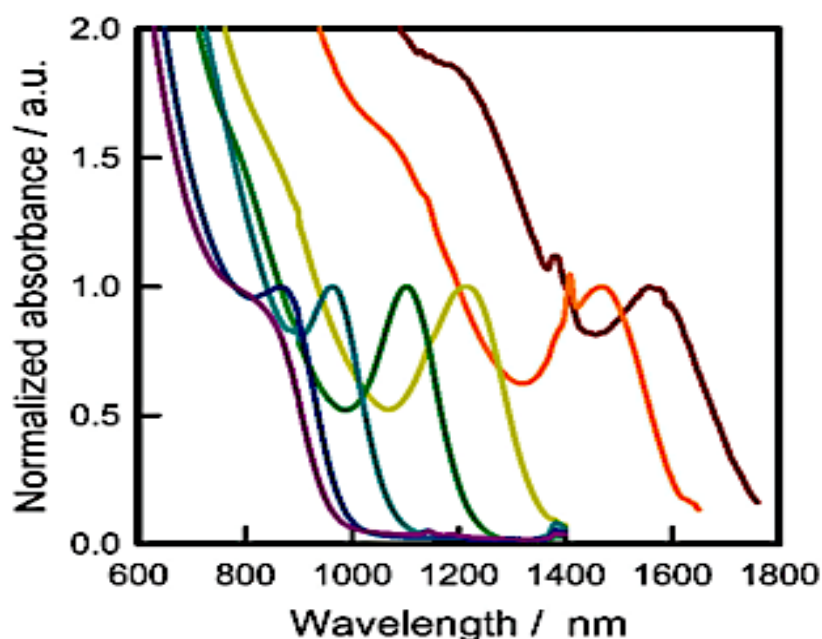


Figura 1.3. Series de absorción de espectro de PbS sintetizado a concentración 4:1 Pb:S, con diferentes tamaños de 2 a 6 nm de diámetro. Con permiso de Royal Society of Chemistry License ID: 1599610-1. [25]

Como ya se mencionó, estas modificaciones en el tamaño de partícula se pueden lograr a través de variaciones en el método de síntesis, ya que se modifica la cinética de la reacción, simplemente al variar parámetros tales como el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, el agente protector, entre otros.

Actualmente se ha logrado alcanzar un rendimiento en celdas solares producidas con QDs de PbS de 20% [26], esto está aún por debajo del límite teórico Shockley-Queisser de 33.7% [27]. Las celdas solares nanoestructuradas presentan posibles ventajas sobre las celdas convencionales, esto asociado a dos razones principales; la primera es una reducción significativa de los costos de producción; y la segunda es que estas celdas pueden incluso alcanzar una eficiencia mayor que aquella determinada por el límite de Shockley-Queisser, al menos en teoría. Las principales dificultades del trabajo con QDs de PbS es la baja estabilidad en el ambiente [28], sobre todo a una escala menor a 10 nm;

aunado a la alta polidispersidad en tamaño que presentan. Una parte primordial del trabajo de esta tesis será sintetizar los QDs que absorban en el visible y que sean monodispersas en su distribución de tamaño promedio, así como estables en el ambiente a largo plazo. El siguiente reto será el transporte de portadores de carga a través del arreglo de QDs, que es una superficie nanométrica e irregular. Los materiales nanoestructurados tienen un área superficial mayor, por lo que es importante prestar atención a la química superficial del material, ya que una incorrecta pasivación obstaculiza el transporte de portadores de carga, así como la estabilidad química a largo plazo [28]. Por último, se deberá mejorar la eficiencia del transporte de portadores de carga en la película de QDs, para lo cual se está explorando, entre otras opciones, la siguiente estrategia: mejorar la transferencia y transporte de portadores de carga a través de un semiconductor mediante la fabricación de materiales híbridos con óxido de grafeno reducido (rGO).

Materiales híbridos

Un material híbrido es una combinación de dos o más tipos de materiales diferentes con el objetivo de aprovechar las propiedades individuales de cada componente y lograr características sinérgicas que no estarían presentes en los materiales por separado. Estos componentes pueden ser de naturaleza diversa, como materiales orgánicos e inorgánicos, polímeros y nanopartículas metálicas, o incluso materiales con diferentes dimensiones, como nanotubos de carbono y cerámicas.

La idea detrás de los materiales híbridos es crear estructuras que posean propiedades específicas que no se encuentran en ninguno de los materiales por sí mismos. Estos pueden ser diseñados para cumplir funciones particulares o para mejorar el rendimiento en aplicaciones específicas, como electrónica, óptica, catálisis, almacenamiento de energía, entre otros campos. Estos híbridos pueden consistir en nanomateriales orgánicos e inorgánicos, como polímeros y nanopartículas metálicas, o incluso materiales bidimensionales, como grafeno y nanotubos de carbono [29].

En el contexto de las celdas solares, la incorporación de materiales híbridos nanoestructurados ofrece diversas ventajas. En primer lugar, la combinación de propiedades ópticas y eléctricas de los diferentes componentes permite optimizar la absorción de luz y la eficiencia de conversión de energía solar. Además, la interfaz entre los materiales puede facilitar la transferencia eficiente de portadores de carga, mejorando así el rendimiento global de la celda solar.

Al utilizar estos materiales híbridos se pueden diseñar nanoestructuras que favorezcan la separación eficiente de portadores de carga, como electrones y huecos. Esto es crucial para maximizar la corriente generada por una celda solar excitónica. Asimismo, la flexibilidad en la selección de materiales en estos híbridos permite adaptarse a diversas condiciones de fabricación, lo que contribuye a la viabilidad económica de la producción a gran escala de celdas solares basadas en este tipo de materiales [30].

Óxido de grafeno reducido (rGO)

El óxido de grafeno reducido (rGO) se origina como una derivación del óxido de grafeno (GO), material que surge mediante un proceso controlado de oxidación del grafeno. La reducción del óxido de grafeno implica la restauración parcial de su estructura y propiedades electrónicas al eliminar grupos oxigenados presentes en el GO.

Las propiedades más características del rGO, relevantes en aplicaciones de celdas solares, incluyen una mejora sustancial en la conductividad eléctrica, en comparación con el GO; una mayor capacidad de transporte de portadores de carga; una excelente conductividad térmica y una superficie más hidrofóbica. Estas características sorprendentes se atribuyen a la eliminación de grupos oxigenados durante el proceso de reducción. Permitiendo una mejor capacidad a los portadores de carga para moverse libremente dentro de la estructura; esto se debe a varias características fundamentales. El grafeno es una capa de carbono pura dispuesta en una estructura de panal bidimensional. Esta disposición confiere a los portadores de carga una estructura de banda única con niveles de energía muy dispersos, permitiendo una movilidad electrónica excepcional a lo largo de la

estructura bidimensional. Además, los electrones en el grafeno participan en enlaces π conjugados que se extienden a lo largo de la red de carbono (Figura 1.4). Estos enlaces conjugados facilitan la deslocalización electrónica, permitiendo que los electrones se extiendan por múltiples átomos de carbono. Esta deslocalización contribuye a una mayor movilidad electrónica y, por lo tanto, a una mejor conductividad. El grafeno exhibe propiedades únicas en su estructura de banda, como los denominados puntos de Dirac, que contribuyen a la movilidad electrónica y a la formación de portadores de carga de alta velocidad [31][32].

La reducción térmica consiste en someter el óxido de grafeno a elevadas temperaturas en presencia de un agente reductor o en condiciones de vacío. Este proceso elimina los grupos oxigenados, tales como epóxidos e hidroxilos, que se encuentran en el GO. Como resultado, se restaura parcialmente la estructura plana y conjugada del grafeno, mejorando de manera significativa sus propiedades eléctricas y térmicas. En el contexto de las celdas solares, estas propiedades optimizadas del rGO desempeñan un papel crucial al facilitar una transferencia de carga más eficiente y, por ende, contribuyen a un rendimiento mejorado y sostenible de las celdas solares [32].

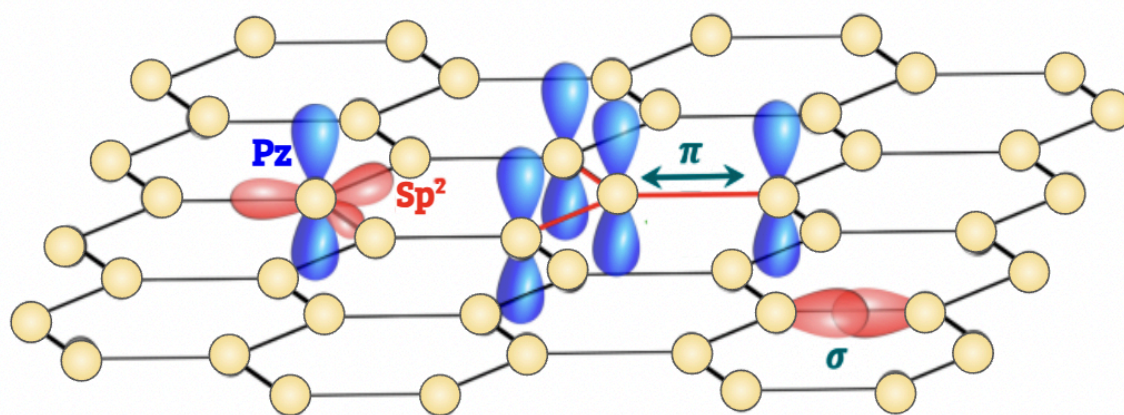


Figura 1.2. Diagrama red de carbonos en el grafeno, en rojo los enlaces sp^2 y en azul los sp^3 . Adaptado de Kumar N. et al. [33]

Por lo que se propone que los QDs de PbS con tamaños de partícula menores a su radio de excitón de Bohr, homogéneas y monodispersas, aunado con las excepcionales propiedades electrónicas del rGO, abren una amplia perspectiva para lograr un mayor valor en la eficiencia de celdas solares fabricadas en base a híbridos de estos dos componentes.

1.2 Marco teórico

1.2.1 Materiales semiconductores

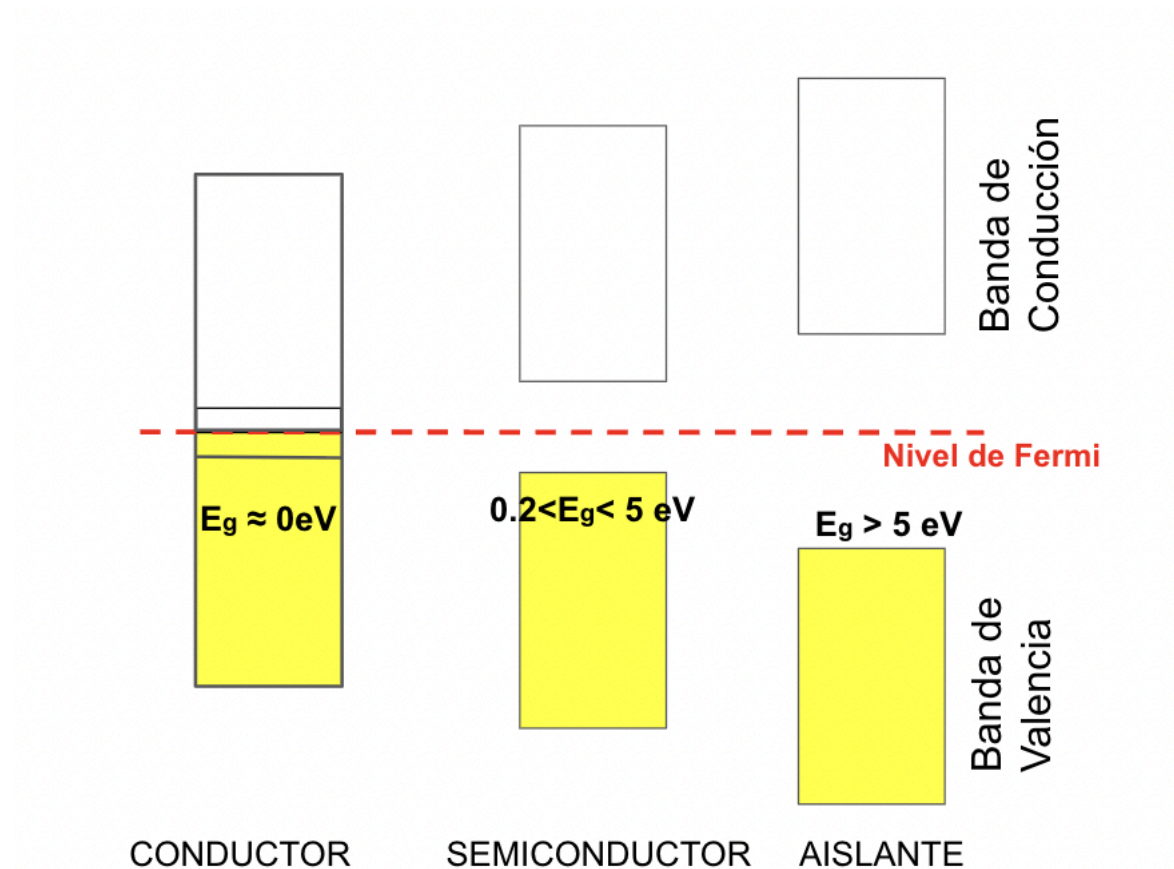


Figura 1.5. Esquema de bandas de energía para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Los materiales semiconductores son una clase de materiales con propiedades eléctricas intermedias entre las de los conductores (que permiten el fácil flujo de la corriente eléctrica) y los aislantes (que no dejan pasar la corriente eléctrica). Estos

materiales tienen una capacidad única para conducir electricidad bajo ciertas condiciones y aislarla bajo otras condiciones. Este comportamiento se debe principalmente a la naturaleza de su estructura de bandas electrónicas.[34]

En los materiales semiconductores, la estructura de bandas electrónicas es un concepto crucial que determina sus propiedades eléctricas. La estructura de bandas se refiere a la disposición de los niveles de energía (bandas) que los electrones pueden ocupar dentro de la red cristalina del material. Las dos bandas más importantes en la estructura de bandas de los semiconductores son la banda de valencia y la banda de conducción. La banda de valencia es la banda de energía que está completamente ocupada por electrones a temperatura del cero absoluto (0 K) (Figura 1.5). Estos electrones están estrechamente unidos a los átomos de la red cristalina y no contribuyen a la conductividad eléctrica. Los electrones de la banda de valencia se conocen como electrones de valencia y son responsables de las propiedades de enlace químico del material. En los semiconductores, existe una zona llamada banda de valencia, donde se ubican los electrones que forman los enlaces entre los átomos. Justo arriba de esta banda hay un "hueco" energético donde no puede haber electrones: a esto se le llama banda prohibida (band gap en inglés) y se representa con las letras E_g (Energy gap). Este E_g es esencial porque separa la banda de valencia de la banda de conducción [35].

Por otra parte, la banda de conducción es la siguiente banda de energía permitida superior a la banda de valencia [36]. Los electrones en la banda de conducción no están estrechamente unidos a átomos individuales y pueden moverse libremente dentro de la red cristalina. El nivel de energía en la parte inferior de la banda de conducción representa la energía mínima necesaria para que los electrones se vuelvan móviles y contribuyan a la conducción eléctrica. El espacio energético entre la banda de energía en la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, es el denominado E_g , y es una característica principal de los materiales semiconductores [33], [36].

Los semiconductores con un E_g relativamente pequeño (menores a 2 eV) permiten que algunos electrones sean promovidos a la banda de conducción más

fácilmente bajo ciertas condiciones; como temperaturas elevadas o cuando se exponen a fuentes de energía externa, como la luz del sol. Esto les permite conducir electricidad, pero con menor conductividad en comparación con los conductores.[33]

Al controlar el E_g y otras propiedades mediante el dopaje y la ingeniería de materiales, los materiales semiconductores se pueden adaptar para diversas aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas, incluidos transistores, diodos, fotodetectores y más. La estructura de bandas y el E_g son fundamentales para comprender y diseñar dispositivos semiconductores [21], [35].

1.2.2 El confinamiento cuántico y su relación con la síntesis química

Los parámetros de síntesis de nanopartículas, específicamente de QDs, forman parte primordial para la correcta formación de cualquier compuesto; precursores adecuados permiten obtener compuestos de gran pureza; sin embargo, al hablar de compuestos nanométricos no es solamente la composición un objetivo importante en la síntesis, sino también el tamaño de partícula. Para lograr controlar el tamaño de partícula es necesario entender cuándo se ha formado el compuesto, esto es cuando ha ocurrido la nucleación [37]; para justo después de esto, detener la reacción para evitar el crecimiento del cristal más allá del tamaño deseado. A la nucleación se le puede considerar el inicio de la condensación. Una nucleación se acompaña de un aumento brusco de la densidad local, en otras palabras, una sobresaturación de las especies, que llevan consigo una gran cantidad de energía libre de Gibbs. En solución, hay tres posibles modelos de nucleaciones: nucleación clásica, descomposición espinoidal y nucleación no clásica. En la nucleación clásica se tiene una barrera de energía termodinámica que se origina en la superficie de todo el volumen del núcleo.[38] Es bien sabido que durante el período de pre-nucleación de la síntesis de nanopartículas de semiconductores, se forman “nanoclusters” con tamaños y estructuras discretos [39]; en la nucleación entra en juego la energía termodinámica, precisamente la

energía libre de Gibbs, que considera la entalpía, la entropía y la temperatura. Al depender de la energía libre de Gibbs, se puede decir entonces que la nucleación depende de la composición del material, el medio de reacción, el tamaño de las partículas y la temperatura de reacción.

Considerando una nucleación homogénea, se tendría que[33]:

$$\Delta G_T = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_r + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Ec. (1.1)}$$

ΔG_T = cambio de energía libre total
 r = radio del embrión o núcleo
 ΔG_r = cambio de energía libre volumétrica
 γ = energía libre superficial específica

La síntesis de calcógenos en escala nanométrica permite el estudio de los efectos de confinamiento cuántico en estos sistemas. Debido al ya mencionado confinamiento cuántico se obtienen QDs con propiedades específicas al sintetizar tamaños de nanopartícula menores al radio de excitón de Bohr de dicho material. Por encima de este tamaño una partícula se comportará libremente, en este estado el E_g permanece igual debido al estado continuo. El confinamiento cuántico tiene efectos en el comportamiento electrónico, óptico y mecánico, esto es debido a dos razones principales: la alta relación volumen/superficie; y que las bandas electrónicas se separan en niveles de energía discretos, presentando entonces los efectos antes mencionados. Logrando disminuir la longitud de onda en la cual el material absorbe, pudiéndola bajar incluso hasta el rango del espectro visible, para el caso del PbS.

En física del estado sólido, la densidad de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés) describe cuántos estados energéticos están disponibles para que los electrones (u otros portadores de carga) ocupen a una determinada energía. En un semiconductor macroscópico (también llamado en bulk), esta densidad de estados es continua dentro de las bandas de valencia y conducción. Por ejemplo,

en tres dimensiones, la densidad de estados en la banda de conducción crece aproximadamente con la raíz cuadrada de la energía respecto al borde de la banda. Esta continuidad permite que los electrones se distribuyan libremente entre niveles energéticos muy próximos entre sí [40].

Sin embargo, cuando el tamaño del material se reduce a la escala nanométrica, comparable o menor al radio de excitón de Bohr (ya explicado anteriormente), se modifica radicalmente el comportamiento electrónico. Este fenómeno se conoce como confinamiento cuántico. En estas dimensiones, los portadores de carga (electrones y huecos) se ven restringidos espacialmente, lo que impone condiciones de frontera similares a las observadas en el tradicional problema de una partícula atrapada en una caja de potencial infinito (modelo del pozo de potencial cuántico).

Como consecuencia, los niveles de energía ya no forman bandas continuas, sino que se discretizan, es decir, solo ciertos niveles específicos están permitidos. Esto altera la densidad de estados, que pasa de una función continua en el caso macroscópico a una distribución de picos agudos o tipo delta en puntos cuánticos (QDs) (figura 1.6). En lugar de una transición suave entre energías, los electrones solo pueden ocupar ciertos niveles energéticos bien definidos[41].

Esta discretización tiene un profundo impacto en las propiedades ópticas y electrónicas del material: se puede observar un aumento en el E_g efectivo, así como una mayor selectividad en la absorción y emisión de luz, lo que permite ajustar la respuesta espectral del material simplemente modificando su tamaño. Esta capacidad de "tunear" el comportamiento electrónico es una de las principales ventajas de los QDs semiconductores y la base su uso en dispositivos optoelectrónicos avanzados, como las celdas solares excitónicas [42][43].

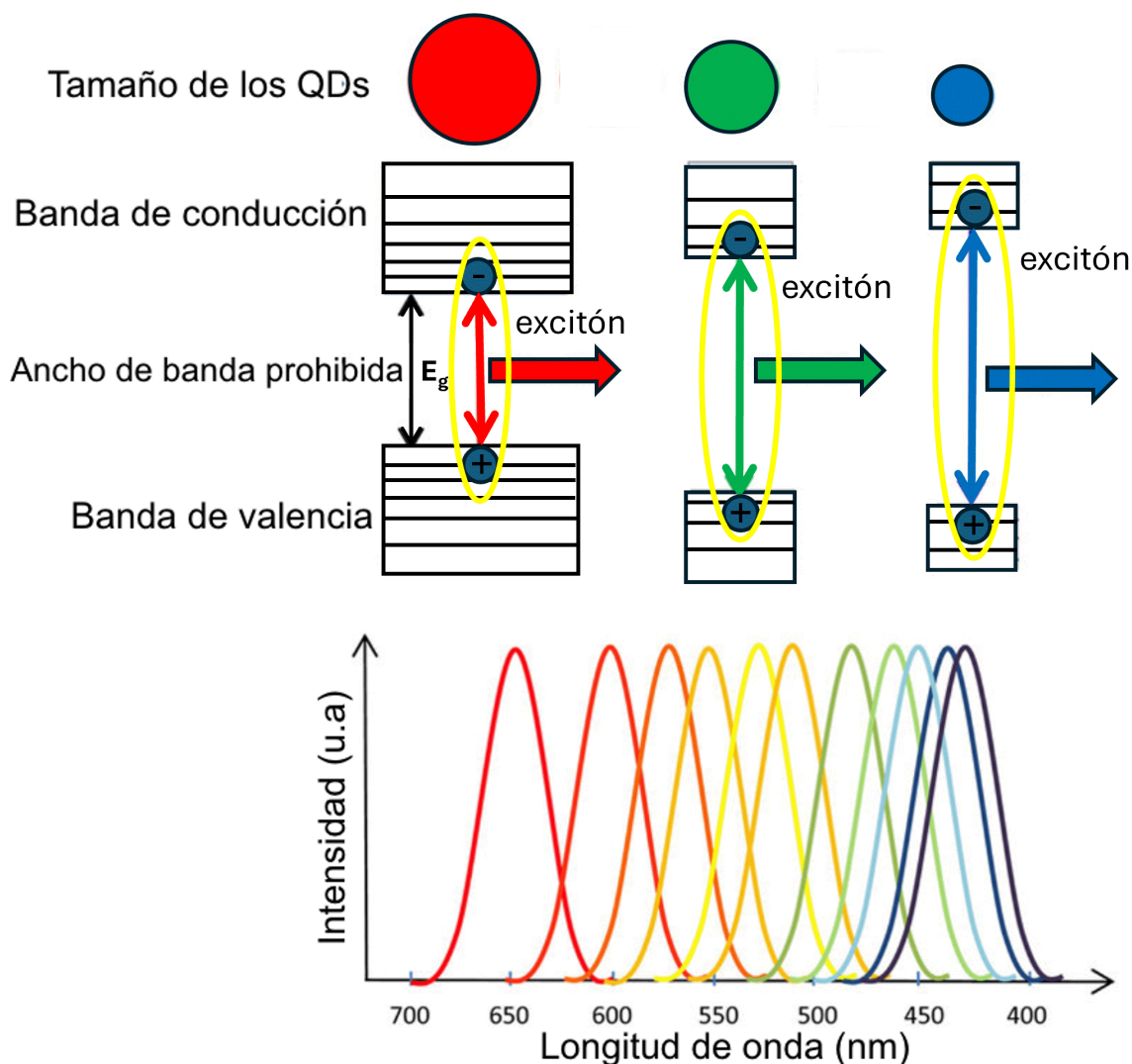


Figura 1.6. Esquema representando los efectos de confinamiento cuántico en las propiedades ópticas de absorción y emisión en QDs. Al disminuir el tamaño, se observa un aumento en el band-gap y a su vez una absorbancia en menores longitudes de onda.

Los QDs de materiales semiconductores son nanopartículas de dimensión 0 que poseen propiedades optoelectrónicas únicas dependientes de su tamaño. Esto se debe a los efectos de confinamiento cuántico, que se hacen evidentes cuando el tamaño de las nanopartículas es comparable o menor al radio de excitón de Bohr del material semiconductor. Dentro de los semiconductores, los calcogenuros de plomo (PbX , $\text{X} = \text{S}$, Se y Te) son los que tienen los radios de excitón de Bohr de mayor valor. Esto facilita la observación de los efectos de confinamiento cuántico en estos sistemas de nanopartículas. En particular, el sulfuro de plomo (PbS)

destaca con un radio de excitón de Bohr de 18 nm [42], lo que permite modificar su E_g desde 0.7 eV hasta 2.1 eV simplemente variando su tamaño. Esto lo convierte en un material altamente prometedor para diferentes aplicaciones optoelectrónicas, como fotodetectores, dispositivos emisores de luz y celdas solares en un rango desde el infrarrojo hasta el visible, figura 1.6.

1.2.3 Materiales Híbridos Nanoestructurados (MHN)

Los nanomateriales híbridos son materiales de naturaleza distinta, que sin estar unidos químicamente aprovechan al máximo sus propiedades físicas en conjunto. Esta clase de materiales se utilizan en diferentes áreas desde la ciencia básica hasta aplicaciones industriales, como por ejemplo en la industria automotriz y aeroespacial. Estos materiales han atraído la atención de científicos de todo el mundo que han empezado a investigar los materiales híbridos nanoestructurados (MHN) en dispositivos optoelectrónicos. Los semiconductores en el orden nanométrico presentan algunas desventajas, como la generación de aglomerados que más tarde impedirán el correcto movimiento de electrones a través de ellos. Por esto se han ideado maneras de transportar estos electrones a través de un material con mejores propiedades de conducción. Al producir un material híbrido se permite la separación de cargas dentro de la superficie del material y esto resulta en una mayor eficiencia de conversión [44].

En este respecto, se ha propuesto entonces el uso de rGO como material transportador de portadores de carga a través del dispositivo, con base en lo demostrado en otras investigaciones [45] se espera obtener un mayor rendimiento de conversión de energía fotogenerada. El rGO se ha empleado con éxito como capa de transporte de huecos para mejorar la tasa de extracción de huecos de la capa activa al contra electrodo en muchas otras celdas solares típicas, como las celdas solares de polímero y las celdas solares de perovskita, debido a su eficiencia superior de extracción de huecos [46].

1.2.4 Fundamentos de Celdas Solares Excitónicas

Una celda solar excitónica es un tipo de dispositivo fotovoltaico que utiliza materiales semiconductores orgánicos o inorgánicos con propiedades excitónicas para convertir la luz solar en electricidad. El término "excitónica" proviene de los excitones; en física cuántica un excitón se define como una quasi-partícula de carga neutra formada por un electrón y su hueco (par positivo)[14]. Este se genera cuando un fotón con suficiente energía transfiere energía a un electrón y éste adquiere una energía mayor que su E_g , pasando de la banda de valencia a su banda de conducción, este electrón y su hueco mantendrán una interacción coulombica hasta que se unan, a este proceso se le llama recombinación, o hasta que se separen en portadores de carga libres [47]. La recombinación es un proceso que ocurre en los materiales semiconductores cuando el par electrón-hueco se une, liberando así su energía en forma de fotones o de calor. Existen diferentes mecanismos de recombinación del excitón, el mecanismo por el cual se recombina, depende de cada material, el dispositivo y otros factores. A diferencia de las celdas solares tradicionales basadas en semiconductores como el silicio, las celdas solares excitónicas dependen fuertemente de la formación, transporte y disociación de excitones [46], [47], [48].

Para este tipo de celdas se puede decir que cuando la luz solar incide sobre la celda, los fotones son absorbidos por el material activo, generando excitones.

La absorción de un fotón excita un electrón desde la banda de valencia (HOMO: Orbital ocupado de mayor energía, por sus siglas en inglés) a la banda de conducción (LUMO: Orbital ocupado de menor energía, por sus siglas en inglés), creando un hueco en la banda de valencia. El electrón y el hueco forman un excitón, estos excitones se difunden a través del material activo hacia una interfaz heterogénea. La eficiencia de esta difusión depende de la longitud máxima de difusión del excitón y conformación del material, para este último concepto es fundamental la aplicación de la ingeniería de bandas.

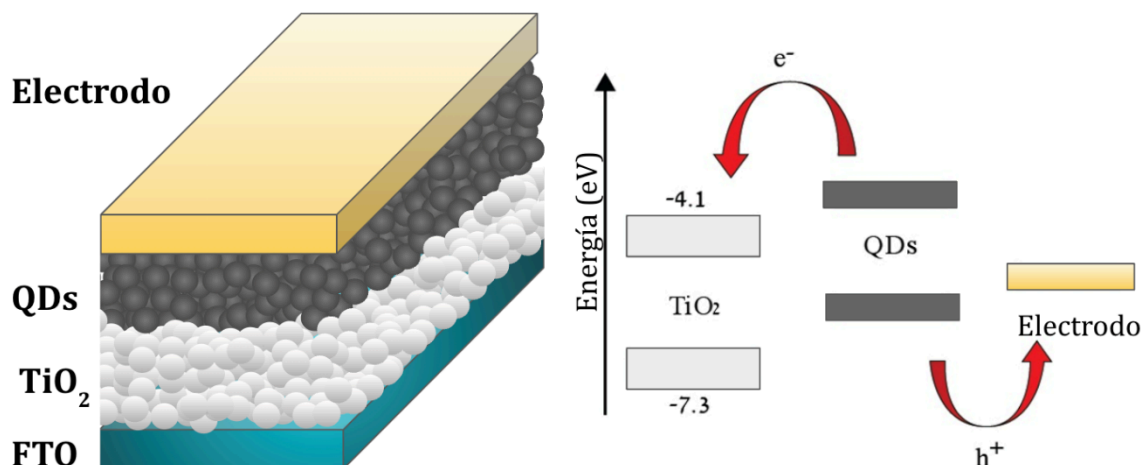


Figura 1.7. Esquema de una celda solar excitónica basada en puntos cuánticos y su diagrama de bandas de energía. Adaptado de [16] con permiso de ACS Publications .

Por último, en la interfaz entre dos materiales, los excitones se disocian en electrones y huecos libres. Esta separación es facilitada por la diferencia en los niveles de energía de los materiales en la interfaz, normalmente esta interfaz incluye una capa transportadora de huecos y una de electrones (HTL y ETL por sus siglas en inglés, respectivamente), obsérvese la Figura 1.7. La HTL facilita el movimiento de huecos hacia el electrodo anódico y bloquea electrones para evitar la recombinación. Mientras que la ETL facilita el transporte de electrones hacia el electrodo catódico y bloquea huecos para evitar la recombinación [37].

Los electrones y huecos libres deben ser transportados a los respectivos electrodos. Los materiales donantes y aceptores son diseñados para facilitar este transporte: los electrones se mueven hacia el electrodo de colecta de electrones y los huecos hacia el electrodo de colecta de huecos. Una vez sucedido esto, se ha generado entonces una corriente eléctrica. Esta corriente puede ser utilizada para alimentar dispositivos o almacenarse en baterías [49].

Durante el seguimiento de esta tesis se presentará en repetidas ocasiones el concepto de capa activa; esta capa donde ocurre la absorción de luz y la generación de excitones. Siendo para el presente trabajo las capas de QDs de

PbS y las capas de materiales híbridos nanoestructurados PbS:rGO las capas activas.

Generalmente para las celdas solares excitónicas, el ánodo es un material transparente conductor (como el ITO) y el cátodo es un metal con baja función de trabajo (como Al o Ag) [48].

1.2.5 Parámetros de caracterización de una celda solar

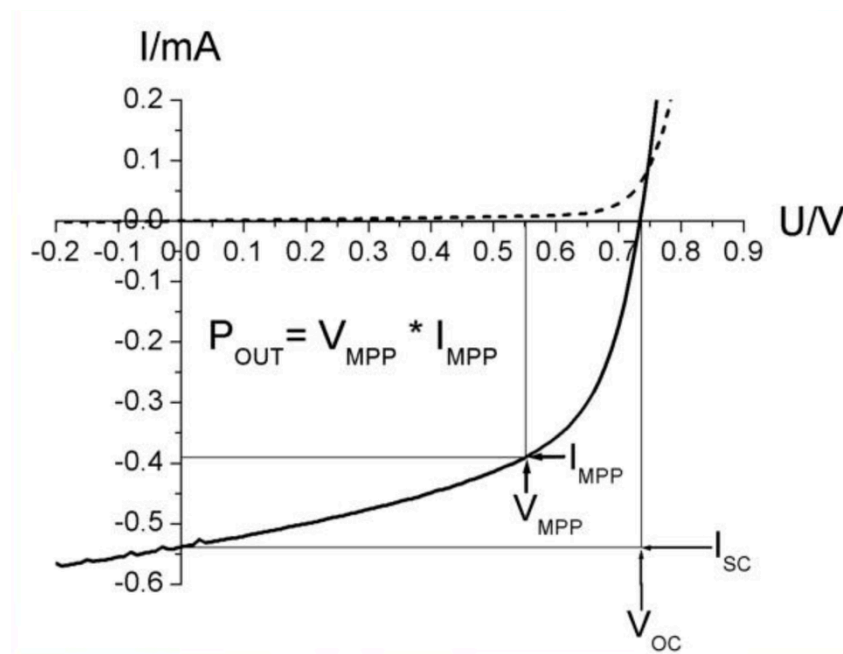


Figura 1.3. Curvas I-V de una celda solar [15].

Para medir curvas I-V en oscuridad, primero la celda solar debe permanecer completamente a oscuras y con un tiempo de relajación para permitir que, si hay portadores de carga fotogenerados, regresen a la banda de menor energía. Posteriormente mediante el equipo se aplican voltajes en un rango específico empezando siempre en un voltaje negativo y que pase por 0 hacia el positivo, registrando la corriente correspondiente en cada punto de la curva I-V. Para la medición en luz, se expone la celda solar a una fuente de luz constante y estandarizada, normalmente con un simulador solar con un filtro 1.5 AM. Se repite

el proceso de aplicar voltajes y registrar corriente para obtener la curva I-V bajo la exposición a la luz. Al comparar las curvas en oscuridad y en luz se evalúa el rendimiento del dispositivo en condiciones reales y se calculan parámetros clave, como eficiencia, I_{sc} , V_{oc} , P_{max} y FF, para obtener información detallada sobre el comportamiento de la celda solar [50]. La eficiencia en una celda solar se refiere a la capacidad del dispositivo para convertir la energía solar incidente en electricidad. I_{sc} (corriente de cortocircuito) es la corriente máxima que fluye cuando la celda opera en condiciones de corto circuito. V_{oc} (voltaje de circuito abierto) es el voltaje máximo que se puede obtener en condiciones de circuito abierto. P_{max} es la potencia máxima que la celda puede generar, y FF (factor de llenado) indica qué tan cerca está la curva I-V de la celda de un rectángulo ideal, lo que refleja su eficiencia en la conversión de energía.

1.2.6 Función trabajo y alineamiento de bandas

El origen de la función trabajo en un semiconductor se relaciona directamente con tres parámetros fundamentales: la afinidad electrónica, la energía de ionización y el nivel de Fermi. Estos conceptos describen cómo se determina la energía necesaria para extraer un electrón desde el interior del material hacia el nivel de vacío. Por su lado, Afinidad electrónica (χ) es la energía liberada cuando un electrón en el nivel de vacío (definido como 0 eV) es incorporado al borde inferior de la banda de conducción de un semiconductor. Representa la tendencia del material a aceptar electrones externos: un valor alto indica mayor facilidad para capturar electrones [51]. Se expresa en electrón-voltios (eV) y es clave en el diseño de dispositivos semiconductores y uniones energéticas. Además, la afinidad electrónica está determinada por las propiedades intrínsecas del material y representa cuán fácilmente el material puede atraer electrones hacia su banda de conducción. Por su parte, la energía de ionización (I) es la energía necesaria para mover un electrón desde el borde superior de la banda de valencia al nivel de vacío. Esta cantidad mide qué tan fuerte están ligados los electrones de la banda de valencia al núcleo del material, en otras palabras, es la energía necesaria para

ionizar un átomo donador o aceptor. Esta es una propiedad complementaria a la afinidad electrónica.

El nivel de Fermi (E_F) es la energía en la que la probabilidad de ocupación de un estado electrónico es del 50%, de acuerdo con la distribución de Fermi-Dirac. En un semiconductor, su posición depende del tipo de dopaje (n o p) y de la concentración de electrones y huecos. Para un semiconductor intrínseco, E_F se encuentra aproximadamente en el centro del E_g . Sin embargo, para semiconductores tipo n, el nivel de Fermi se encuentra más cerca de la banda de conducción y para semiconductores tipo p, está más cerca de la banda de valencia [51], [52].

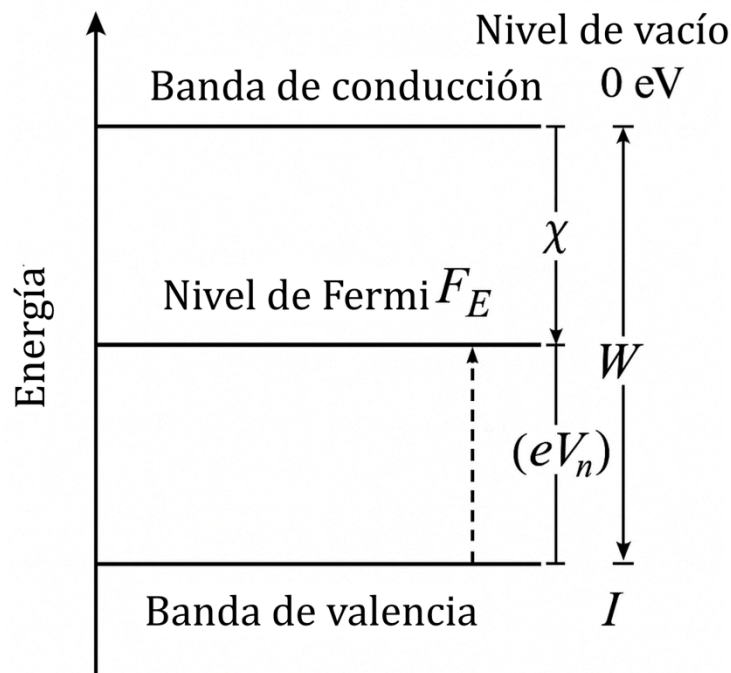


Figura 1.9 Diagrama de Bandas mostrando la función trabajo (W) a nivel de vacío

La función trabajo (W) es la energía necesaria para extraer un electrón desde el nivel de Fermi (E_F) del semiconductor hasta el nivel de vacío. Esto significa que la función de trabajo no solo depende de las propiedades intrínsecas del material, sino también de la posición del nivel de Fermi. Para un semiconductor tipo n, dado que el nivel de Fermi está más cerca de la banda de conducción, el valor de

W será menor que en un semiconductor tipo p, donde el nivel de Fermi está más cerca de la banda de valencia [53], como se observa en la Fig. 1.9.

El valor de W puede expresarse en términos de la afinidad electrónica (χ), la energía de ionización (I), y la posición del nivel de Fermi dentro del E_g . Para semiconductores tipo n, la posición del nivel de Fermi se encuentra a una distancia $-eV_n$ por debajo del borde de la banda de conducción (E_C), matemáticamente:

$$E_F = E_C - eV_n, \quad \text{Ec. (1.2)}$$

donde V_n es el potencial electrostático medido en volts, $V_n < 0$ para semiconductores no dopados y e es la carga del electrón, -1.602×10^{-19} C. Sustituyendo en la ecuación de W, obtenemos:

$$W = \chi + eV_n \quad \text{Ec. (1.3)}$$

De forma similar, para un semiconductor tipo p, la posición del nivel de Fermi se encuentra a una distancia por encima del borde de la banda de valencia:

$$W = I - eV_p \quad \text{Ec. (1.4)}$$

Donde:

- W: Función trabajo. Es la energía necesaria para extraer un electrón desde el nivel de Fermi hasta el nivel de vacío. [eV]
- I: Energía de ionización. Es la energía necesaria para llevar un electrón desde el borde superior de la banda de valencia hasta el nivel de vacío [eV].
- e: Carga del electrón: 1.602×10^{-19} C.
- V_p : Potencial de desplazamiento del nivel de Fermi respecto al borde de la banda de valencia [V].

En esta ecuación se muestra cómo el dopaje del semiconductor modifica la función trabajo al desplazar el nivel de Fermi dentro del E_g . Así, el origen de la

función trabajo en un semiconductor está determinado por la afinidad electrónica, la energía de ionización y la posición relativa del nivel de Fermi respecto al nivel de vacío.

Cuando dos materiales semiconductores con diferentes afinidades electrónicas (χ) y energías de ionización (I) se ponen en contacto, las bandas de energía se ajustan para alinear los niveles de Fermi (E_F), y dependiendo de sus propiedades relativas, se forman los siguientes posibles alineamientos [45]:

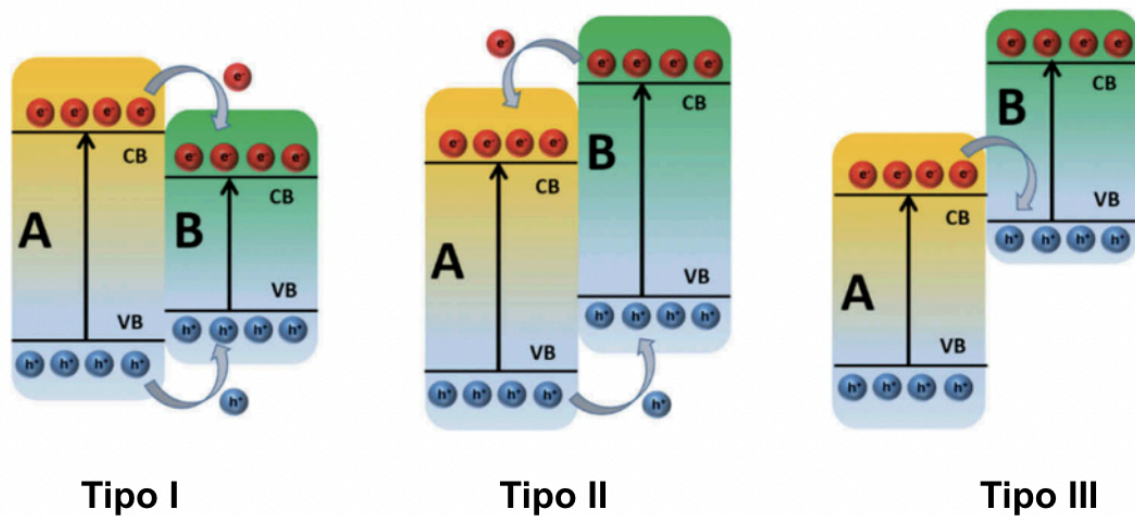


Figura 1.10. Ilustración esquemática de los tipos de heterouniones formadas por la interacción de dos semiconductores con permiso de Informa UK. [49]

Tipo I: Alineación escalón

En una alineación tipo I, la banda de conducción (E_c) y la banda de valencia (E_v) del material con un E_g más pequeño están completamente dentro del band gap del otro material. Esto ocurre cuando la afinidad electrónica del material A es mayor que la de B, y la energía de ionización del material A es menor que la de B (Figura 1.10).

Esta alineación es favorable para aplicaciones como confinamiento cuántico, ya que los electrones y huecos tienden a acumularse en el material con el E_g más pequeño (material A) y en la fabricación de láseres.

Tipo II: Alineación escalera

En una alineación tipo II, la banda de conducción del material A está por debajo de la del material B, mientras que la banda de valencia de A está por debajo de la de B (Figura 1.9). Esto ocurre cuando hay una diferencia significativa entre las afinidades electrónicas y las energías de ionización. Esto genera una separación espacial de los portadores de carga, por lo que los electrones tienden a acumularse en el material B (banda de conducción más baja), mientras que los huecos se acumulan en el material A (banda de valencia más alta). Es común en heteroestructuras para aplicaciones como fotodetectores y celdas solares.

Tipo III: Alineación rota

En una alineación tipo III, la banda de conducción del material A está por debajo de la banda de valencia del material B (Figura 1.9). Esto ocurre cuando las diferencias en afinidad electrónica y energía de ionización son extremas.

Esta configuración genera un traslape entre las bandas, lo que permite un transporte inusual de carga y es útil en dispositivos como transistores de efecto túnel [54] [55].

1.3 Antecedentes

Las propiedades de confinamiento cuántico, descritas anteriormente en el capítulo 1.2.2, permiten que al reducir el tamaño de partícula de los QDs de PbS, aumente también el E_g , acercándolo a la absorbancia dentro del rango del visible [56]. Estos efectos del confinamiento cuántico en PbS fueron descritos por Hines y Scholes [57], quienes presentaron un método de síntesis para la formación de QDs de PbS utilizando precursores organometálicos. Los QDs sintetizados se aíslan mediante agentes protectores de cadena larga, como el ácido oleico. Esta metodología fue optimizada para obtener picos de absorción en diferentes longitudes de onda, alcanzando absorciones en el espectro del infrarrojo cercano (NIR).

Desafortunadamente, para que los QDs de PbS absorban en el rango visible, deben tener un tamaño que se encuentre dentro del régimen de confinamiento cuántico fuerte ($< \sim 2.5$ nm de tamaño para este material); por lo tanto, su síntesis controlada y caracterización confiable son muy desafiantes.

Existen pocos informes sobre la síntesis y caracterización de nanopartículas de PbS que absorban en el rango visible. M.J. Fernée et al. [58] introdujeron ligeras variaciones al método reportado por Hines y Scholes [57] para sintetizar nanopartículas de PbS; variaciones tales como el uso de un disolvente no coordinante (n-decano) y una fuente de azufre diferente (gas H_2S). Realizaron una caracterización exhaustiva de las propiedades ópticas de tales QDs de PbS, donde se observó absorción en el rango visible y se adquirieron e interpretaron a fondo los espectros de emisión. H. Choi et al. [59] reportaron sobre la síntesis de QDs de PbS tan pequeños como 1.5 nm, con un pico de absorción máximo en ~ 480 nm. Además, reportaron estudios detallados de XPS e ICP-AES para determinar la composición de los QDs, en particular la relación entre Pb y S, que observaron aumentar a medida que disminuye el tamaño de los QD. Sobre la base de esta relación, y con el apoyo de los cálculos DFT, propusieron un modelo que predice la forma de los QD dependiendo del tamaño [59].

Posteriormente, Green et al. [60] describieron una metodología que, mediante la técnica de inyección en caliente, permite modificar el tamaño de los QDs variando únicamente la temperatura de reacción. En esta investigación, se describió un mecanismo de reacción en dos etapas, en el cual los compuestos intermediarios ricos en Pb metálico completan el proceso de reacción, lo que permite producir QDs muy pequeños al modificar el pKa del medio de reacción. Esto hizo posible sintetizar QDs de PbS con picos máximos de absorción óptica en la región visible, abriendo la posibilidad de desarrollar dispositivos optoelectrónicos basados en materiales híbridos con base en QDs de PbS para aplicaciones específicas en esta región del espectro electromagnético, como las celdas solares, donde la irradiancia solar muestra una intensidad máxima. Por estos trabajos realizados en el grupo de P. B. Green, et. al. [60] se sabe que en la reacción de precipitación de QDs de PbS a través de enfriamiento rápido se pueden observar dos grupos

principales de tamaños de QDs. El primer grupo, con un tamaño promedio de 1.7 nm con un pico de absorción en 560 nm y el segundo con 2.4 nm absorbiendo en 885 nm, ambos grupos tienen la particularidad de absorber en el rango visible. Es de vital importancia para la presente investigación el poder controlar la formación de estos tamaños de partículas. Se puede afirmar, a través de pruebas de UV-Visible, que las partículas que absorben en la región visible del espectro son extraídas en etapas tempranas de la reacción, lo que amplía la teoría con base en la cinética de la reacción; al transcurrir el tiempo se formarán grupos de partículas más grandes que absorberán en el infrarrojo. Mientras que partículas extraídas de un enfriamiento agresivo presentan absorbancia por encima de los 750 nm. En otros experimentos realizados por el mismo autor, P. B. Green, se ha variado la temperatura de 90°C a 140°C y se puede observar que se tiene un efecto en el tamaño final de las nanopartículas, solamente en soluciones concentradas y no en soluciones muy diluidas. En otras palabras, el efecto debido a la temperatura se hace notorio al incrementar la concentración. Se ha visto que el agregar oleilamina (OLA) a la reacción permite que haya un crecimiento más acelerado de los QDs de PbS; esto mostrado a través de pruebas cinéticas. Aunque la adición de OLA permite que el pico de absorción se mueva a la región visible, los nanocristales producidos con aminas como agente protector son más homogéneos y reproducibles (controlables), ya que presentan una dispersión máxima de 5 a 7%. En el citado artículo, se han analizado diferentes agentes protectores (3-cloroanilina, anilina, p-toluidina, p-anisidina, 2-aminopiridina, 3-aminopiridina, 4-clorobencilamina, bencilamina, ciclohexilamina, piperidina, oleilamina), llegando a las siguientes conclusiones. Un agente protector con cadena corta acelera la disociación de las nanopartículas en grupos de diferentes tamaños, y con esto un confinamiento en aglomerados que produce entonces un compuesto de mala calidad para dispositivos solares. Por otro lado, a temperaturas menores a 260 °C genera aglomerados instantáneos, esto producirá una señal de fotorrespuesta que no es muy clara, ni con un pico de absorción definido.

En otro estudio se reportó la síntesis de QDs de PbS con un máximo pico de absorción el 580 nm y un tamaño promedio de aproximadamente 2 nm, con una

desviación estándar de 0.3 nm, utilizando una variación del método de Hines que involucró el uso de difenilfosfina (DFF), la cual tuvo un doble papel en la síntesis, de servir como agente reductor y como agente protector para estos QDs de 2 nm de tamaño promedio [61]. La presencia de la DFF no solo contribuyó a determinar el tamaño tan reducido de los QDs, sino que también afectó la química superficial, promoviendo la presencia de átomos de S en la superficie de dichos QDs, afectando directamente las propiedades optoelectrónicas de los QDs, tales como el valor de su E_g y de sus niveles HOMO y LUMO.

Por otra parte, se ha observado que al utilizar ácidos carboxílicos de diferentes longitudes de cadena de carbonos como agentes protectores [62], no tiene efecto sobre la estructura cristalina de los QDs de PbS. Sin embargo, tiene efecto sobre su morfología, tamaño y valores de los máximos de sus picos de absorción óptica. La fotorrespuesta de las películas delgadas fabricadas con base en estos QDs de PbS no se determina por las características individuales de los QDs; pero sí por las características del arreglo de partículas, teniendo un arreglo continuo y homogéneo en la superficie, permite obtener una mejor fotorrespuesta [18].

Actualmente se ha llegado al 18.6% [63] de PCE en celdas solares producidas solamente con base en QDs de PbS, esto está por debajo del límite teórico máximo de 33% Shockley-Queisser [7]. Algunas de las posibles razones para tener un rendimiento por debajo del límite teórico es el mismo diámetro alcanzado por los QDs, en este tamaño y en esta estructura, que provocará defectos en las capas activas de la celda. Aún y consiguiendo una excelente uniformidad en el tamaño, al hablar de nanopelículas, los portadores de carga son susceptibles a la dispersión debido a la vibración de la red cristalina y al tamaño de partícula tan pequeño.

Una de las opciones exploradas para lograr un aumento en la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos basados en QDs de PbS, es la formación de materiales híbridos basados en los QDs y grafeno, o materiales asociados a este. Estos dispositivos podrían aprovechar una mayor cantidad de fotones para convertirlos en portadores de carga, ya que este tipo de materiales híbridos muestran

propiedades mejoradas de transporte de carga, lo que se traduce en mayores respuestas fotoeléctricas y mayores eficiencias de conversión de energía.

La creación de materiales híbridos nanoestructurados (MHN) de QDs y grafeno ha sido explorada en diferentes áreas de la optoelectrónica desde el año 2012. Originalmente ideados para el desarrollo de fotodetectores en el rango del infrarrojo (IR) [64], donde se busca aprovechar las altas movilidades de los portadores de carga en el grafeno y las excelentes propiedades de absorción óptica que en este rango presentan los QDs de PbS. Estos primeros estudios depositaban mono- o bicapas de grafeno sobre diferentes sustratos por métodos como deposición química de vapor o por métodos de exfoliación mecánica. En estos trabajos se pudieron dilucidar los mecanismos de transferencia de carga entre las nanoestructuras de grafeno y las nanopartículas de PbS, pudiendo establecer parámetros de importancia sobre estos mecanismos, como lo es la naturaleza del agente protector en la superficie de las nanopartículas. Estudios posteriores de estos MHN exploraron su aplicación como fotocatalizadores, donde se buscó mezclarlos con materiales semiconductores utilizados comúnmente en ese tipo de aplicaciones, como lo son el TiO_2 y el ZnO [65]. En ambos casos se observó un mejor desempeño de los fotocatalizadores que contenían MHN, atribuido a la excelente absorción de luz de los QDs de PbS y a la excelente habilidad que muestra el grafeno para la separación de portadores de carga fotogenerados, así como a sus propiedades de transporte de portadores de carga. En este caso se trabajó con MHN basados en rGO y QDs de PbS sintetizadas por métodos químicos, tratando de aprovechar la capacidad de procesamiento en solución que tienen ambos materiales, y su bajo costo de producción.

Lograr películas delgadas de grafeno puede ser un desafío debido a la baja procesabilidad de este material, ya que generalmente requiere el uso de equipos especializados y costosos. Como alternativa, el rGO es relativamente fácil de procesar y trabajar mediante técnicas de procesamiento en solución accesibles y de bajo costo. Debido a la superficie irregular del rGO, las nanopartículas de dimensión 0 son una excelente opción para producir materiales híbridos basados en la combinación de estos dos nanomateriales.

Siguiendo esta línea, en 2012 Z. Sun et al. [66] desarrollaron fotodetectores basados en nanopartículas de PbS con piridina como agente protector y grafeno en una configuración capa por capa. Se depositó una monocapa de grafeno mediante deposición química de vapor (CVD), y se demostró un eficiente transporte de carga junto con un aumento en la responsividad del material híbrido bajo iluminación NIR. Este incremento en la responsividad estaba determinado por la cantidad de nanopartículas de PbS depositadas en la monocapa de grafeno. En otras palabras, la relación PbS:Grafeno era un parámetro determinante en la responsividad del material híbrido. En 2016, Byung-Sung Kim y colaboradores [67] fabricaron y evaluaron una celda solar híbrida con capas alternadas de QDs de PbS y grafeno, con la intención de mejorar la eficiencia del transporte de los portadores de carga a través de la capa híbrida, observando un incremento en la eficiencia de los dispositivos de un 12%.

En 2015, B. Martín-García et al. [68] desarrollaron un material híbrido basado en PbS y rGO, formulando una metodología de síntesis para fabricar un material híbrido compuesto por rGO funcionalizado con (3-mercaptopropil)trimetoxisilano. Este rGO funcionalizado fue "decorado" con QDs de PbS, mostrando una distribución muy uniforme de los QDs en la superficie del rGO y demostrando un acoplamiento electrónico favorable entre ambos materiales, lo que permitió una eficiente transferencia de carga fotogenerada desde los QDs hacia el rGO.

En 2021, A. Lara-Canche et al. [69] sintetizaron un material híbrido nanoestructurado procesado en solución basado en la deposición capa-por-capas de capas alternadas de QDs de PbS y GO mediante recubrimiento por inmersión (dip-coating). Demostraron que al controlar el grado de reducción del rGO, ya sea por métodos químicos o térmicos, era posible manipular las propiedades optoelectrónicas del material híbrido sintetizado. En un estudio de seguimiento, en 2023, los mismos autores informaron que al aplicar el concepto de ingeniería de alineamiento de bandas de energía en este tipo de materiales híbridos nanoestructurados se podían mejorar sus propiedades optoelectrónicas [70]. Demostraron que una alineación adecuada entre las bandas de energía del rGO

reducido térmicamente a 400 °C y los QDs de PbS incrementaba la corriente fotogenerada medida en este material híbrido aproximadamente por un factor de 10^5 , en comparación con el material híbrido antes del proceso de reducción. Además, se fabricaron dispositivos fotodetectores basados en estos materiales híbridos, siendo el dispositivo reducido a 400 °C el que mostró la mayor fotocorriente, responsividad y detectividad específica.

Sin embargo, el procedimiento seguido para la síntesis de este material híbrido nanoestructurado se basó en la reducción térmica de todo el material híbrido, lo que implicó someter tanto el GO como los QDs de PbS a altas temperaturas. Como se reportó en estos trabajos mencionadas anteriormente, para temperaturas de reducción superiores a 400 °C, cuando se utilizan hornos de procesamiento térmico rápido (RTP), los QDs de PbS comienzan a coalescer y se pierden los efectos de confinamiento cuántico, limitando el grado de reducción que se puede alcanzar en los materiales híbridos fabricados mediante esta metodología [69]. Estos datos experimentales han permitido comprender el mecanismo de transferencia de portadores de carga en este tipo de materiales híbridos con derivados de grafeno en estado sólido; sin embargo, existen pocos estudios donde el rGO se reduzca antes de la formación del material híbrido con los QDs de PbS. Esto permitiría un control más preciso sobre las propiedades finales de las nanoestructuras que componen el material híbrido, resultando en materiales híbridos nanoestructurados con propiedades más ajustables y precisas, lo que se traduce en un uso más eficiente del tiempo y los recursos.

En base a lo anterior, en el presente proyecto se propone la fabricación de un material híbrido nanoestructurado (MHN) basado en QDs de PbS y hojuelas de rGO, diseñado específicamente para absorber radiación en el rango del visible y con una distribución de tamaño monodispersa. La elección de los QDs de PbS se fundamenta en sus propiedades únicas, como el confinamiento cuántico, que permite ajustar sus propiedades ópticas y electrónicas al controlar su tamaño, haciéndolos ideales para aplicaciones optoelectrónicas como celdas fotovoltaicas. El primer paso en este proyecto será optimizar la síntesis de QDs de PbS con un

pico de absorción localizado dentro del rango visible del espectro electromagnético, logrando un tamaño promedio uniforme y una dispersión de tamaño adecuada para la aplicación propuesta. Esto requiere un control preciso de las condiciones de síntesis, como la temperatura, la concentración de precursores y la velocidad de reacción, para obtener QDs con propiedades ópticas y electrónicas reproducibles. Posteriormente se planea reducir el GO y mejorar la dispersión del tamaño de las hojuelas fabricadas con el objetivo de lograr una integración efectiva con los QDs de PbS, se utilizará un proceso de sonicación controlada mediante punta ultrasónica. Aquí se estudiará el efecto sinérgico en el incremento de la corriente fotogenerada originada por la "decoración" de hojuelas de rGO ya reducidas con QDs de PbS en solución y la variación en la concentración de rGO. Esto permitirá obtener conocimiento sobre los mecanismos de transferencia y transporte de portadores de carga fotogenerados en este tipo de materiales híbridos, caracterizando los resultados de las mediciones ópticas y eléctricas. El material híbrido será utilizado para fabricar un dispositivo fotovoltaico mediante un método sencillo y reproducible como el spin coating. Este método permitirá depositar uniformemente el MHN sobre un sustrato adecuado, garantizando una capa activa de alta calidad para el dispositivo. Una vez fabricado, el dispositivo será sometido a una caracterización detallada para evaluar sus propiedades estructurales y electrónicas. La caracterización incluirá técnicas avanzadas como microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) para analizar la morfología y la distribución de tamaño de las partículas, así como mediciones de efecto Hall para estudiar las propiedades de transporte de portadores de carga. Además, se obtendrán curvas corriente-voltaje (I-V) bajo condiciones de iluminación y oscuridad para evaluar la eficiencia y el comportamiento fotovoltaico del dispositivo. Con esto se busca fabricar un MHN con propiedades óptimas para aplicaciones fotovoltaicas y establecer un método reproducible y escalable para el desarrollo de dispositivos avanzados basados en QDs y materiales bidimensionales como el rGO.

1.4 Justificación

En términos de conversión de energía y aplicaciones comerciales, la eficiencia de la absorción de la luz visible se convierte en el factor determinante en el campo de los materiales para celdas solares, ya que cerca de la mitad de la energía solar irradiada se encuentra en la región de luz visible [71].

Las celdas solares que se fabrican principalmente con base en QDs de PbS absorben en el infrarrojo, donde la irradiancia del sol disminuye drásticamente. Como se puede observar en la Figura 1.2, se tiene una mayor irradiancia dentro del rango del visible. Esto es la base del por qué es importante desarrollar una celda solar cuyo material de la capa absorbente de luz presente un E_g que se asocie a una absorción en este rango, siendo el rango de E_g ideal para una celda solar entre 1.1 y 1.4 eV.

Las propiedades optoelectrónicas de los QDs de PbS, así como la posibilidad de manipulación de estas, los hacen un buen candidato para la producción de celdas solares con un rango de absorción en el visible. Lograr la síntesis de QDs de PbS con propiedades optoelectrónicas específicas presenta retos, como los que ya se mencionaron anteriormente. Entre ellos está lograr el control en la síntesis para obtener QDs que permitan absorber en el rango del visible, además que sean monodispersas en tamaño para obtener una superficie homogénea al aplicarse sobre el sustrato. En este punto se deberá remarcar que, al tener una superficie de nanopartículas, esta tenderá a presentarse de manera irregular, lo que dificulta el transporte de portadores de carga a lo largo del material. Debido a la información previamente mencionada, el uso de materiales híbridos emerge como una solución prometedora para superar los desafíos asociados a la eficiencia y funcionalidad de dispositivos optoelectrónicos. Estos materiales combinan las propiedades únicas de diferentes componentes, como la capacidad de los QDs de PbS para absorber luz y generar portadores de carga fotogenerados, y las excepcionales propiedades de transporte eléctrico del rGO. Esta sinergia permite aprovechar las ventajas individuales de cada material, superando limitaciones inherentes a su uso aislado.

En este contexto, los métodos físicos, como el ultrasonido, juegan un papel muy importante al facilitar la integración efectiva de estos materiales para la formación del material híbrido. No obstante, para alcanzar resultados óptimos, es necesario abordar una serie de retos técnicos. Entre ellos, destaca el control preciso de la síntesis de los QDs de PbS para obtener tamaños uniformes con una distribución monodispersa, lo que es crucial para preservar los efectos de confinamiento cuántico y ajustar la respuesta espectral del material híbrido al rango visible, donde la intensidad de la luz solar es mayor. Asimismo, es indispensable optimizar el proceso de reducción del GO para obtener rGO con un nivel de funcionalización y una conductividad eléctrica adecuados sin comprometer su estructura. Otro aspecto crítico es la necesidad de evitar la coalescencia de los QDs durante los procesos de reducción térmica del híbrido, ya que esto podría llevar a la pérdida de los efectos de confinamiento cuántico. Para ello, es preferible explorar metodologías donde el rGO sea reducido previamente lo que permite un mayor control sobre las propiedades finales del material híbrido. Por último, es fundamental desarrollar tintas que permitan resultados reproducibles y escalables con técnicas sencillas, como el recubrimiento por spin-coating o dip-coating y además que garanticen la formación de películas delgadas uniformes del material híbrido, esenciales para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

1.5 Hipótesis

Al incorporar derivados del grafeno (rGO) en la capa absorbente de luz de una celda solar basada en QDs de PbS que absorben en el rango del visible del espectro electromagnético, es posible aumentar la eficiencia de conversión de potencia (PCE por sus siglas en inglés) del dispositivo, al mejorar la transferencia y transporte de los portadores de carga fotogenerados.

1.6 Objetivo General

Fabricar un dispositivo fotovoltaico con una capa absorbente de luz basada en un material híbrido nanoestructurado de QDs de PbS, con máximo de absorción dentro del rango del visible, y rGO.

1.7 Objetivos Específicos

- Optimizar la síntesis de QDs de PbS para obtener un pico de absorción específico en el rango visible (400-700 nm).
- Sintetizar los puntos cuánticos con una distribución homogénea en su tamaño.
- Determinar la calidad óptica de los QDs de PbS mediante caracterización con espectroscopía UV-Vis-NIR y fotoluminiscencia (PL).
- Analizar el tamaño, morfología y estructura de los QDs de PbS y el rGO mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Analizar la composición química, estructura y química superficial de los QDs de PbS utilizando espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS).
- Fabricar materiales híbridos nanoestructurados (MHN) mediante la decoración uniforme de hojuelas de rGO con QDs de PbS sintetizados previamente. Esto mediante el uso de una punta ultrasónica.
- Caracterizar las propiedades físicas de los MHN utilizando técnicas como espectroscopía UV-Vis-NIR, espectroscopia Raman, FTIR, XPS y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

- Evaluar las propiedades eléctricas del MHN mediante mediciones de efecto Hall para determinar sus propiedades electrónicas, curvas corriente-voltaje (I-V) en oscuridad y bajo iluminación, y la fotorespuesta del material para analizar su comportamiento optoelectrónico.
- Fabricar dispositivos fotovoltaicos utilizando los MHN sintetizados como capa activa, empleando métodos de procesamiento sencillos como spin-coating.
- Caracterizar el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos fabricados a partir de los MHN, evaluando parámetros clave como la eficiencia de conversión de potencia.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo, se exponen detalladamente los materiales, equipos y métodos empleados durante el proceso experimental con el fin de obtener los resultados deseados. Se proporciona una descripción minuciosa de cada componente utilizado, desde los reactivos químicos hasta los instrumentos de medición y caracterización. Además, se detallan los procedimientos específicos seguidos para llevar a cabo cada etapa del experimento, asegurando así la reproducibilidad y la precisión de los resultados obtenidos.

Los detalles sobre la selección de los materiales, las condiciones experimentales y los pasos de procesamiento se presentan de manera clara y concisa para brindar una comprensión exhaustiva del diseño experimental. Este capítulo sirve como guía integral para aquellos que buscan replicar o comprender los métodos utilizados en la obtención de los resultados presentados en el estudio.

2.1 Materiales

Para la síntesis de los QDs de PbS se requerirá de algunos precursores listados en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Tabla de reactivos, proveedores y pureza.

Reactivo			Fuente	Pureza
Óxido de plomo (PbO)			Sigma-Aldrich	99.9 %
1-octadeceno (ODE)			Sigma-Aldrich	90 %
Trimetilsulfuro de sililo (TMS)			Sigma-Aldrich	-

Difenilfosfina (DFF)	Sigma-Aldrich	98%
Ácido oleico (OA)	Sigma-Aldrich	90%
Oleilamina (OLA)	Sigma-Aldrich	97%
Hexano	Sigma-Aldrich	≥97%
Acetona anhidra	Sigma-Aldrich	99.60%

2.2 Síntesis de PbS QDs.

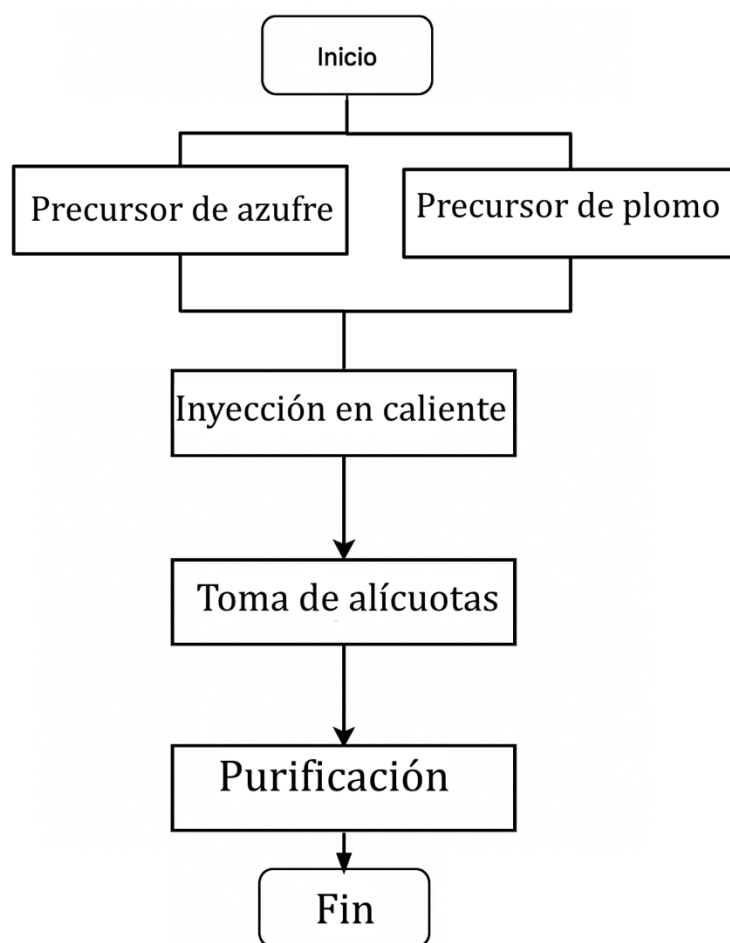


Figura 2.1. Diagrama de flujo para la preparación de los QDs de PbS por el método de inyección en caliente.

Como se observa en la Figura 2.1, el proceso de síntesis de los puntos cuánticos de PbS inicia con la preparación del precursor de azufre, en la que se mezclan compuestos como el trimetilsulfuro de sililo (TMS), difenilfosfina (DFF), ácido oleico (AO) y 1-octadeceno (ODE). Esta mezcla homogénea permite obtener un precursor de átomos de azufre que participarán en la formación de los QDs. Paralelamente, se lleva a cabo la preparación del precursor de plomo, que consiste en disolver óxido de plomo (PbO) en ODE con AO y oleilamina (OLA) bajo atmósfera inerte. Este paso asegura la disponibilidad de iones de plomo, necesarios para la nucleación del material.

Una vez listos ambos precursores, se procede a la inyección rápida del precursor de azufre en el precursor de plomo, lo que provoca una nucleación instantánea de los QDs y permite controlar su tamaño mediante la temperatura y el tiempo de reacción. Durante esta etapa, se extraen alícuotas en intervalos específicos, con el objetivo de monitorear la evolución del crecimiento de las nanopartículas.

Finalmente, el producto resultante pasa por una purificación exhaustiva, que incluye centrifugación y ciclos de lavado con solventes como hexano y acetona. Este proceso elimina impurezas y residuos orgánicos, garantizando la obtención de QDs de PbS puros, monodispersos y con propiedades ópticas controladas. En la siguiente sección se especifican a detalle todos los detalles de la síntesis de los puntos cuánticos.

2.2.1 Difenilfosfina como agente protector

Los resultados informados por Torres-Gomez et. Al. [61] destacaron que la adición de difenilfosfina durante la síntesis de PbS condujo a la formación de QDs monodispersos con un tamaño entre 2 y 3 nm y una notable estabilidad. Motivados por estos hallazgos, se decidió incorporar 250 mL de difenilfosfina en el precursor de azufre, siguiendo las especificaciones de la tabla 2.2.

Se utilizó un método de inyección en caliente que implica la preparación de dos precursores por separado utilizando las cantidades de la tabla 2.2. Para el

precursor de plomo, se pesaron 0.223 gramos de PbO y se añadieron a un matraz de fondo redondo de tres bocas con 25 mL mL de 1-octadeceno (ODE), 0.63 mL de ácido oleico (AO). La mezcla se sometió a reflujo en una atmósfera de nitrógeno para prevenir la oxidación. El matraz se calentó gradualmente hasta 150°C para disolver el PbO, y luego la temperatura se redujo a 120°C para controlar el crecimiento de los QDs.

Paralelamente, se preparó el precursor de azufre en una caja de guantes con atmosfera de argón para evitar la exposición al aire y la humedad. En un recipiente se mezclaron de 1.5 mL ODE, 214 µL de trimetilsulfuro de sililo (TMS), 250 µL de difenilfosfina (DFF) y 0.33 mL de AO. Esta solución se agitó durante 15 minutos para asegurar una mezcla homogénea y la disolución completa de los reactivos.

Una vez que la solución de precursor de plomo alcanzó los 120°C y se ha mantenido estable por al menos una hora, el precursor de azufre fue inyectado rápidamente en el matraz con el precursor de plomo, permitiendo una nucleación instantánea de los QDs y previniendo el crecimiento descontrolado de las partículas. Se tomaron alícuotas en intervalos específicos de 0, 10, 30, 60 y 180 segundos, así como a los 10 y 15 minutos, usando una pipeta de 10 mL. Cada alícuota se enfrió rápidamente en acetona fría para estabilizar el tamaño de las nanopartículas.

Tras enfriar la reacción, los QDs de PbS se purificaron mediante centrifugación a 9500 RPM durante 30 minutos, separando las nanopartículas de los solventes y reactivos residuales. Posteriormente, se realizaron siete ciclos adicionales de lavado, en los cuales las nanopartículas se redisolvieron en hexano y se precipitaron con acetona.

Tabla 2.2. Condiciones y cantidades de materiales para la síntesis a 120°C

Precursor Pb	Cantidad	Precursor de S	Cantidad
PbO	0.223 gr	ODE	1.5 ml
AO	0.63 ml	TMS	214 mL
OLA	0.4 ml	DFF	250 mL
ODE	25 ml		
T. de reacción	80 °C		

2.2.2 Oleilamina como agente protector

Se realizó una modificación del método de Green [60] para la síntesis de QDs de PbS de la siguiente manera. El método de inyección en caliente implica la preparación de dos precursores por separado, como se muestra en la figura 2.2, cada uno contribuyendo a la formación de los QDs.

Para el precursor de plomo, se comenzó agregando 0.223 gramos de PbO a un matraz de fondo redondo de tres bocas, que contenía 30 mL de ODE, 2.85 mL de AO, y 0.7 mL de OLA. Mediante un sistema de reflujo, esta preparación se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación del precursor. La solución se calentó gradualmente hasta alcanzar los 120°C para disolver completamente el PbO y formar el precursor de plomo. Posteriormente, la temperatura de la solución se redujo hasta llegar a la temperatura de crecimiento de 80°C, la cual es crítica para controlar el tamaño y la calidad de los QDs formados.

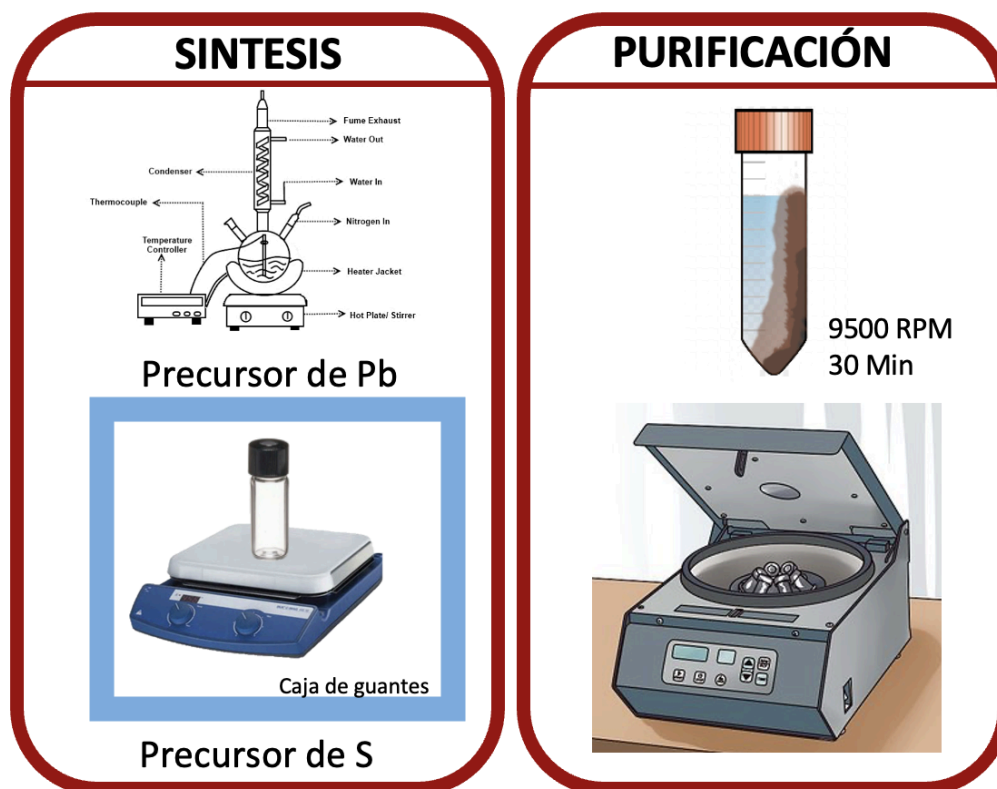


Figura 2.2. Diagrama mostrando la síntesis de los PbS QDs.

Por otro lado, el precursor de azufre se preparó en una caja de guantes, siguiendo un proceso meticuloso para evitar la exposición al aire y la humedad, que podrían afectar la reactividad de los componentes. Se añadieron 1.5 mL de ODE, 30 μ L de TMS, 5 μ L de DFF, y 0.33 mL de AO a un recipiente, y esta solución se mantuvo en constante agitación durante 15 minutos para asegurar una mezcla homogénea y la completa disolución de los reactivos.

Una vez que el precursor de plomo alcanzó la temperatura de crecimiento deseada de 80 °C, se procedió a inyectar rápidamente el precursor de azufre en el matraz que contenía el precursor de plomo. La inyección rápida es esencial para asegurar la nucleación instantánea de los QDs y prevenir el crecimiento descontrolado de las partículas. Las dos soluciones reaccionaron durante un minuto, permitiendo la formación de las nanopartículas de PbS. Posteriormente, la reacción se detuvo enfriando rápidamente el matraz en un baño de acetona fría, lo que estabilizó el tamaño de las nanopartículas formadas.

Después de que la reacción se enfrió, los QDs de PbS fueron purificadas mediante centrifugación a 9500 RPM durante 30 minutos. Este paso inicial de purificación permitió la separación de las nanopartículas de los solventes y reactivos residuales. A continuación, se realizaron 5 ciclos adicionales de lavado, en los que las nanopartículas se redisolvió en hexano y se precipitaron con acetona. Este proceso de purificación repetitiva fue esencial para eliminar impurezas orgánicas y asegurar la obtención de QDs de PbS altamente puros y bien definidos, optimizando así sus propiedades optoelectrónicas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos avanzados.

2.3 Reducción Térmica para formación de rGO.



Figura 2.3. Esquema del proceso de reducción térmica para la formación del rGO.

El proceso de transformación del óxido de grafeno (GO) en óxido de grafeno reducido (rGO) involucró varias etapas meticulosas descritas por Lara-Canche et al [69]. En primer lugar, se cargó el GO disperso en agua en un crisol de porcelana, y se sometió a un proceso de secado en una plancha caliente a una temperatura de 80°C para eliminar por completo cualquier rastro de humedad presente en el material. Posteriormente, el GO seco se transfirió a un horno que

operaba bajo una atmósfera controlada de nitrógeno. Dentro de este ambiente inerte, se llevó a cabo el proceso de reducción del GO a una temperatura de 700°C durante una hora (Figura 2.3). Una vez completada la etapa de reducción térmica, el material resultante, denominado rGO, se sometió a un enfriamiento gradual hasta alcanzar la temperatura ambiente, manteniéndolo dentro del horno. A continuación, se procedió a una preparación adicional del rGO. Las láminas de rGO se trituraron manualmente con la ayuda de un mortero de ágata, con el fin de obtener partículas más finas y homogéneas. Posteriormente, se realizó un proceso de exfoliación para homogenizar aún más el tamaño de las láminas de rGO. Esto se logró mediante la sonicación del rGO en una solución de hexano durante un período de 2 horas. La energía de la sonicación, que se ajustó a 75 Watts, permitió dispersar el rGO en el hexano y exfoliar las láminas, obteniendo un material aún más disperso y mejor definido.

Finalmente, el rGO exfoliado se sometió nuevamente a un proceso de secado, esta vez a una temperatura de 80°C. Como resultado, se obtuvieron láminas de rGO reducido térmicamente, listas para ser utilizadas en aplicaciones posteriores. Este proceso riguroso garantizó la obtención de rGO de alta calidad y bien procesado para su uso en investigaciones y aplicaciones específicas.

Como ya se mencionó, se implementó un proceso de sonicación a 75 Watts utilizando una punta ultrasónica durante 1 hora, con ciclos de 30 segundos encendidos y apagados, en una solución de clorobenceno. Este procedimiento se llevó a cabo con el objetivo de optimizar aún más el tamaño de las hojuelas de rGO, logrando así una dispersión más efectiva en la solución. Este enfoque de sonicación contribuyó significativamente a mejorar la homogeneidad y la dispersión de las hojuelas de rGO, lo cual puede tener un impacto positivo en las propiedades finales del material híbrido. Una vez finalizado este proceso, las hojuelas se dejaron secar a 50°C en una plancha de calentamiento.

2.4 Fabricación del Material Híbrido PbS QDs:rGO.



Figura 2.4. Diagrama mostrando la fabricación del Material Híbrido.

Se llevó a cabo un procedimiento para la preparación de soluciones que involucró los PbS QDs y el rGO en una concentración de 1% wt., 5% wt., 7% wt. y 10% wt., para dar lugar a las soluciones PbS: rGO 1% wt, PbS: rGO 5% wt, PbS:rGO 7% wt, PbS:rGO 10% wt, respectivamente. Inicialmente, se procedió a pesar con precisión una cantidad de 50 mg de los QDs de PbS, los cuales se colocaron en

un vial con el propósito de fabricar una solución. Para lograr cada una de las concentraciones, se agregó 0.5, 2.5, 3.5 y 5 mg de rGO.

Posteriormente, se procedió a completar la solución añadiendo 5 ml de hexano al vial, lo que permitió la formación de una mezcla homogénea. Para garantizar una dispersión efectiva y uniforme de los componentes en la solución, se empleó la técnica de sonicación (Figura 2.4). Durante un período de 10 minutos, la solución se sometió a la acción de ondas ultrasónicas, que promovieron la dispersión y mezcla adecuadas de los QDs de PbS y el rGO en el medio de hexano.

2.5 Fabricación de películas delgadas



Figura 2.5. Diagrama mostrando la fabricación de las películas delgadas.

Se depositaron películas delgadas mediante un método de recubrimiento por spin coating. Inicialmente, se colocaron 100 μL de la solución de material híbrido correspondiente (PbS: rGO 1% wt, PbS: rGO 5% wt, PbS:rGO 7% wt, PbS:rGO 10% wt.) sobre un sustrato de vidrio cuidadosamente preparado. Este sustrato, con la solución aplicada, fue sometido a un proceso de spin coating a 800 RPM durante 30 segundos. Este paso inicial permitió que la solución se distribuyera uniformemente, formando una capa delgada y uniforme sobre el vidrio.

Inmediatamente después, sobre la capa anterior se añadió una nueva solución compuesta de 100 μL de 0.175 mg/ml de 1,2-etilenditiol (EDT) en metanol. Esta mezcla fue también centrifugada a 800 RPM. La función del EDT en este contexto es crucial, ya que facilita el intercambio de ligandos en las nanopartículas de PbS, mejorando la conectividad eléctrica entre ellas y asegurando un mejor desempeño de los dispositivos basados en estas películas delgadas.

Tras 30 segundos de centrifugado con la solución de EDT, se procedió a un proceso de lavado para eliminar cualquier residuo no reaccionado, o en exceso. Esto se logró mediante la aplicación secuencial de 100 μL de metanol, seguido por un centrifugado de 15 segundos a 800 RPM, y luego 100 μL de hexano, con un segundo centrifugado también de 15 segundos a la misma velocidad. Este ciclo de lavado en dos etapas aseguró la limpieza de la superficie, eliminando impurezas y residuos que pudieran interferir con la funcionalidad de la película delgada.

Este proceso, figura 2.5, fue repetido meticulosamente 15 veces. Cada repetición añadió una nueva capa de material híbrido, aumentando gradualmente el espesor de la película delgada.

2.6 Fabricación de dispositivos fotovoltaicos

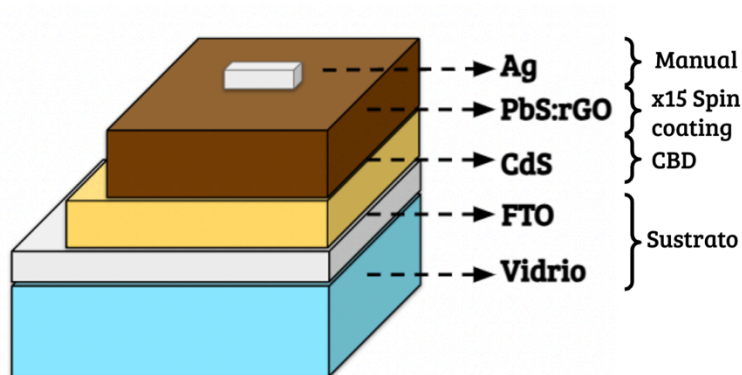


Figura 2.6. Diagrama del dispositivo y técnicas de deposición para cada capa.

Para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos se siguió el esquema presentado en la Figura 2.6, para ello es necesario depositar una película de sulfuro de cadmio (CdS) sobre sustratos de FTO, donde el CdS desempeñará un papel crucial como capa transportadora de huecos. Esta capa transportadora de huecos es esencial para lograr una separación eficaz de los excitones, contribuyendo así al rendimiento óptimo del dispositivo.

La deposición de CdS se lleva a cabo mediante un baño químico a una temperatura de 60 °C. En este proceso, se coloca un vaso de precipitado de 100 mL con 65 mL de agua desionizada. Es esencial asegurarse de que la temperatura se mantenga estable durante al menos 60 minutos sin ninguna variación significativa. Posteriormente, en otro recipiente se preparan los sustratos de FTO, los cuales se han limpiado previamente con jabón neutro para garantizar una superficie libre de contaminantes.

Para llevar a cabo la reacción, se deben añadir por separado y de manera continua los siguientes componentes: 10 mL de una solución de cloruro de cadmio 0.1 M, 5 mL de trietanolamina (TEA) diluida al 50% en agua desionizada, 10 mL de una solución de tiourea 1 M y, finalmente, 10 mL de hidróxido de amonio. Durante la incorporación de estas soluciones, es crucial mantener una agitación constante [72].

Posteriormente, la solución resultante se vierte sobre los sustratos en el vaso de precipitado, que ya contienen los 65 mL de agua a 60 °C. Este conjunto se coloca en un baño de agua, permitiendo que la reacción prosiga durante 30 minutos con agitación continua. Después de este período, se procede a limpiar la parte posterior de los sustratos utilizando ácido sulfúrico concentrado y un hisopo. Finalmente, se verifica la completa limpieza mediante el enjuague con agua desionizada. Este procedimiento garantiza la formación adecuada de la capa de CdS sobre los sustratos, contribuyendo así a las propiedades deseadas del dispositivo.

Para la deposición del material híbrido se emplearon dos técnicas. Inicialmente, se utilizó el método doctor blade: se fijó cinta de cobre en tres bordes del sustrato, se depositaron 200 μ L de la solución en el extremo superior, y luego se deslizó una cuchilla de acero inoxidable sobre las cintas, dejando una capa uniforme del material híbrido sobre el CdS.

Para las películas delgadas del material híbrido depositadas capa-por-capas, se depositaron mediante la técnica de spin coating siguiendo la misma metodología que en la sección 2.5 (Figura 2.4); de forma breve, se colocaron 100 μ L de la solución híbrida (PbS: rGO 1% wt, PbS: rGO 5% wt, PbS:rGO 7% wt, PbS:rGO 10% wt.) en un sustrato de vidrio y luego se centrifugó a 800 RPM durante 30 segundos, esto se realiza dos veces, primero con QDs de PbS sintetizados por el método modificado de Green detallado en esta sección, estos serán etiquetados como PbS_740 debido a la longitud de onda donde presentan su pico absorbancia; y por otra parte se realiza con QDs de PbS sintetizados mediante el método descrito por Lara Canche et. al. [64]. Estos serán llamados PbS_925 por su absorbancia en el cercano infrarrojo. Luego, se centrifugó a 800 RPM durante 30 segundos una solución de EDT en metanol con una concentración de 0.175 mg/mL sobre la capa híbrida para promover el intercambio de ligandos. Después de 30 segundos, se agregaron al sustrato dos ciclos adicionales de 15 segundos de metanol y hexano para eliminar los residuos no reactivos. Este proceso se repitió 15 veces.

Por último, se colocó un electrodo de pintura de plata de manera manual mediante una técnica de recubrimiento por pincel. Este procedimiento implicó la aplicación cuidadosa de una solución de pintura de plata utilizando un pincel fino, permitiendo un control preciso sobre la distribución del material conductor sobre la superficie de la capa activa. La técnica fue seleccionada por su capacidad para depositar uniformemente la pintura de plata en las áreas deseadas, garantizando una buena adherencia y continuidad del electrodo. Este paso es crucial para la formación de contactos eléctricos eficientes, necesarios para el correcto funcionamiento del dispositivo fotovoltaico. La precisión manual en la aplicación de la pintura de plata asegura que se minimicen los defectos y se optimice la conductividad del electrodo final. Este proceso puede ser observado en el diagrama de flujo de la figura 2.7.

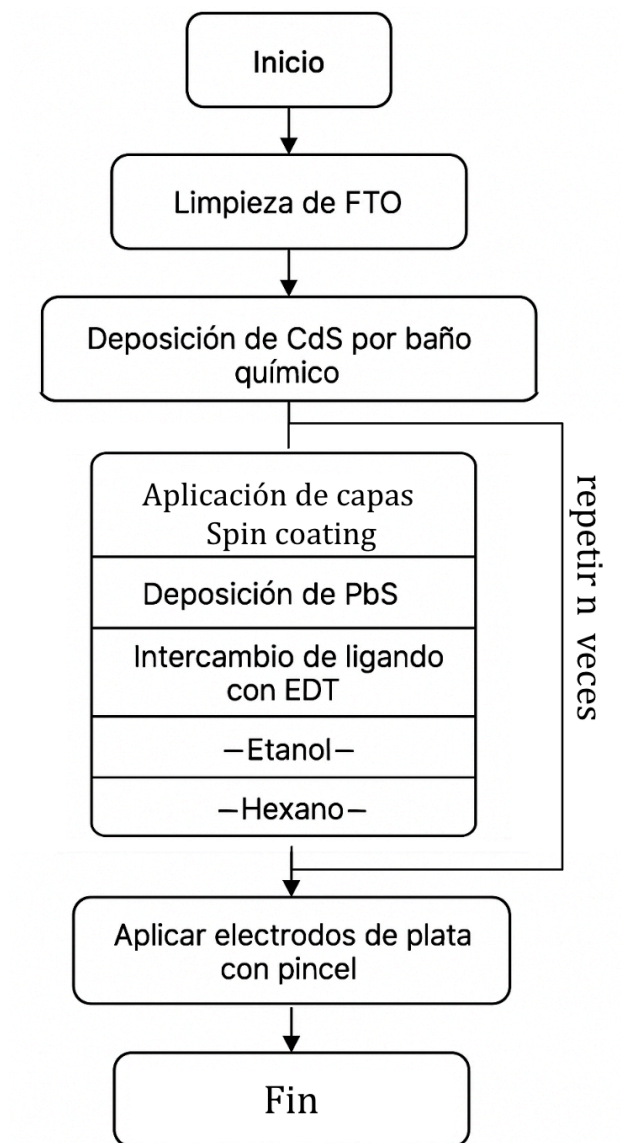


Figura 2.7 Diagrama de flujo que muestra el proceso de fabricación de celdas solares.

2.7 Caracterización de los PbS QDs y de los materiales híbridos

Se llevó a cabo la caracterización UV-vis-NIR utilizando un espectrofotómetro marca Agilent, modelo Cary 5000 (figura 2.8a). Los espectros de absorción fueron adquiridos mediante la dilución del material híbrido o los QDs de PbS en hexano y permitieron identificar el pico máximo de absorción de las diferentes muestras.. Además del análisis UV-Vis-NIR, se realizaron pruebas de fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés) utilizando un instrumento StellarNet SILVER-Nova (figura

2.8b) para investigar más a fondo las propiedades de emisión óptica de las muestras sintetizadas.

Para los estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se utilizó un microscopio marca FEI, modelo Titan G2 80-300 operado a 300 kV (figura 2.8c). Este microscopio está equipado con detectores de Campo Oscuro de Alto Ángulo Anular (HAADF por sus siglas en inglés), campo claro (BF por sus siglas en inglés) y campo oscuro anular (ADF por sus siglas en inglés) para el modo de Microscopía Electrónica de Barrido – Transmisión (STEM, por sus siglas en inglés), así como un detector marca EDAX para los estudios elementales de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS por sus siglas en inglés). Para preparar las muestras para las imágenes de TEM, una pequeña cantidad de las muestras diluidas se depositó cuidadosamente en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de carbono, permitiendo un análisis estructural detallado a escala nanométrica. Los análisis de TEM permitieron estudiar el tamaño, morfología, cristalografía y composición química de las diferentes muestras analizadas.

En cuanto a la caracterización química, se empleó la Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), utilizando un instrumento Thermo Scientific K-alpha con una fuente de Al K α (figura 2.8d). El análisis de XPS se realizó en polvos secos, obtenidos mediante la evaporación del solvente de las muestras diluidas en condiciones ambientales. El XPS es una técnica potente para estudiar la química superficial y la composición elemental de los materiales, brindando información valiosa sobre el ambiente químico de los elementos dentro de las muestras.

La Microscopía Raman se llevó a cabo utilizando un instrumento DXR de Thermo Scientific (figura 2.8e). La fuente de excitación láser utilizada tenía una longitud de onda de 532 nm, y este láser se enfocó directamente sobre las películas delgadas utilizando un objetivo 10X. La espectroscopía Raman permitió la investigación de la composición molecular y las características estructurales de las películas, cubriendo un rango espectral de 100 a 3500 cm⁻¹. Esta técnica es valiosa para

identificar enlaces químicos específicos y analizar la estructura cristalina de los materiales, así como sus vibraciones estructurales.

Para las mediciones del FTIR se utilizó un equipo Interspec 200-X (Fig. 2.8 f), lo cual nos permitirá determinar la presencia de grupos funcionales en las muestras analizadas, gracias a su capacidad para detectar las vibraciones características de los enlaces químicos. Este espectrómetro opera en el rango del infrarrojo medio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$), proporcionando información importante sobre la estructura molecular mediante la identificación de bandas de absorción asociadas a grupos funcionales específicos.

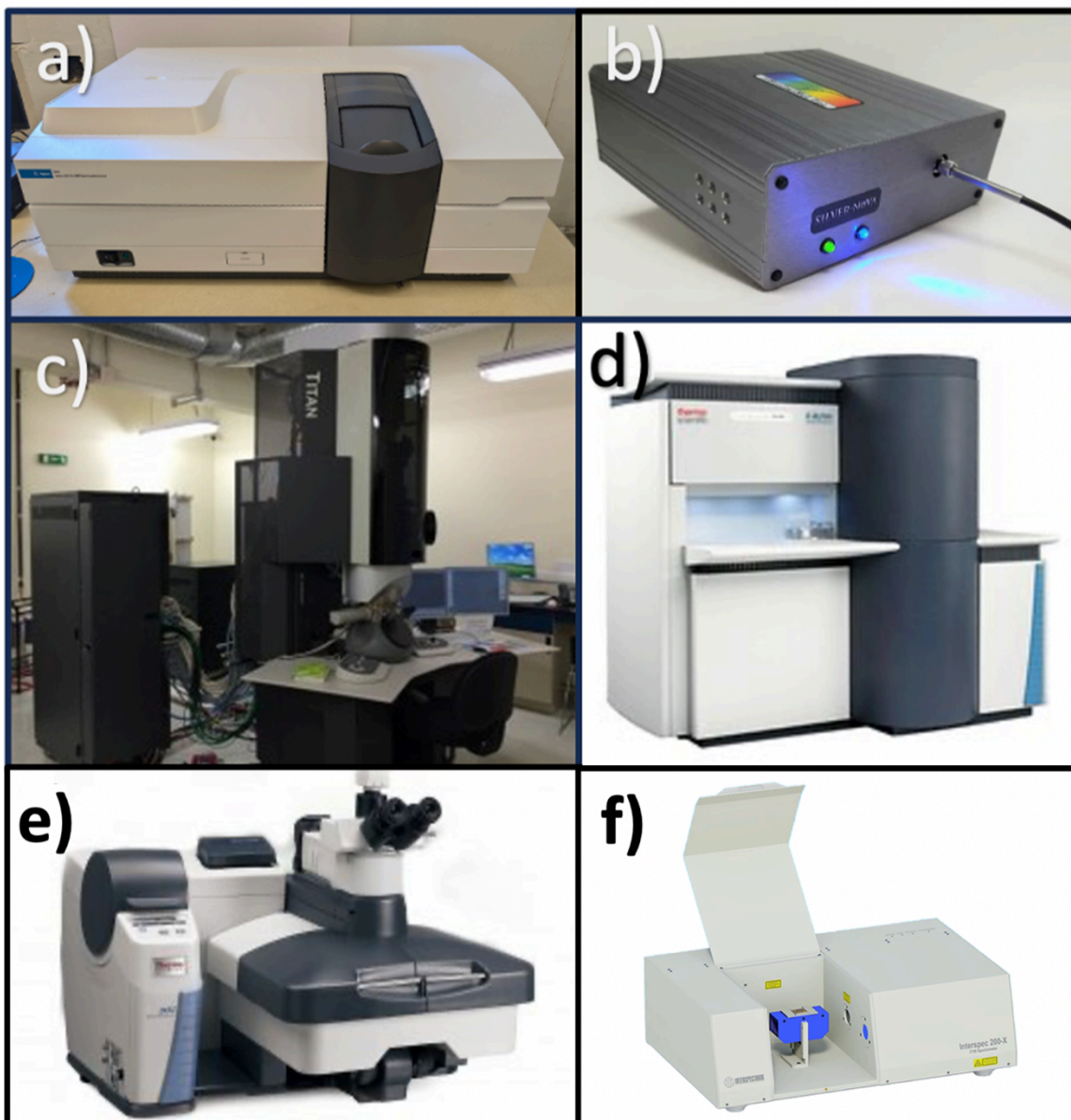


Figura 2.8. a) UV-vis-NIR Agilent Cary 5000, b) StellarNet SILVER-Nova, c) Microscopio FEI, Titan G2 80-300, d) XPS Thermo Scientific K-alpha, e) Raman, DXR de Thermo Scientific, f) Interspec 200-X.

2.8 Caracterización de las películas delgadas

Las películas delgadas depositadas en sustratos de vidrio fueron sometidas a una caracterización de superficie utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Nova NanoSEM 200 (figura 2.9a), que también cuenta con la capacidad de análisis de secciones transversales. Este equipo fue fundamental para evaluar la calidad superficial y el espesor de las películas delgadas

depositadas. Las imágenes de SEM se capturaron con un voltaje de aceleración de 10 kV, permitiendo la obtención de imágenes de alta calidad y una medición precisa de las dimensiones de las películas delgadas.

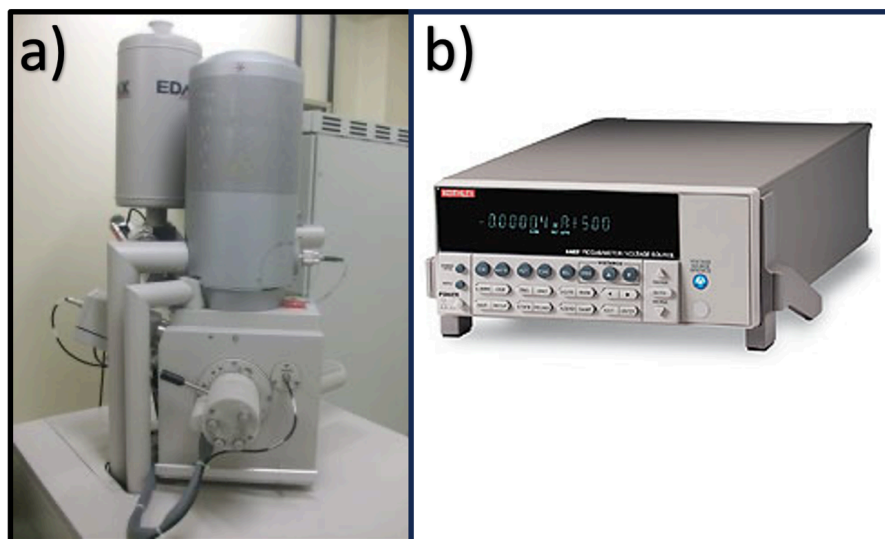


Figura 2.9. a) FEI Nova NanoSEM 200, b) Keithley 6487.

Para la obtención de curvas de corriente-voltaje (I-V), se realizó una deposición manual de electrodos de pintura de plata sobre las películas delgadas, seguida de la medición utilizando un instrumento Keithley 6487 (figura 2.9b). Esta prueba es esencial para evaluar las propiedades eléctricas y el comportamiento de las películas delgadas bajo condiciones variables de voltaje y de iluminación. Para evaluar la fotorespuesta de las películas, se activó una lámpara halógena de 50 W en un entorno oscuro controlado. Esto permitió examinar cómo responden las películas delgadas a la luz, proporcionando información valiosa sobre sus propiedades fotosensibles y rendimiento óptico. La combinación del análisis SEM y las pruebas eléctricas brinda una comprensión integral de las características estructurales y funcionales de las películas delgadas.

2.9 Caracterización del dispositivo fotovoltaico

Los dispositivos fotovoltaicos fueron caracterizados tanto en su superficie como en su corte transversal mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Nova NanoSEM 200, operando a un voltaje de aceleración de 10 kV. Este microscopio posee la capacidad de girar su portamuestras, facilitando así la adquisición de microscopías de corte transversal con gran eficacia. Este análisis proporcionó una visión detallada de la morfología superficial y la estructura interna del dispositivo fotovoltaico, permitiendo una evaluación de su calidad y composición a nivel microscópico, brindando información sobre la arquitectura interna del dispositivo y el espesor de las capas.

El dispositivo fue expuesto a la radiación solar estándar mediante un simulador solar (Newport 67500) de Oriel Instruments, con una incidencia de 1000 W/m^2 y un filtro (A.M. 1.5 G). Este simulador proporcionó condiciones de iluminación que simulan la radiación solar en la Tierra, permitiendo evaluar el desempeño del dispositivo bajo condiciones estandarizadas.

La curva corriente-voltaje (I-V) del dispositivo se midió utilizando un picoamperímetro con fuente de voltaje Keithley 6487, tanto bajo iluminación solar simulada como en oscuridad. A partir de estos datos, se determinaron los parámetros fotovoltaicos clave: el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de cortocircuito (I_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de potencia (η). Estas mediciones permitirán evaluar el desempeño del dispositivo bajo condiciones controladas, proporcionando información sobre su respuesta óptica, eficiencia y posibles pérdidas energéticas. La combinación de caracterización I-V y el análisis de los parámetros derivados permite realizar una evaluación completa de las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos fabricados.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se exponen los resultados obtenidos en las tres fases de este trabajo de investigación. La primera fase centrada en la modificación de los parámetros de síntesis de QDs de PbS con el fin de lograr su absorción en el rango visible del espectro electromagnético. La caracterización detallada de estos QDs se llevó a cabo utilizando una variedad de técnicas analíticas, entre las que se incluyen la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la espectroscopía de Transformada de Fourier Infrarroja (FTIR), la espectroscopía Raman, efecto Hall, entre otras. Estas técnicas permitieron una comprensión aún más profunda de las propiedades estructurales, morfológicas y químicas de los QDs modificados, proporcionando así información relevante sobre su comportamiento óptico para su potencial aplicación en dispositivos fotónicos y optoelectrónicos.

Sin embargo, como ya se explicó, en la segunda fase del proyecto se afrontaron las desventajas del uso de QDs por lo que se llevó a cabo un estudio detallado sobre la elaboración de un material híbrido innovador mediante la incorporación de óxido de grafeno reducido. Logrando así, con esta estrategia mejorar las propiedades de conducción y transporte eficiente de portadores de carga. La caracterización de este material híbrido se realizó utilizando técnicas avanzadas de caracterización de materiales y técnicas electroquímicas, lo que proporcionó una evaluación completa de su viabilidad para aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas.

Finalmente, se llevó a cabo la creación y caracterización de celdas solares basadas en los QDs modificados y el material híbrido de rGO en un entorno controlado. Esta etapa crucial del estudio implicó la evaluación de parámetros clave de rendimiento de la celda. Con esto, se ha permitido avanzar en el desarrollo de materiales fotónicos y dispositivos optoelectrónicos innovadores, proporcionando una base sólida para futuras investigaciones en el campo de la energía solar y la nanotecnología. Los resultados obtenidos tienen el potencial de

impulsar avances significativos en la eficiencia y la sostenibilidad de las tecnologías de energía fotovoltaica basadas en nanotecnología.

3.1 QDs de PbS: Ajuste de las propiedades ópticas

Siguiendo la metodología expuesta en el capítulo 2.2.1. Los resultados obtenidos en la Figura 3.1a revelan un crecimiento lineal en el tamaño de las partículas de PbS a medida que transcurre el tiempo de reacción o también llamado tiempo de crecimiento de las partículas. Este aumento progresivo se observa claramente, ya que el tamaño inicial de las partículas, medido en 2.3 nm con una desviación estándar de ± 1.43 nm, evoluciona hasta alcanzar un tamaño de 14 nm en el periodo de análisis, sin embargo, se pudo calcular una desviación estándar aún mucho mayor de ± 7.09 nm. Este seguimiento preciso del tamaño de partícula se llevó a cabo mediante el conteo meticuloso de 300 partículas en las micrografías de TEM en campo claro y campo oscuro (Figura 3c y 3d). Estos datos proporcionan una comprensión aún más detallada de cómo el tiempo de crecimiento influye directamente en las dimensiones de las partículas, ofreciendo información que permite ajustar y optimizar los procesos de síntesis en futuras investigaciones.

Por otra parte, al explorar las propiedades ópticas (Figura 3.1b), se observó una respuesta significativa solo en el espectro UV al medir la absorbancia de las partículas a 1 minuto de tiempo de reacción. En este espectro se puede observar una absorbancia en 450 nm, además de ser una curva amplia lo que implica una distribución de tamaño no homogénea en las partículas. Es importante señalar que en el resto de los casos (10 s, 30 s, 2 min, 5 min, 10 min y 15 min), al intentar dispersar las partículas sintetizadas en tricloroetileno (TCE), se encontró que no se lograba una dilución adecuada, resultando en la precipitación de todas las partículas. A pesar de los intentos de utilizar diversos solventes, tanto polares como no polares, para disolver las partículas, no se obtuvo éxito en ninguno de los casos. Esta observación sugiere una limitación en la dispersión y solubilidad de las partículas en los solventes probados, lo cual puede ser crucial al considerar

aplicaciones específicas o métodos de caracterización. Estas dificultades nos remarcan la importancia de comprender las propiedades de dispersión y solubilidad de las nanopartículas para garantizar mejores resultados y aplicaciones exitosas en futuros estudios o posibles aplicaciones tecnológicas prácticas.

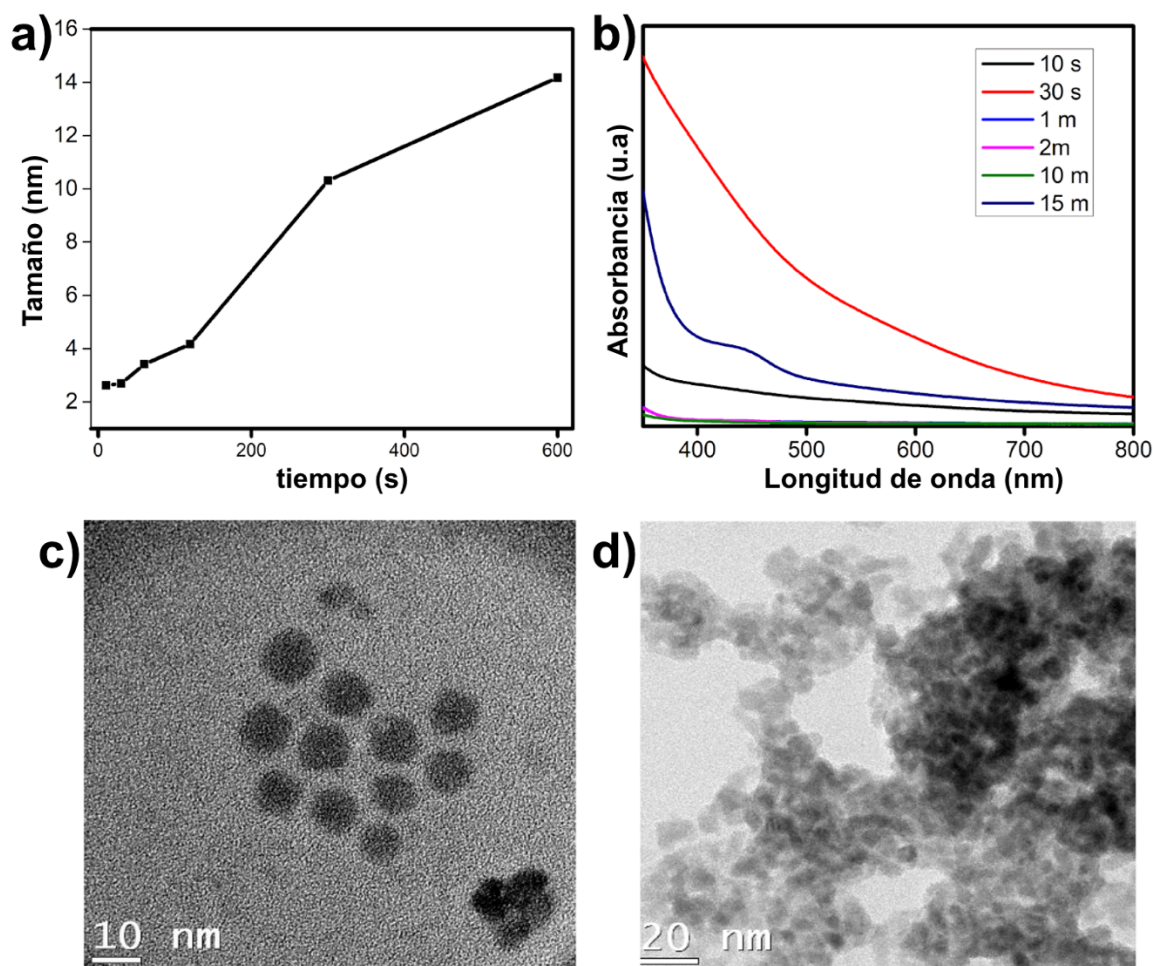


Figura. 3.1 a) Variación del tamaño promedio de partícula de PbS en función del tiempo de crecimiento, determinada a partir de imágenes de TEM b) Espectros de absorción UV-vis-NIR correspondientes a diferentes tiempos de crecimiento c) Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de puntos cuánticos de PbS recolectados a los 10 minutos de crecimiento, morfología esférica y distribución relativamente uniforme. d) Formación de aglomerados de partículas a los 10 minutos de crecimiento, atribuida a una interacción de los ligandos superficiales.

Como se evidencia en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 3.1c-d), se observa la formación de aglomerados en la síntesis, fenómeno que se atribuye al aumento en el rendimiento inducido por la presencia de DFF. La mejora en el rendimiento ha sido explicada por otros investigadores [61] a través de la formación de centros de nucleación de plomo elemental (Pb^0), lo que facilita la formación de un conjunto de partículas o menor dispersión de tamaño y además con un tamaño más reducido. No obstante, este incremento en el rendimiento conlleva una limitación en el agente protector, impidiendo que las partículas estén completamente protegidas. Esta falta de protección integral promueve la coalescencia entre las partículas, lo cual se refleja en la formación de aglomerados observables tanto a simple vista como en las imágenes detalladas de TEM. Esta dinámica compleja entre el agente protector y el aumento en el rendimiento resalta la importancia de considerar cuidadosamente los aspectos de síntesis para controlar la dispersión y la estabilidad de las partículas. Estos aglomerados de QDs impiden la correcta disolución de las partículas en los solventes probados, provocando así una dispersión con solutos de NPs de PbS de tamaño relativamente grande que impiden la absorción de la luz en la longitud de onda del rango estudiado debido a la dispersión ocasionada por estos aglomerados. Esto explica la baja o nula señal en los espectros de absorbancia (Figura 3.1b). El compromiso entre el rendimiento y la protección de las partículas se presenta como un desafío clave en la optimización de procesos para la síntesis de nanopartículas.

Ante los resultados obtenidos, se consideró la exploración de diferentes alternativas que pudieran proporcionar un control más eficiente sobre el tamaño de las nanopartículas. Los resultados de los experimentos detallados en las secciones siguientes se diseñaron con el objetivo de abordar y mejorar el control en la variabilidad en el tamaño de partícula observada previamente.

3.1.2 Síntesis de QDs que absorben en el visible mediante oleilamina

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los QDs de PbS que se han sintetizado siguiendo la metodología presentada en el

capítulo 2.2.2. Los espectros de UV se utilizaron como primera aproximación para determinar si los QDs presentan las características necesarias, al relacionar un pico estrecho con una baja dispersión de tamaño. En la Figura. 3.2a. se puede observar la absorción de los QDs sintetizados a diferentes tiempos. Se puede apreciar que a tiempos cortos de crecimiento se obtienen curvas amplias a baja longitud de onda, esto se atribuye a partículas con tamaño más pequeño, pero a su vez con una dispersión de tamaño más amplia. A partir del minuto 1 se observa una mejora en el pico de absorción lo que indica una estabilización en el crecimiento de las nanopartículas o en otras palabras una mejor distribución de tamaño.

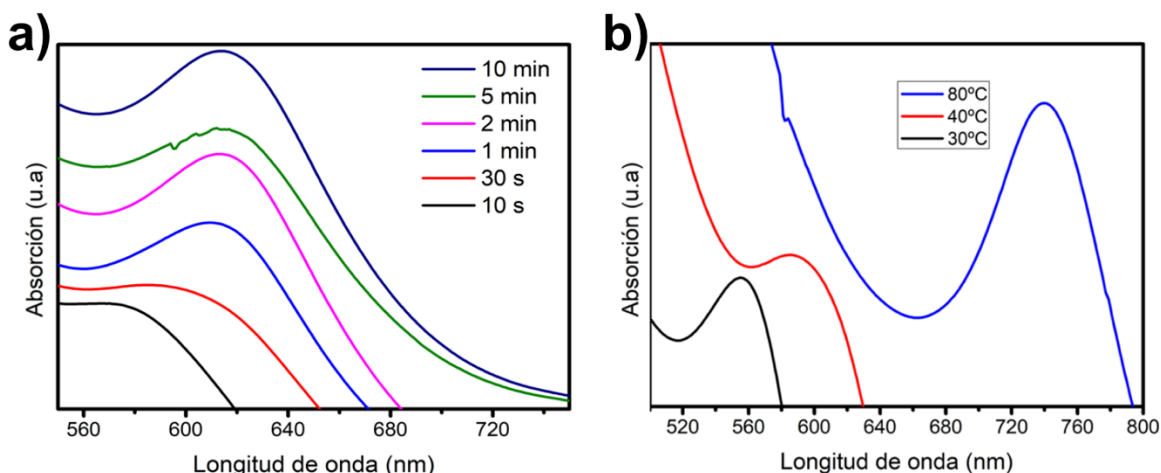


Figura. 3.2. Espectros de absorción UV-Vis-NIR para partículas de PbS obtenidas. a) a diferente tiempo de crecimiento a temperatura constante; b) a diferente temperatura a un tiempo constante.

En base a este tiempo de crecimiento de los QDs se obtuvieron resultados a diferentes temperaturas. Observándose en la Figura 3.2 que a $T=80^{\circ}\text{C}$ se obtiene un pico mejor definido. Esto se atribuye a una mayor energía cinética en el sistema, lo que permite una nucleación más rápida, generando nanopartículas de mayor tamaño que a temperaturas más bajas, pero con una distribución de tamaño mejor debido a un recubrimiento más eficiente por parte del agente protector [59-61].

En la Figura 3.3a se observa la gráfica aplicando del método de Tauc a los datos del espectro de absorción de los QDs de PbS sintetizados a 80°C con un tiempo de reacción de 1 minuto para un material de band gap directo. En ella se extendió la línea tangente hasta el eje X y se determinó un E_g de ~1.55 eV, lo que cae dentro de la clasificación de materiales semiconductores, como era de esperarse. Posteriormente, con el uso del Titan G2 80-300 se obtuvo el patrón de difracción de electrones (Figura 3.3b); el cual se indexó y comparó con las tarjetas JCPDS de la base de datos y se determinó que los QDs sintetizados corresponden a PbS con tarjeta JCPDS 77-0244 y una estructura FCC con un parámetro de red calculado de 5.93 Å.

Analizando las imágenes de TEM se obtuvo un tamaño promedio de 2.99 nm con una desviación estándar de ± 0.5 nm (Fig. 3.3 c-d). Este promedio se ha obtenido de la medición de 300 partículas en las diferentes imágenes.

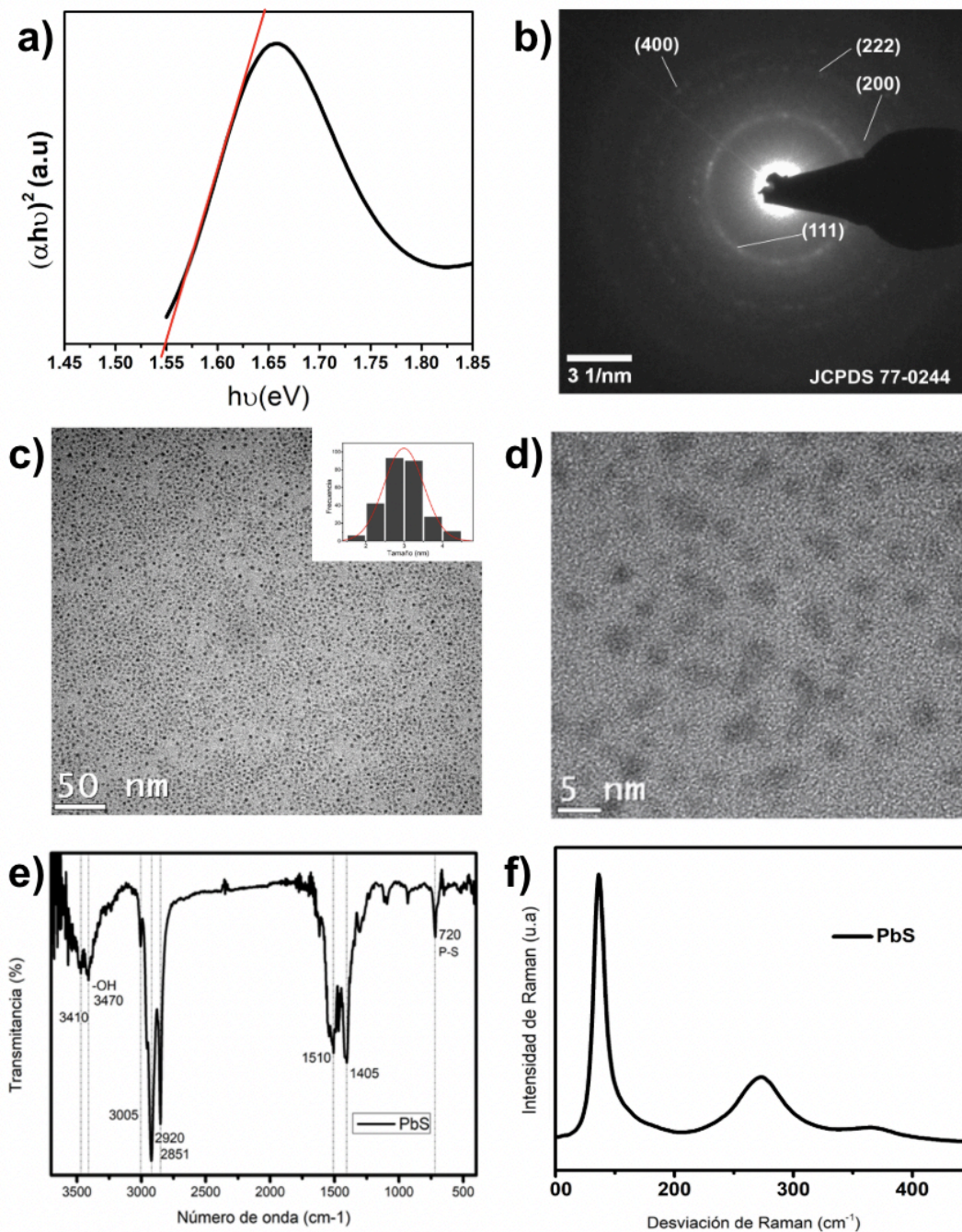


Figura 3.3. Análisis realizado a partículas de PbS sintetizadas a un tiempo de crecimiento de 60 segundos y una temperatura de 80°C. a) Gráfica de Tauc; b) SAED; c) Micrografía en campo claro baja magnificación; d) Micrografía en campo claro alta magnificación; e) Espectro de FTIR; f) Espectro de Raman.

El espectro de FTIR obtenido de los QDs de PbS sintetizados (Figura 3.3e) presenta una banda en $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, característica para el enlace Pb-S que los picos en ~ 3410 y $\sim 3470\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a un doble enlace del carbono atribuido a trazas de los materiales orgánicos ODE y OLA; los picos en ~ 2920 y $\sim 2851\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen al enlace OH de los ácidos carboxílicos presentes en el agente protector; y las flexiones en ~ 1510 y $\sim 1410\text{ cm}^{-1}$ características de los carboxilatos también atribuidos a los enlaces del agente protector.

En la Figura 3.3f) se observa el espectro Raman de los QDs de PbS, donde la banda en $\sim 172\text{ cm}^{-1}$ se tribuye a fonones en la superficie, el cual varía según el tamaño de partícula [73]. Esta relación para las bandas 2LO y LO aumenta al pasar de su forma bulk a nanopartículas. La banda en $\sim 134\text{ cm}^{-1}$ ha sido reportada con anterioridad y es atribuida al estiramiento Pb-O-Pb [74]. En $\sim 370\text{ cm}^{-1}$ se presenta una banda que es característica del modo vibracional a-PbO.

3.2 Caracterización del material híbrido PbS QDs:rGO

Para la obtención de los siguientes resultados se siguió la metodología descrita en el capítulo 2, sección 2.4. Esta metodología es una variación que duplica en su relación molar a la reacción química previamente caracterizada; estos QDs de PbS sintetizados para esta etapa del proyecto presentaron un tamaño promedio de 2.99 nm con una desviación estándar de 0.59 nm y una estructura cristalina FCC, como se puede ver en la Figura 3.4.

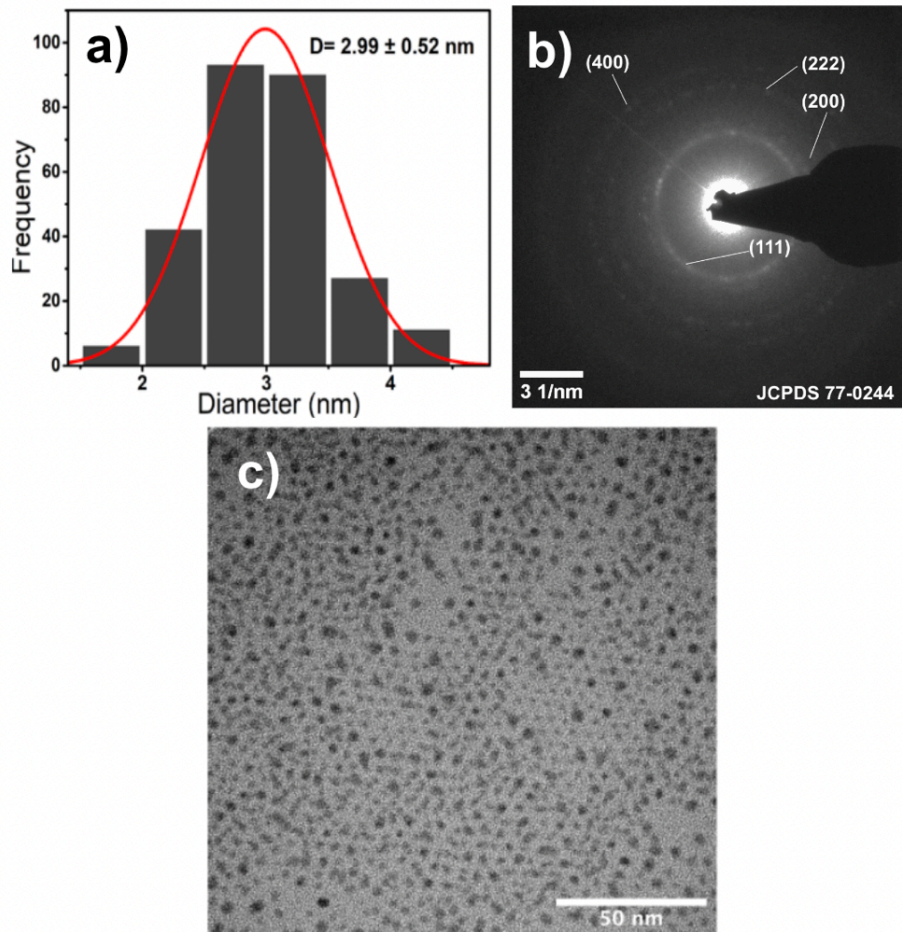


Figura 3.4. a) Histograma con distribución de tamaño obtenido mediante el promedio de las mediciones realizadas con STEM, b) Patrón de difracción de electrones de área selecta y c) Imagen representativa de TEM a magnificaciones medias para los QDs de PbS sintetizados, mostrando una distribución de tamaño relativamente baja.

3.2.1 Caracterización óptica

Para los QDs anteriormente descritos, los espectros de absorción UV-Vis (Figura 3.5a) mostraron un único pico prominente en ~ 690 nm, en lugar de ~ 740 nm como se describió anteriormente. Estos QDs de PbS, así como los materiales híbridos PbS:rGO se obtuvieron a través de la dispersión de QDs de PbS y los materiales híbridos en hexano. Al incrementar el porcentaje en masa del rGO en las muestras de PbS de 0% a 10% la absorbancia exhibió un pico cada vez más ancho y con una reducción significativa en la intensidad. Siendo la muestra PbS:rGO 10% wt.

la que mostró la menor intensidad de absorbancia entre todas las composiciones estudiadas, y por el contrario, la muestra PbS fue la que mostró una mayor intensidad en el pico de absorbancia. La reducción de la intensidad observada en los espectros de absorción UV-Vis está relacionada con diferentes factores, algunos de ellos están curiosamente relacionados con sistemas de materiales híbridos. Mediante la adición de rGO a la solución de QDs de PbS, se puede esperar una mayor dispersión de la luz, como consecuencia de las grandes hojuelas de rGO dispersas en la solución, lo que conduce a una disminución en el número de fotones que llegan al detector y, por lo tanto, a una reducción en la intensidad medida. Además, como han afirmado otros autores, existe un efecto de extinción o quenching del estado excitado de los electrones fotogenerados en los QDs de PbS, que luego se transfieren al rGO. Los niveles de HOMO y LUMO reportados por diferentes autores [70] también sugieren un comportamiento similar al reportado por Lara-Canche et al. [61], aquí se explica el mecanismo de transferencia de los portadores de carga fotogenerados al rGO. Posteriormente, se construyó un diagrama de Tauc para materiales de banda prohibida directa (Figura 3.5b) para determinar la banda prohibida de los QDs de PbS, obteniendo un valor de aproximadamente 1.62 eV, como ya se mencionó, este cambio respecto al reportado anteriormente es derivado de la modificación en la síntesis del material. También se llevaron a cabo estudios de fotoluminiscencia diluyendo los QD de PbS y los materiales híbridos preparados en hexano; las muestras se excitaron con un LED de 660 nm (Figura 3.5c). Durante estos estudios, se observó un efecto de quenching o reducción drástica de la banda de respuesta cuando se introdujo el peso correspondiente de rGO en la solución de QDs. Una característica clave fue la aparición de un pico máximo en 790 nm, lo que indica un corrimiento de Stokes de 100 nm, que puede atribuirse a complejos procesos de relajación debido a los estados superficiales de los QD y las moléculas del ligando involucradas en la síntesis [75]. Al igual que en los espectros de absorción UV-Vis, hubo una clara reducción en la que la intensidad de la fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés) se redujo significativamente a medida que aumentaba el porcentaje de rGO. El análisis de los espectros de PL proporcionó evidencia

definitiva de un fenómeno de extinción o quenching, en el que se redujo la emisión de luz del material. Este fenómeno de extinción se atribuye a la transferencia efectiva de portadores de carga fotogenerados de los QDs de PbS al rGO [21].

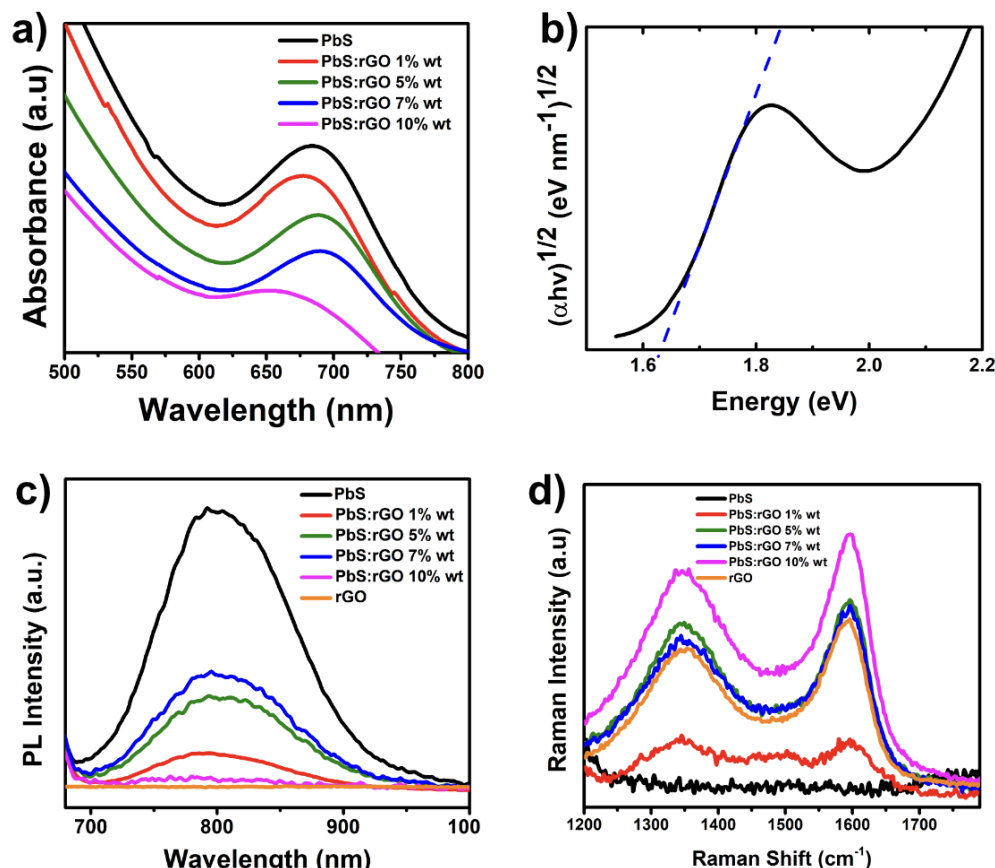


Figura 3.5. a) Espectros UV-vis-NIR para los QDs de PbS y los materiales híbridos de 1% al 10% wt., b) Diagrama de Tauc calculado para materiales intrínsecos a través del espectro de absorbancia de QDs de PbS. Espectros obtenidos para los QDs de PbS, rGO y materiales híbridos analizados: c) Fotoluminiscencia y d) Raman, mostrando la región correspondiente a las bandas D y G en rGO.

El éxito de la transferencia de portadores de carga sugiere una alineación de bandas favorable entre los QDs de PbS y el rGO; una observación que se alinea bien con los hallazgos de investigaciones previas documentadas en la literatura existente con respecto a la alineación entre los niveles HOMO y LUMO de los PbS QDs y las bandas de conducción y valencia del rGO térmicamente reducido [68]. Por ejemplo, simplemente agregando un 1% de rGO, la intensidad de

fotoluminiscencia disminuyó al 50% en comparación con los QDs de PbS puros. Sin embargo, los resultados más intrigantes se observaron para el material híbrido PbS:rGO 10% wt, donde casi no se detectó ningún pico.

Se hace una observación en el caso de esta muestra de composición de rGO al 10%; que este caso, la respuesta del espectro de PL fue mínima o prácticamente inexistente, como se mencionó anteriormente. Esto sugiere dos escenarios plausibles. En primer lugar, podría existir una alineación de banda óptima entre los QDs de PbS y rGO en esta configuración específica, como consecuencia de esta alineación ventajosa, se está produciendo una transferencia sin problemas de todos los portadores de carga fotogenerados de los QDs de PbS al rGO [68, 69]. Por otro lado, la ausencia de respuesta en la muestra de composición de rGO al 10% podría deberse a la abundancia de hojuelas de rGO en la solución. Este exceso de hojuelas de rGO podría obstruir la absorción de luz por parte de los QDs de PbS, debido a la dispersión de luz que generarían, como se sugirió anteriormente por los resultados de absorción UV-Vis, impidiendo la excitación efectiva de los electrones en los QDs de PbS desde el nivel HOMO hasta el nivel LUMO. Este efecto de bloqueo de la luz podría deberse a la disposición y distribución de las hojuelas de rGO en la solución de material híbrido, debido a su gran área superficial, que podría haber llegado a un punto en el que interfiere con los procesos de absorción y emisión [77].

Los espectros Raman (Figura 3.5d) se adquirieron con una excitación láser de 532 nm. A $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ se encuentra la banda D que está relacionada con los enlaces de carbono con hibridación sp^3 que se encuentran en el rGO; y a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ se puede ver la banda G, que se atribuye a los enlaces de carbono con hibridación sp^2 presentes en el rGO [22]. Como Lara-Canche et al. han discutido [69], un aumento en los enlaces de carbono sp^2 está altamente correlacionado con el nivel de reducción en el rGO, cuando se utiliza un proceso de reducción térmica. Los QDs de PbS (curva negra) no muestran ninguna banda D o G, como se esperaba. Al agregar los porcentajes de peso correspondientes de rGO en la solución de QDs de PbS, se puede ver que la intensidad de las bandas D y G aumenta a

medida que aumenta la concentración de rGO. Una métrica importante para caracterizar la integridad estructural de los materiales gráfiticos es la relación I_D/I_G , también conocida como relación Tuinstra-Koenig, que se calcula dividiendo cada pico de intensidad máxima en 1350 y 1580 cm^{-1} , donde se encuentran respectivamente las bandas D y G. En la Tabla 3.1 se presentan las relaciones I_D/I_G obtenidas para los materiales híbridos. Una menor relación de Tuinstra-Koenig se asocia con una disposición cristalográfica en el rGO que se asemeja más a la disposición gráfitica, con un mayor número de enlaces sp^2 entre los átomos de C; mientras que un valor mayor en la relación se asocia más con una disposición cristalográfica desordenada en el rGO, asociada a un mayor número de enlaces sp^3 entre átomos de C, u otros grupos funcionales o átomos que interactúan con ellos [78].

En el caso de la muestra de PbS:rGO 1% en peso, una relación I_D/I_G de 1.07 indica una mayor presencia de defectos o estructuras de carbono desordenadas; esto puede atribuirse a grupos orgánicos que permanecen unidos a la red de carbono después del proceso de reducción [79]; o a la alta cantidad de QDs de PbS en la superficie del rGO, que introducen enlaces sp^3 presentes en las largas cadenas de agente protector y también una posible formación de enlaces de carbono sp^3 a partir de la interacción entre el rGO y los agentes de recubrimiento en la superficie de los QDs de PbS, o incluso a la interacción directa con los propios QDs de PbS. El valor de 0.87 correspondiente a la muestra de PbS:rGO 5% wt indica una reducción en el nivel de desorden dentro del material híbrido, esto podría atribuirse al papel que juegan los QD de PbS en la estructura híbrida, en otras palabras, un incremento de los enlaces de carbono sp^2 que se relaciona con el incremento en masa de rGO y una reducción en las interacciones entre los QDs de PbS y el rGO.

Esta tendencia persiste posteriormente en las dos siguientes muestras con una relación I_D/I_G de 0.84 para ambas; se aprecia un ligero cambio relacionado con el mismo motivo. Esta información consistente subraya el papel del rGO en la solución de QDs de PbS; en el que se forma un material híbrido a través de

enlaces químicos y fuerzas de Van der Waals en heteroestructuras como ha sido discutido por otros autores [80-82].

Tabla 3.1. Relación de intensidad de las bandas D y G de los espectros Raman

Muestra	I_D/I_G
rGO	0.84
PbS: rGO 1%	
wt	1.07
PbS: rGO 5%	
wt	0.87
PbS:rGO 7%	
wt	0.84
PbS:rGO 10%	
wt	0.84

3.2.2 Caracterización estructural y morfológica

Se realizaron estudios de TEM para verificar la cobertura de QDs de PbS en la superficie de las hojuelas de rGO. Las figuras 3.6a-b muestran que hay una excelente cobertura, con la mayoría de las hojuelas de rGO decoradas con QDs de PbS para la muestra de PbS:rGO 1%wt. La distribución de los QDs de PbS en la superficie de las hojuelas de rGO parece ser relativamente uniforme, lo que proporciona una indicación prometedora para la fabricación exitosa del material híbrido y la distribución correcta de los QDs en la superficie del rGO. Además, la Figura 3.8a muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido - transmisión de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF-STEM), que también indica una cobertura uniforme de la superficie de la hojuela de rGO, esto también está determinado por la forma y el tamaño regular de los QDs de PbS que

permiten una disposición regular en toda la superficie, como se observó en la figura 3.4.

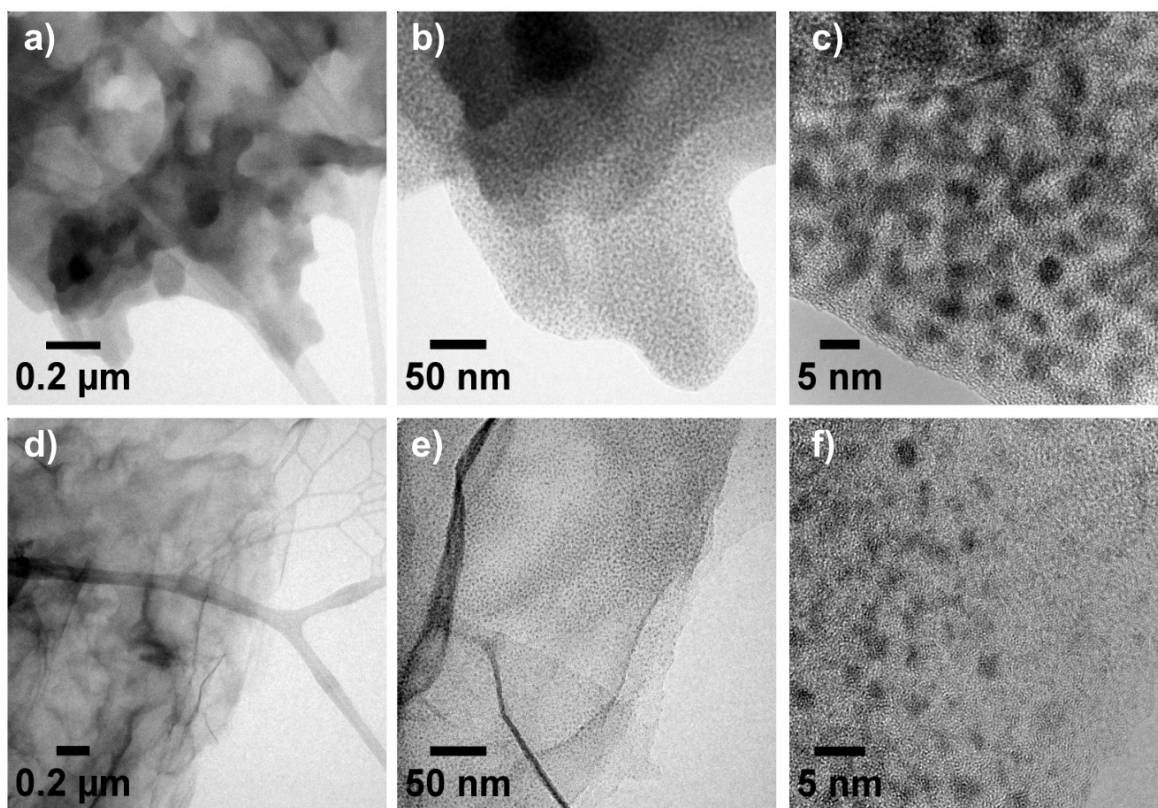


Figura 3.6. Micrografías TEM y HRTEM de materiales híbridos en rejillas de lacey carbon. a-c) PbS:rGO 1% wt y d-f) PbS:rGO 5% wt.

Sin embargo, para el caso de la muestra de rGO al 5%, tras un examen más detallado en las Figuras 3.6d)-f), se evidenciaron algunas áreas aisladas sin QDs de PbS en la superficie de la hojuela de rGO, particularmente notables hacia el lado derecho de las micrografías. La imagen HAADF-STEM para esta muestra (Figura 3.8b) presenta una buena cobertura de la superficie del rGO, como se observó en la muestra de menor contenido de rGO; esto podría indicar que hay suficientes partículas para cubrir las hojuelas de rGO en todas las dimensiones para estas dos concentraciones de rGO. A medida que continuaba la adición de rGO, surgió una clara tendencia, que mostraba que los QDs de PbS no eran suficientes para cubrir completamente toda la superficie de las hojuelas de rGO.

Esta tendencia puede apoyar el argumento de que existe una limitación en la cantidad de QDs de PbS disponibles para la deposición, lo que da como resultado que algunas hojuelas de rGO permanezcan sin decorar, o áreas muy grandes en la superficie de las hojuelas de rGO no cubiertas por QDs de PbS, como se observó en las muestras de PbS:rGO 5% wt y PbS:rGO 7% wt. Las figuras 3.7a)-f) ilustran aún más esta tendencia, con una disminución gradual en el número de QD de PbS observados en la superficie del rGO, a medida que avanzaba el proceso de deposición, esta tendencia se observó en ambos tipos de imágenes, imágenes de TEM convencional y HAADF-STEM (Figura 3.8 c) y d)). Las imágenes de TEM de mayor aumento para las muestras de PbS:rGO 7% wt y PbS:rGO 10%wt (Figura 3.7c) y f)) muestran QDs de PbS aislados en la superficie del rGO. Las micrografías referidas a la muestra de PbS:rGO 10% wt (Figura 3.7d)-f)), en particular, exhiben la mayor superficie sin QDs de PbS, lo que indica que, a este porcentaje de peso específico, la disponibilidad de QDs de PbS fue particularmente limitada para cubrir la superficie del rGO. Este comportamiento se asocia a la gran área superficial del rGO [83].

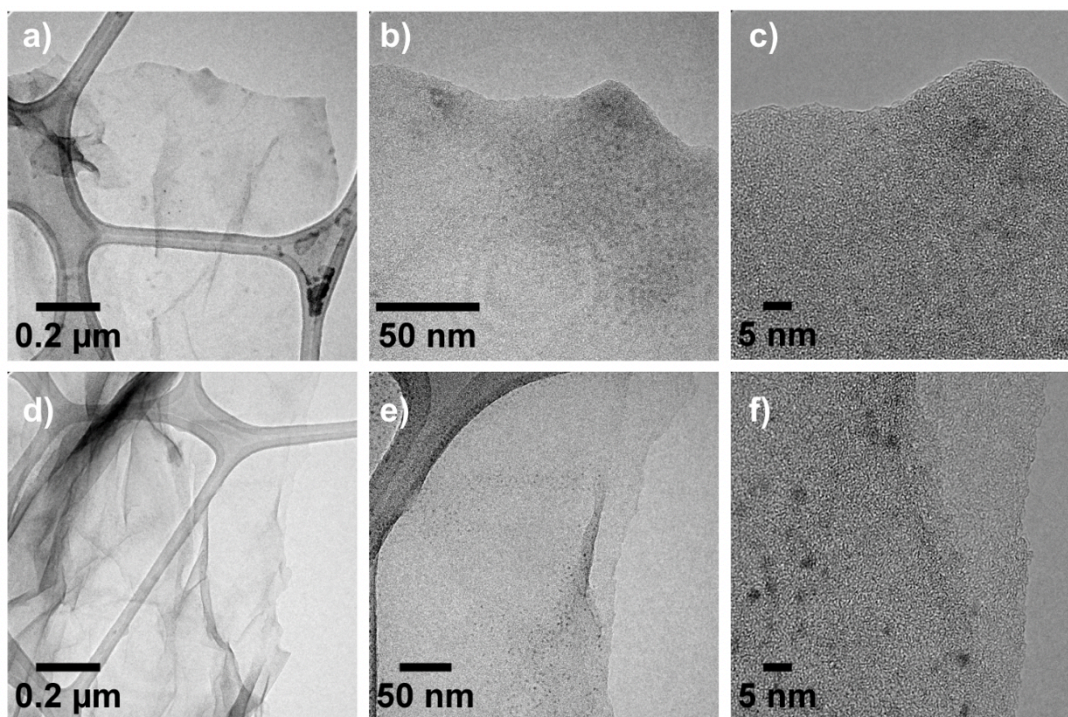


Figura 3.7. Micrografías TEM y HRTEM de materiales híbridos en rejillas de lacey carbon. a)-c) PbS:rGO 7% wt y d)-f) PbS:rGO 10%wt.

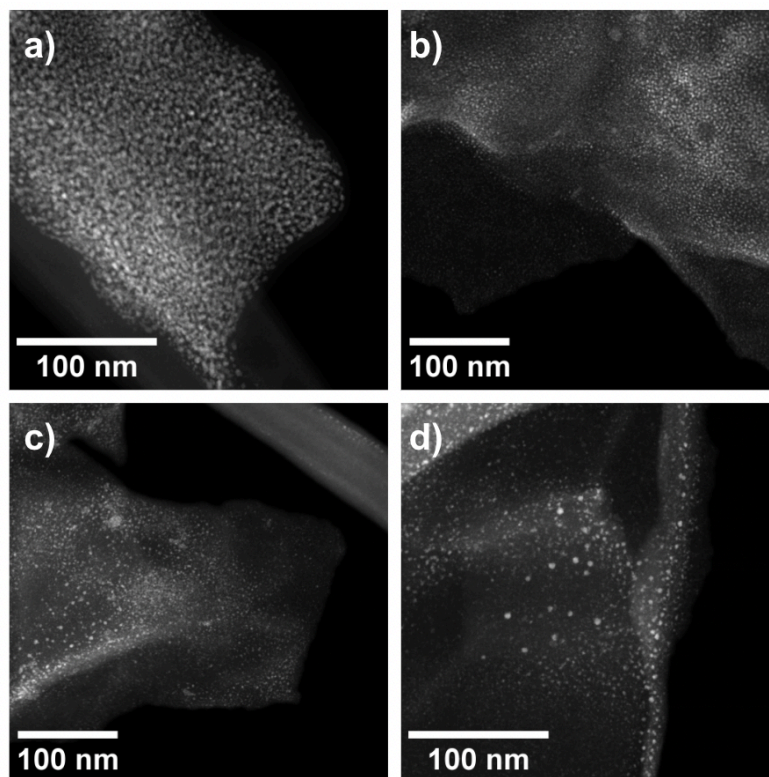


Figura 3.8 Micrografías STEM-HAADF de materiales híbridos en rejillas de lacey carbon para: a) PbS:rGO 1% wt b) PbS:rGO 5% wt, c) PbS:rGO 7% wt y d) PbS:rGO 10%wt.

Después de que se fabricaron las películas delgadas de los materiales híbridos, se caracterizaron mediante SEM. Las micrografías de las películas delgadas de 15 capas con intercambio de ligandos (Figura 3.9) proporcionan información crítica sobre la morfología de la superficie y la estructura de las películas delgadas del material híbrido nanoestructurado. En particular, estas micrografías revelan que las películas delgadas exhiben una superficie no uniforme, con variaciones significativas en las características de la superficie y la distribución del rGO.

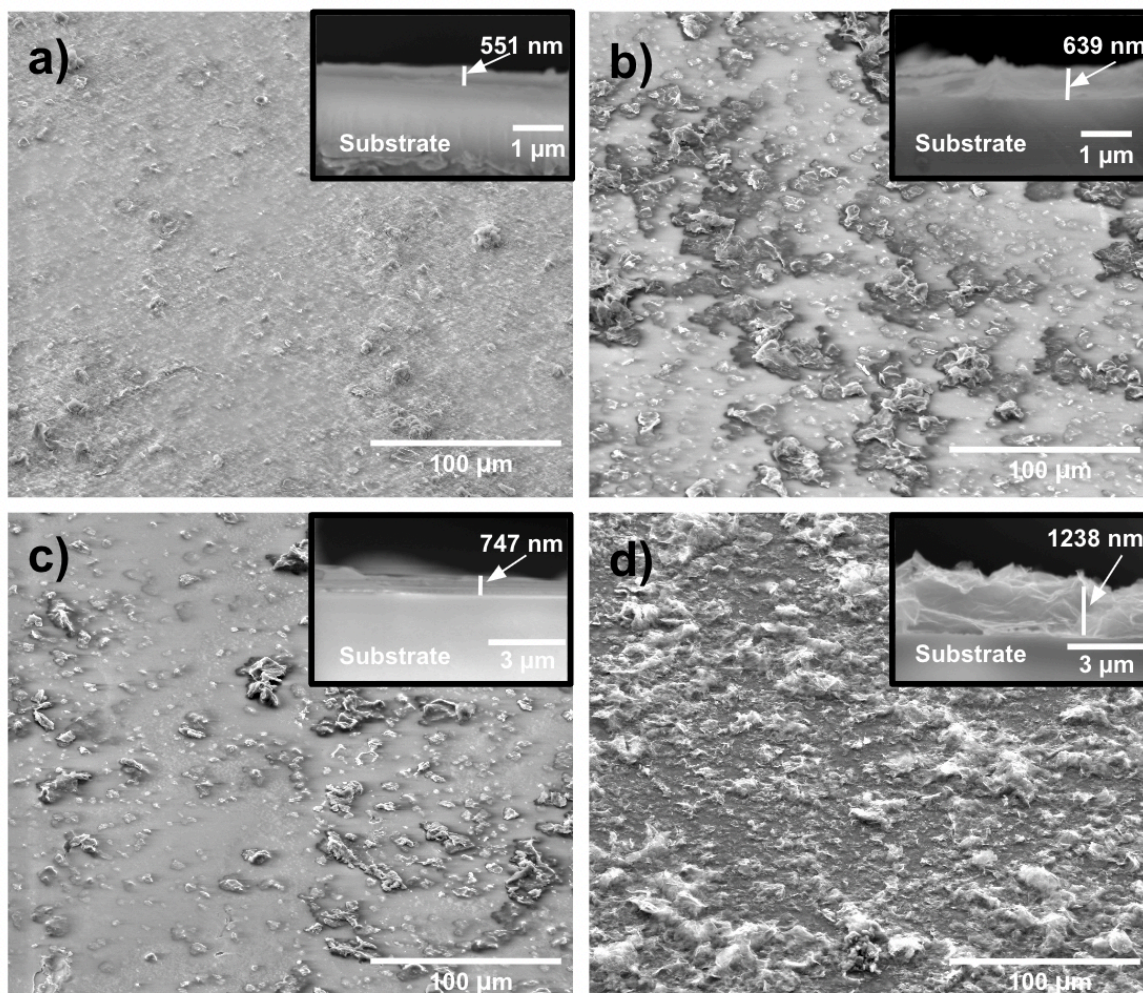


Figura 3.9. Micrografías SEM de la superficie de la película delgada de materiales híbridos para las muestras: a) PbS:rGO 1% wt, b) PbS:rGO 5% wt, c) PbS:rGO 7% wt y d) PbS:rGO 10% wt . Recuadros muestran la sección transversal correspondiente para las películas delgadas.

Entre las micrografías, la Figura 3.9a), correspondiente a la muestra de PbS:rGO 1% wt, parece tener la superficie más uniforme, donde la distribución de rGO parece relativamente bien dispersa a través de la superficie de la película delgada; esto podría estar relacionado con la baja concentración de grandes hojuelas de rGO dentro de la solución de material híbrido, lo que permite una mejor dispersión e interacción de los QD de PbS, esto logra que la solución de material híbrido se deposite de manera más uniforme sobre el sustrato de vidrio. Sin embargo, a medida que se incrementó la concentración de rGO, la textura superficial se volvió notablemente más rugosa, como se evidenció en las muestras de PbS:rGO 5% wt

y PbS:rGO 7% wt, como se puede ver en las Figuras 3.9b) y 3.9c). Estas observaciones indican que la adición de rGO influye progresivamente en la calidad de la superficie, haciendo que se vuelva más texturizada y enriquecida con rGO, incluso con aglomerados de hojuelas de rGO, particularmente dentro de las capas intermedias de la película. La Figura 3.9d), correspondiente a la muestra de rGO al 10% en peso, muestra una característica distintiva, ya que se observan grandes aglomerados de rGO relativamente no uniformes en toda la superficie en un patrón aleatorio. Es probable que estos aglomerados sean el resultado de agregaciones localizadas de hojuelas de rGO que se formaron durante el proceso de deposición, lo que conduce a regiones con concentraciones más altas de rGO y baja presencia de QD de PbS, como se observó previamente en los resultados de TEM. El análisis SEM transversal complementó las observaciones de superficie, revelando información adicional sobre la deposición y el tamaño de los aglomerados rGO dentro de las películas delgadas. Como se puede observar en los recuadros dentro de cada imagen de la Figura 3.9a)-d) se aprecia una base en la parte inferior que es relativamente uniforme, probablemente compuesta por escamas individuales de rGO decoradas con QDs de PbS. Por otro lado, el tamaño medio de los aglomerados de rGO cambia a medida que aumenta la concentración del rGO. Por ejemplo, la película delgada PbS:rGO 1%wt (Figura 3.9a) recuadro) muestra grupos de rGO con un tamaño promedio de aproximadamente 2 μm , lo que indica que el menor contenido de rGO da como resultados aglomerados más pequeños y dispersos. A medida que aumenta el contenido de rGO, el tamaño de estos grupos crece significativamente. Para el recuadro de película delgada PbS:rGO 10%wt (Figura 3.9d)), los aglomerados de rGO crecen hasta un tamaño promedio de aproximadamente 20 μm , lo que demuestra una correlación directa entre el contenido de rGO y el tamaño de los aglomerados. El espesor de la muestra se midió tomando la película base depositada y el porcentaje correspondiente del tamaño promedio de los aglomerados rGO observados en cada muestra, dando como resultado los valores mostrados en la Tabla 3.2.

3.2.3 Caracterización química

Se llevaron a cabo estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) con una muestra secada al aire de las soluciones de materiales híbridos, el escaneo de sondeo para todas las muestras analizadas se puede observar en la Figura 3.10 .

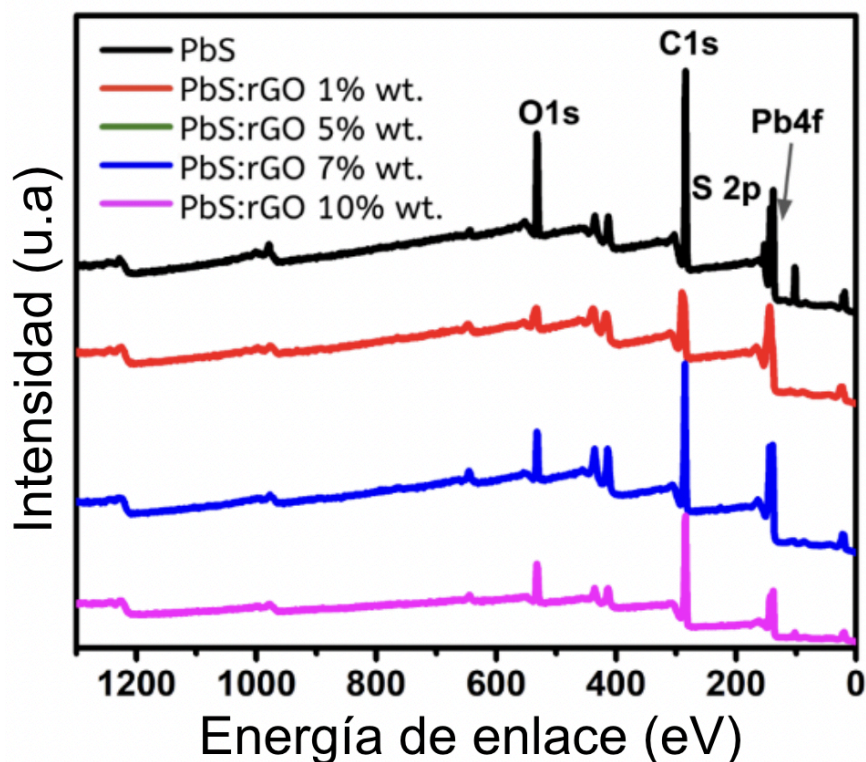


Figura 3.10. Espectros XPS “survey” de las muestras de QDs de PbS y de las diferentes muestras híbridas PbS:rGO.

El análisis de picos C1s de alta resolución del rGO térmicamente reducido a 700 °C y el rGO:PbS QD NHM, como se ilustra en la Figura 3.11, arrojó cuatro picos discernibles. Específicamente, el pico a 284.6 eV se atribuye a los enlaces C-C [84], mientras que la presencia de un pico a 285.7 eV es indicativa de grupos C-OH (hidroxilo) [85]. De manera similar, el pico observado a 286.7 eV se asigna a los enlaces C-O (epoxi), y el pico a 288.1 eV corresponde a los enlaces C = O (carbonilo) [86]. La identificación de estos grupos funcionales se alinea con las expectativas de una muestra de rGO térmicamente reducida. En la Figura 3.11a) es evidente una mayor intensidad del pico del enlace C-C en comparación con los

otros picos. Esta observación se asocia con el estado inmediato posterior a la reducción de la muestra.

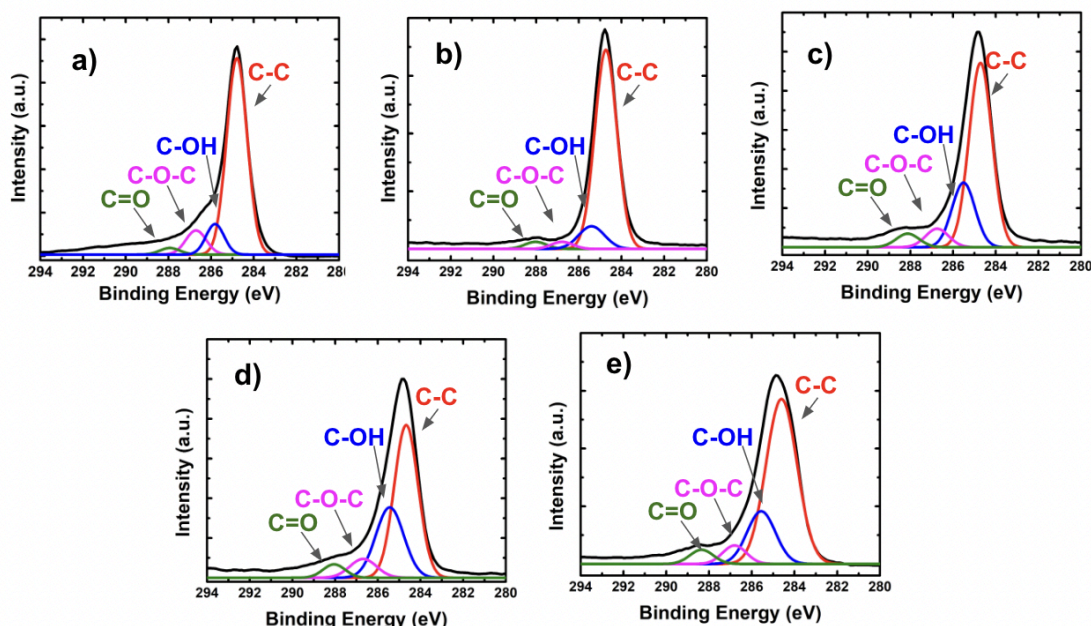


Figura 3.11. Espectros XPS C1s para las muestras: a) rGO; y el material híbrido PbS:rGO con el correspondiente porcentaje en peso de rGO: b) 1%, c) 5%, d) 7% y e) 10%.

En instancias posteriores, con la introducción de rGO en QDs de PbS dispersos en hexano (Figura 3.11b-e)), se observó una reducción en la intensidad pico de C-C en relación con los otros tres grupos funcionales. Esta atenuación se atribuye, en primer lugar, a las posibles interacciones entre el oxígeno presente en el medio ambiente que permiten la formación de grupos funcionales de oxígeno y, en segundo lugar, a la interacción con la superficie de los QD de PbS y/o las moléculas del ligando de superficie. Además, la observación de un pico de enlace C-C aumentado en el contexto de la muestra PbS:rGO 1% wt. (Figura 3.11b) justifica un análisis más profundo. Este comportamiento se refiere a la amplia cobertura de hojuelas de rGO por QDs de PbS dentro de esta muestra. Este entrelazamiento de QDs PbS - rGO es atribuido a las interacciones de Van der Waals [87] que sirven como una protección, restringiendo efectivamente la propensión a las interacciones del C-C expuesto con grupos de oxígeno del

ambiente; asimismo, la introducción de moléculas de ligando con grupos funcionales que contienen nitrógeno promueve la sustitución de grupos funcionales con oxígeno que podría estar presente en la superficie del rGO, realizando algún tipo de reducción química, como se informó anteriormente [61,69]. Esta conexión dinámica es demostrativa de la naturaleza intrínseca de las transformaciones químicas que ocurren dentro de los sistemas de materiales híbridos. En particular, el aumento en la intensidad máxima del enlace C-C en la muestra de PbS:rGO 1% wt muestra las consecuencias de la distribución espacial específica de los QD de PbS en la superficie del rGO, lo que respalda la importancia de esta investigación.

Curiosamente, el grupo epoxi (C-O-C) exhibe una disminución en la muestra del 1% en comparación con la muestra rGO. Esta disminución se puede atribuir a la influencia sustancial de los QD de PbS unidos a la superficie del rGO, lo que a su vez reduce la concentración relativa de grupos epoxi presentes en la muestra de rGO. Como se observa en la Figura 3.11c)-e), es evidente que se puede observar una intensidad relativamente constante del pico relacionado con el grupo epoxi. Este resultado preciso, se puede vincular al grado máximo de oxidación. Esto a partir de la introducción de rGO, que como se mencionó anteriormente, permitió a la muestra una mayor exposición de las hojuelas de rGO al oxígeno del ambiente y por consecuencia una oxidación más factible hasta llegar a la saturación completa de moléculas de oxígeno en la muestra de análisis.

Como era de esperar, se observó un pico similar de C-OH en la muestra de PbS:rGO 1%wt y en la muestra de rGO puro (Fig. 3.11a) y b)). Hay un claro incremento en el contenido de C-OH dentro de las muestras híbridas con mayor contenido de rGO (como se muestra en la Figura 3.11b)-e)), esto puede estar directamente relacionado con el aumento del contenido de rGO dentro de cada muestra. Se puede ver que a medida que introducimos concentraciones más altas de rGO en las muestras, la señal resultante para C-OH se vuelve notablemente más pronunciada. Este fenómeno puede respaldar el hecho de la oxidación ambiental afectando la superficie de la muestra, introduciendo oxígeno nuevamente después del proceso de reducción térmica. Esta fácil reactividad a la

condición ambiental se atribuye a los cambios en el índice de electrofilicidad del rGO, esto fue observado por Valencia Gómez et al. [88], quienes determinaron la influencia de la cobertura de óxidos (grupos hidroxilo y epoxi) en la potencia electrofílica, correlacionando un grafeno más oxidado con un menor índice de electrofilicidad. En otras palabras, un óxido de grafeno muy reducido hace reaccionar fácilmente al oxígeno presente en el ambiente. Se percibe un aumento sustancial en el pico de C-OH en la muestra de PbS:rGO 5% wt (Figura 3.11c), reflejando el comportamiento observado en la muestra de PbS:rGO 7% wt (Figura 3.11d). Sin embargo, la muestra de PbS:rGO 10% wt (Figura 3.11e) presenta una atenuación del pico de C-OH en comparación con la muestra de PbS:rGO 7% wt. Esta observación sugiere que el contenido de C-OH puede variar dentro de las diferentes regiones de la muestra general, proporcionando diferentes respuestas en cada región de la muestra correspondiente.

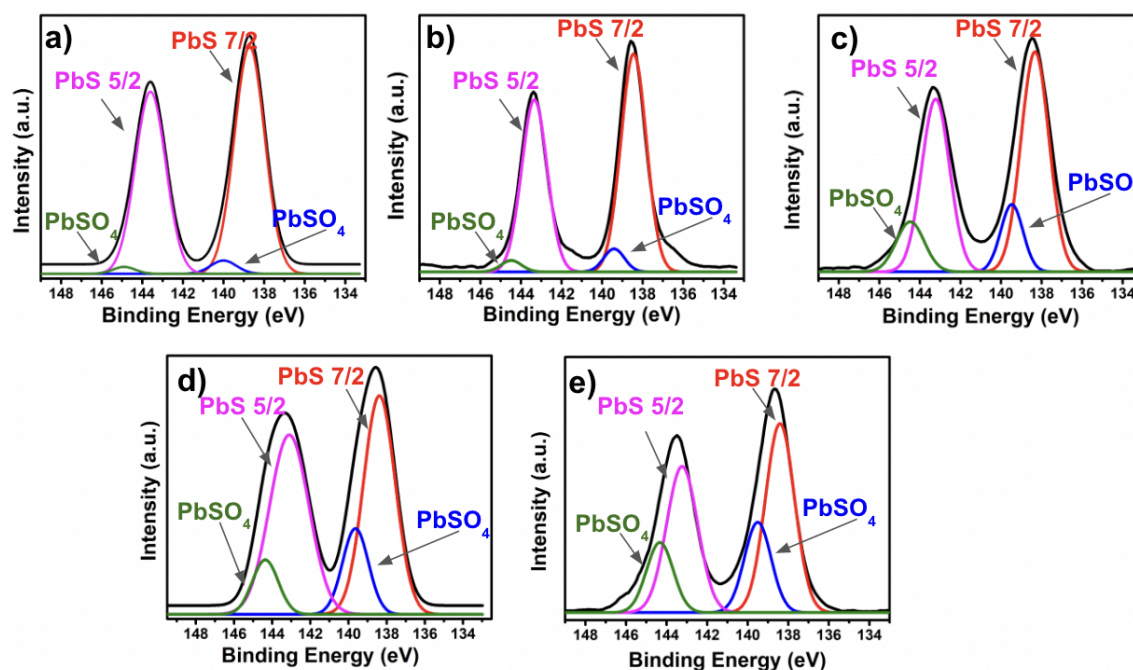


Figura 3.12. Espectros XPS, deconvolución de pico Pb 4f para las muestras de materiales híbridos PbS:rGO con el porcentaje de peso rGO correspondiente: a) PbS, b) 1%, c) 5%, d) 7% y e) 10%.

Para el caso de los espectros XPS de alta resolución del pico Pb 4f, se pueden deconvolucionar cuatro señales diferentes. En el caso de PbS puro (Figura 3.12a), la primera señal aparece aproximadamente en 138.7 eV, se atribuye a Pb 4f_{7/2}, lo que indica la presencia de sulfuro de plomo [44]. Además, la señal observada en torno a los 139.9 eV sugiere la coexistencia de PbSO₄ o PbO dentro del material. Esta presencia de múltiples especies de Pb se refleja aún más en los picos a 143.1 eV y 144.4 eV, correspondientes al Pb 4f_{5/2} y PbSO₄ o PbO, respectivamente [44]. Se puede observar un incremento en la señal de PbSO₄ a medida que aumenta el porcentaje de peso de rGO. En la muestra del 1% (Figura 3.12b) hay un aumento de la señal de PbSO₄ u PbO en relación con los picos de Pb 4f_{5/2} y Pb 4f_{7/2}, pasando de una relación Pb 4f_{7/2}:PbSO₄ de 5.07 a 4.32 para las figuras 3.12 a)-b). Esto es consistente con la evidencia visible de las imágenes TEM y STEM (Figuras 6-8) donde una hojuela más cubierta se atribuye a una mejor interacción entre los QDs de PbS y rGO. Este hecho también apoya las últimas observaciones realizadas anteriormente, y respaldado además por los resultados de XPS se reafirma la hipótesis en la cual este proceso de oxidación surge de las condiciones ambientales y el alto índice electrofílico en las escamas de rGO después del proceso de reducción térmica. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de rGO en las muestras subsiguientes (Figuras 3.12c-e)), la oxidación de los QDs de PbS se vuelve más pronunciada para mayores concentraciones de rGO. Esto permite ver una reducción en la relación Pb 4f_{7/2}:PbSO₄ para las muestras con 5%, 7% y 10% en peso de rGO (figura 3.12 c-e)), siendo estas 3.63, 1.36 y 1.22, respectivamente. Este análisis cuantitativo contrasta con las observaciones realizadas por Lara-Canche et al. [70], quienes reportaron una disminución en la oxidación de los QDs de PbS a medida que los QDs interactuaban con el rGO, durante la formación del material híbrido. Esta discrepancia puede ser dilucidada por dos factores significativos. En primer lugar, el sistema actual incorpora QDs de PbS que emplean oleilamina, que cumple una doble función en la reacción de síntesis, tanto como catalizador como agente protector. Como indican A. Safo et al. [45], las NPs cubiertas de oleilamina tienden a oxidarse más fácilmente. Esta oxidación conduce a una falta de cobertura de los

QDs y, por lo tanto, puede ocurrir una reacción entre los QDs y los grupos que contienen oxígeno, tanto del ambiente como presentes en el rGO. En segundo lugar, nuestro enfoque de híbridos fabricados en solución, que en contraste con la metodología capa por capa reportada por Lara-Canche et al. [69], podría haber hecho que los QD de PbS fueran más susceptibles a la oxidación por el oxígeno atmosférico, lo que también apoya la discusión de la Fig. 3.12 en la que hay una clara tendencia del PbSO_4 a aumentar conforme aumenta el contenido de rGO, una vez más una confirmación de las observaciones de A. Safo et al. En la muestra de PbS:rGO 10% wt (Figura 3.12e), se evidencia el mayor contenido de sulfato de plomo. A pesar de que todavía existe una señal relativamente alta correspondiente a PbS en esta muestra en relación con PbSO_4 y PbO, la presencia sustancial de estos compuestos introduce una multitud de estados trampa [90]. Estos estados trampa pueden afectar significativamente los procesos de recombinación, lo que puede afectar las propiedades electrónicas y el rendimiento del material.

3.2.4 Caracterización eléctrica

Después de la deposición de los electrodos de pintura de Ag en las películas delgadas del material híbrido nanoestructurado, se aplicó una polarización de 5 V a cada película delgada para medir la corriente fotogenerada. La configuración experimental consistió en encender y apagar cíclicamente la fuente de luz con intervalos de 20 segundos para cada muestra. Durante el ciclo ON, se utilizó una lámpara halógena de 50 watts como fuente de luz para iluminar las muestras.

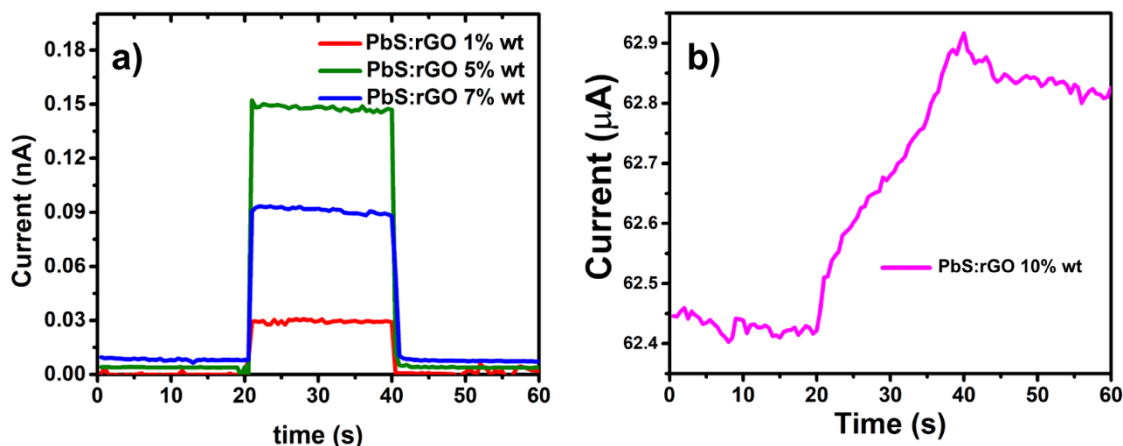


Figura 3.13. Medidas de fotorrespuesta de las películas delgadas de materiales híbridos nanoestructurados. a) PbS:rGO 1% wt, PbS:rGO 5% wt y PbS:rGO 7% wt; y c) PbS:rGO 10% wt. Las mediciones de fotocorriente arrojaron resultados interesantes, como se muestra en la Figura 3.13. Para la muestra de PbS:rGO 1% wt (Figura 3.13a), la fotocorriente exhibió un comportamiento escalonado, con un valor de aproximadamente 0.03 nA durante el ciclo de encendido. Pasando a las muestras de PbS:rGO 5% wt y PbS:rGO 7% wt, la fotocorriente aumentó a aproximadamente 0.15 nA y 0.09 nA, respectivamente. En particular, la muestra de PbS:rGO 5% wt demostró un aumento significativo de cinco veces en la fotocorriente en comparación con la muestra de PbS:rGO 1% wt, lo que indica una mejora notable en la absorción de luz y la generación de fotocorriente a medida que se incrementó el contenido de rGO, esto se puede atribuir a un valor óptimo para la relación PbS:rGO, que a pesar del grado de reoxidación del rGO permite una transferencia óptima de portadores de carga fotogenerados de los PbS QDs al rGO; y también un mejor transporte de estos portadores de carga a lo largo del material híbrido, evitando procesos de recombinación debido a la alta resistividad, estados trampa y atrapamiento de portadores de carga [91]. La Figura 3.13b) muestra la fotorrespuesta para la muestra de PbS:rGO 10% wt, donde las mediciones de fotocorriente entraron en el rango de los microamperios, con un valor de aproximadamente 0.4 μ A durante el ciclo ON. A diferencia de las muestras anteriores, la muestra PbS:rGO 10% wt demostró una respuesta lineal durante el ciclo ON. Este comportamiento se puede atribuir a un efecto

fototermoeléctrico, como lo demuestra Yling et. al. [92] en un dispositivo de heterounión de grafeno-MoS₂. En este caso, el material semiconductor (PbS QDs), al exponerse a la luz, los fotones generan excitones (pares electrón-hueco), estos portadores de carga se pueden separar en las interfaces entre PbS QDs y rGO debido a las diferencias en los niveles de HOMO-LUMO y los niveles de la banda de energía. Esta separación conduce a una acumulación de cargas opuestas en la interfaz PbS QDs-rGO, creando un campo eléctrico que provoca un efecto de flexión de banda [93], facilitando la migración de cargas. Adicionalmente, la fotorrespuesta lineal observada se puede atribuir al fenómeno de percolación, que se intensifica con un mayor contenido de rGO. A medida que aumenta la concentración de rGO, se forman más vías conductoras dentro del material, lo que facilita el movimiento de los portadores de carga generados por la luz incidente, debido a un aumento en la conductividad. Sin embargo, este aumento en las redes de percolación también se correlaciona con un aumento en la relación de recombinación de excitones, que puede deberse al aumento de estados trampa inherentes a las hojuelas de rGO. La presencia de estados trampa en el rGO puede dificultar la separación y el transporte eficientes de los portadores de carga, lo que conduce a un aumento de las tasas de recombinación. En consecuencia, una mayor relación de recombinación contrarresta la conductividad mejorada resultante de las redes de percolación. Esta interacción entre la mejora de la conductividad y el aumento de la recombinación explica la naturaleza lineal de la fotorrespuesta observada en el material híbrido PbS:rGO.

Este comportamiento lineal, atribuido al efecto fototermoeléctrico resultante del fenómeno de percolación, se manifiesta como un cambio notable en la fotorepuesta a un valor de 0.4 μA . A pesar de este cambio significativo en comparación con las otras muestras, el comportamiento lineal inherente al semimetal rGO hace que esta muestra en particular no sea adecuada para un análisis posterior. La naturaleza semimetálica del rGO introduce complejidades y efectos que no conducen a los resultados analíticos deseados. Estas complejidades pueden incluir respuestas no lineales, mayores tasas de recombinación y alteración de la dinámica del transporte de cargas, todo lo cual

puede deteriorar los fenómenos subyacentes que se están investigando. Como tal, si bien el cambio observado en la fotorrespuesta puede ser sustancial, los efectos de confusión asociados con el comportamiento del rGO justifican la precaución al interpretar y utilizar esta muestra para un análisis adicional.

Por otra parte, las mediciones del efecto Hall presentadas en la Tabla 3.2 revelan una profunda influencia derivada de las variaciones en el porcentaje en peso de rGO (% wt.) dentro de las muestras. Esta influencia se vuelve particularmente notable cuando consideramos la transición de la muestra de PbS:rGO 1% wt a la muestra de PbS:rGO 5% wt, en la que la concentración de portadores de carga experimenta un aumento notable de dos órdenes de magnitud, también una reducción de la resistividad de un orden de magnitud. Sin embargo, la transformación más asombrosa se muestra en la progresión de la muestra del 1% al 10% en peso de PbS:rGO, revelando un gran cambio de cuatro órdenes de magnitud en la concentración de portadores de carga. Este gran cambio se puede atribuir a la introducción de rGO, que aumenta significativamente el área superficial, la conductividad y la concentración de portadores de carga [94]. Esta superficie aumentada actúa como superficie receptiva, especialmente después del proceso de reducción térmica, lo que facilita una mejor unión y disposición de los QDs de PbS en todas las direcciones, como se puede ver en las micrografías SEM de la Figura 3.9 que muestran grandes hojuelas de rGO cubiertas con QDs de PbS que se extienden fuera de la base de la capa. En consecuencia, esta configuración amplifica el potencial de los fotones para interactuar con los QD semiconductores, generando una mayor cantidad de portadores de carga fotogenerados. Las excepcionales propiedades de conductividad inherentes del rGO refuerzan aún más este argumento. En comparación con la muestra de PbS:rGO 7% wt, la muestra de PbS:rGO 10% wt muestra una menor resistividad, experimentando una disminución de tres órdenes de magnitud. Este fenómeno puede atribuirse a la presencia relativamente alta de rGO, lo que promueve la percolación de los portadores de carga, como se explicó anteriormente; lo que contrarresta la alta resistividad intrínseca exhibida por los QDs de PbS, a menudo atribuible a la prevalencia de estados trampa en su superficie. Además, la muestra

del 10% mostró la mayor movilidad de portadores de carga entre las muestras estudiadas con $27 \text{ cm}^2/\text{V}$. Este valor es notable y muestra el impacto del contenido de rGO en la muestra y contrasta con los valores para las muestras con 1%, 5% y 7% de rGO en peso. Una alta movilidad es muy importante cuando se trata de evitar la recombinación, pero también la relación rGO/PbS QDs juega un papel importante, como se muestra en las gráficas de fotorrespuesta. Estas mediciones del efecto Hall proporcionaron una gran evidencia del impacto transformador que las diferentes concentraciones de rGO implican en las propiedades de este tipo de materiales híbridos. Además, las mediciones de resistividad proporcionaron información esencial sobre la conductividad eléctrica de las películas delgadas de este tipo de material híbrido. La muestra de PbS:rGO 10% wt exhibió la resistividad más baja entre las cuatro muestras, con un valor aproximadamente cuatro órdenes de magnitud menor que el de la muestra de PbS:rGO 1% wt. Esta reducción considerable de la resistividad se puede atribuir a la mayor movilidad de portadores de carga y a la mayor concentración de portadores de carga en la película delgada de la muestra de rGO al 10%, como lo indican las mediciones del efecto Hall, y también a la alta contribución de rGO al material híbrido; mientras que la contribución de los QDs de PbS en el transporte de los portadores de carga disminuye. Por otro lado, las muestras de 5% y 7% en peso de rGO demostraron valores de resistividad comparables, lo que sugiere que el contenido de rGO dentro de este rango de concentraciones no afecta significativamente la conductividad general de las películas delgadas; una vez más, esto está relacionado con la idea del proceso de reoxidación que experimenta el rGO al llegar a un grado estable de oxidación después del 5% de contenido en peso de rGO. A pesar de nuestra discusión previa sobre el importante proceso de reoxidación que ocurre dentro de la muestra de PbS:rGO 10% wt, atribuido principalmente a su alta tensión superficial y su intrínseca interacción con el oxígeno presente en el medio ambiente, es importante tener en cuenta que esto conducirá inevitablemente a un impacto en los valores de movilidad y resistividad. Sin embargo, vale la pena destacar que la influencia del rGO en estas propiedades es aún más pronunciada. La presencia de rGO en la muestra del 10%

no solo amplifica el efecto de reoxidación, sino que también contribuye significativamente al aumento de la concentración de portadores de carga, la movilidad de los portadores de carga y la conductividad. Por lo tanto, los efectos combinados del proceso de reoxidación y la inclusión de rGO crean un entorno único y altamente favorable para el transporte de portadores de carga dentro del material, lo que en última instancia mejora sus propiedades eléctricas.

Tabla 3.2. Mediciones de efecto Hall.

Muestra % rGO	Espesor (nm)	Movilidad (cm ² /V)	Concentración del portador de carga (cm ⁻³)	Resistividad d (Ω-cm)
PbS: rGO 1%				
wt	551	7.93	7.19E+12	1.10E+05
PbS: rGO 5%				
wt	639	2.26	1.27E+14	2.18E+04
PbS: rGO 7%				
wt	747	7.80	2.94E+13	2.72E+04
PbS: rGO 10%				
wt	1238	27	-1.21E+16	1.91E+01

3.3 Fabricación y caracterización de celdas solares basadas en los materiales híbridos.

Basado en los resultados expuestos en la sección anterior, se determinó trabajar con la muestra PbS: rGO 5% wt para fabricar las capas absorbentes de luz en las celdas solares propuestas. Esta decisión se fundamenta en el hecho de que esta muestra presentó la fotorespuesta más alta y la mayor concentración de portadores de carga. Para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos con la capa

absorbente de luz basada en los materiales híbridos sintetizados en este proyecto, se ha propuesto una configuración que encuentra respaldo en la bibliografía especializada. En este enfoque, se planea depositar una película de sulfuro de cadmio (CdS) sobre un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Esta capa de CdS cumplirá la función de capa transportadora de huecos (HTL por sus siglas en inglés), proporcionando un camino eficiente para el transporte de cargas positivas, de acuerdo con el diagrama de bandas mostrado en la Figura 3.14 b).

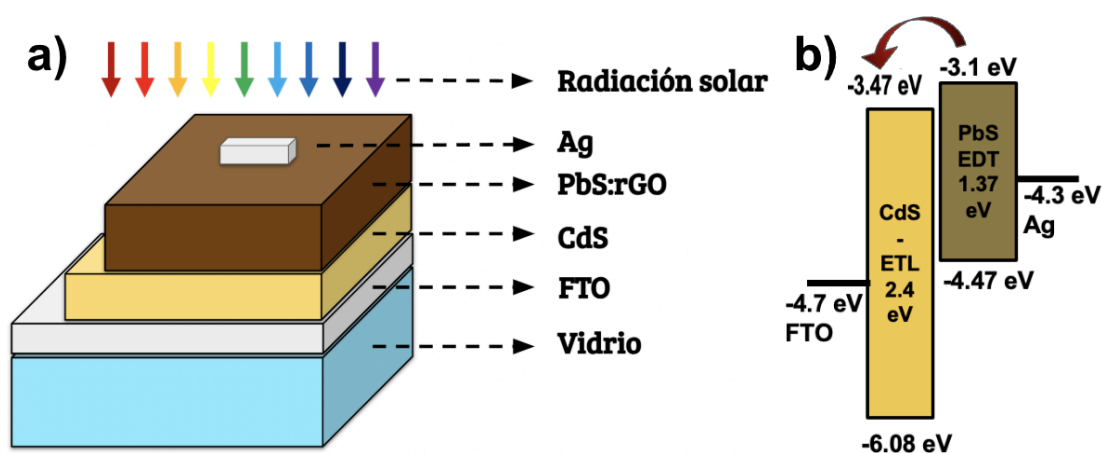


Figura 3.14. a) Diagrama para fabricación de la celda solar, b) diagrama de bandas de los componentes de la celda solar.

Posteriormente, sobre esta capa HTL, se llevará a cabo el depósito de las capas de QDs de PbS y/o de los materiales híbridos nanoestructurados sintetizados en este proyecto, las cuales actúan como material absorbente de luz en el dispositivo. Es importante destacar que, durante este proceso, se realizará un intercambio del agente protector utilizado, sustituyendo el inicial por etanoditiol (EDT), según se detalla en la metodología descrita en el capítulo anterior.

Este cambio en el agente protector a EDT puede tener un impacto significativo en las propiedades finales del dispositivo, ya que la elección del agente protector puede afectar la calidad y la estabilidad de las capas depositadas. El EDT es conocido por su capacidad para formar complejos estables con iones metálicos, lo que podría influir en la morfología y las propiedades eléctricas del material depositado. Al realizar el intercambio de agente protector, se provoca un cambio

de polaridad en los QDs de PbS. Este cambio afecta directamente las propiedades y el comportamiento del material, además de imponer un desafío significativo para la correcta deposición del material. La polaridad alterada puede influir en la forma en que los QDs interactúan con los solventes y las superficies, lo que a su vez puede afectar su estabilidad y su capacidad para adherirse uniformemente a sustratos o superficies de interés, como en este caso al CdS.

Por otro lado, las grandes y no uniformes hojuelas de rGO presentan su propia complicación. Su tamaño y distribución irregular dificultan su disolución o dispersión eficiente en solventes, tanto polares como no polares. Este problema puede limitar significativamente su aplicación en diversas áreas, incluyendo la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Ante estos desafíos, se hizo necesario llevar a cabo un análisis exhaustivo de la deposición de la capa absorbente de luz de los materiales híbridos utilizando diferentes técnicas. Cada técnica se evaluó en términos de su eficacia para lograr una distribución uniforme de los materiales sobre la capa de CdS, así como su capacidad para controlar el espesor de la película depositada.

3.3.1 Deposición de películas delgadas de QDs de PbS y PbS:rGO mediante la técnica de doctor blade

- Deposición de películas delgadas de QDs de PbS

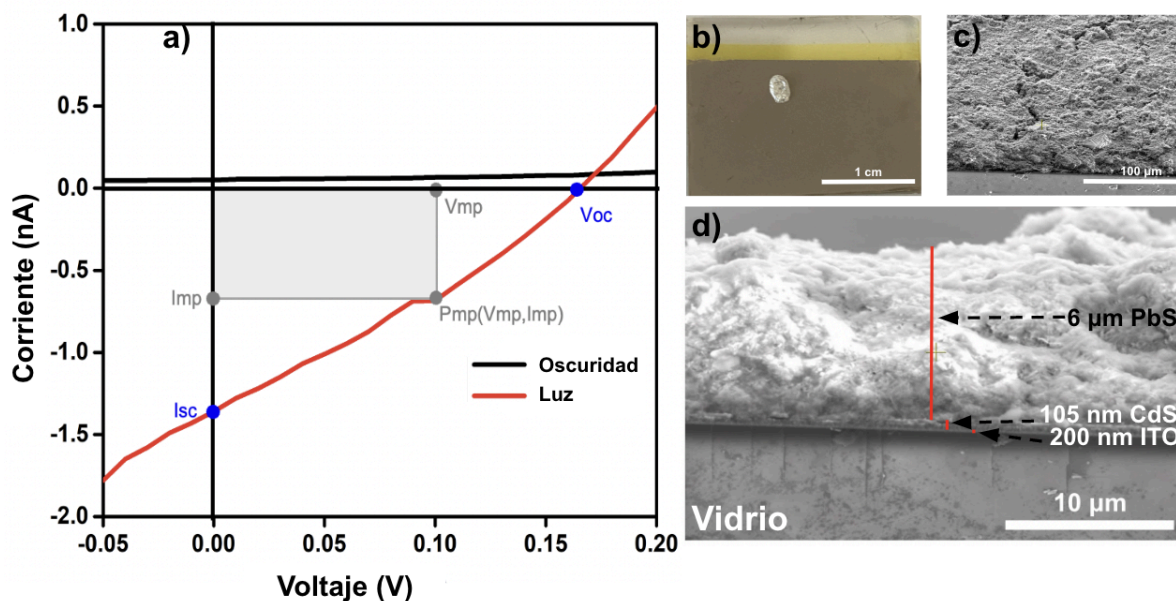


Figura 3.15. Dispositivo fabricado con PbS QDs como capa absorbente de luz. a) Curvas I-V en oscuridad y luz. b) Imagen del dispositivo fotovoltaico fabricado. c) Micrografía de la superficie del dispositivo por SEM y d) micrografía de su corte transversal.

En la primera etapa de deposición, se lleva a cabo manualmente la aplicación de la capa absorbente de luz mediante el método de doctor Blade, generando así un dispositivo con una capa absorbente que a simple vista parece ser uniforme (Fig. 3.15b). Sin embargo, se observa que este proceso genera una capa de 6 mm de espesor que exhibe poca uniformidad en su distribución (Fig. 3.15c)). Esta falta de uniformidad en la capa depositada tiene consecuencias notables en las propiedades eléctricas del dispositivo resultante.

Tabla 3.3. Resultados de los parámetros de la celda solar con la película delgada de QDs de PbS depositada por la técnica de doctor blade.

V_{oc} [V]	I_{sc} [A]	P_{mp} [W]	I_{mp} [A]	V_{mp} [V]	Area [m ²]	P_{in} [W/m ²]	FF	P_{out} [W/m ²]	η [%]
0.17	-1.40E-09	6.80E-1 1	-6.80E-10	0.1	1.60E-0 6	2.5	0.3	4.40E-0 5	1.80E-03

En la Figura 3.15a) se presenta la gráfica de Corriente - Voltaje del dispositivo en luz y en oscuridad, de esta gráfica fue posible obtener el V_{oc} , I_{sc} , P_{mp} e I_{mp} . Estos datos se resumen en la Tabla 3.3 que presenta todos los valores medidos y calculados, teniendo entonces un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.17 V, una corriente de corto circuito (I_{sc}) de 1.7E-01 A y un factor de llenado (FF) de 0.3, lo que produce un rendimiento muy bajo en comparación con las expectativas de eficiencia en dispositivos fotovoltaicos, siendo este de 0.0018%. Esta baja eficiencia se atribuye a diversos factores que afectan adversamente al rendimiento del dispositivo. En primer lugar, la falta de uniformidad en la capa absorbente de luz genera una mala superficie del dispositivo. Esta irregularidad contribuye a la formación de estados trampa, promoviendo así la percolación y permitiendo la recombinación de excitones, que a su vez disminuye la eficiencia global de conversión de energía. Además, el espesor de la capa depositada, que alcanza las 6 mm, supera el límite teórico de la longitud máxima de difusión de excitones para celdas solares exitónicas [95-96]. Este exceso de espesor puede conducir a una mayor probabilidad de recombinación de portadores de carga, afectando negativamente el rendimiento del dispositivo. En conjunto, estos desafíos experimentados en la primera etapa de deposición subrayan la importancia de abordar la uniformidad y el espesor de la capa absorbente de luz para mejorar las propiedades fotovoltaicas del dispositivo.

Una vez teniendo una referencia del rendimiento obtenido mediante este método con una capa de absorción de PbS se procedió a realizar la misma experimentación, pero ahora con una capa activa compuesta por el material híbrido nanoestructurado descrito en el capítulo 3.2.

- **Deposición de películas delgadas del Material Híbrido Nanoestructurado PbS QDs:rGO**

Una vez más, la deposición del material híbrido se hará utilizando el método de doctor blade. Por lo presentado en el capítulo uno se espera una eficiencia mayor utilizando el MHN comparado con solo los QDs de PbS, que han revelado tener una eficiencia del 0.0018%, esta información se presenta en la sección inmediata anterior. En la Figura 3.16 a) se muestran las gráficas I-V en luz y oscuridad. Se puede observar que la curva corta en el eje X en $5\text{E}-3\text{ V}$, lo que nos indica el V_{oc} ; por parte del eje Y en $-1\text{E}-09\text{ A}$, siendo este el I_{sc} . Los dos valores antes mencionados son directamente proporcionales a la eficiencia del dispositivo y han sido más bajos que en el dispositivo con la capa absorbente de PbS, por lo que es de esperarse una eficiencia también más baja. En la Figura 3.16 b) se muestra el dispositivo fabricado que, así como en el último dispositivo, tiene una apariencia uniforme a simple vista, pero analizando las micrografías de SEM (Figura 3.16c)-d)) se observa una superficie mucho más rugosa, que a su vez tiene grietas y un espesor mucho mayor de 11 nm. Como era de esperarse, la adición de hojuelas de rGO en la solución ha introducido mayor desorden en el sistema lo que provoca una capa aún menos uniforme. En la Tabla 3.4 se muestran todos los valores calculados, mostrando una eficiencia muy baja de $3.81\text{E}-4\%$.

La baja eficiencia que se ha obtenido se alinea con las observaciones previas relacionadas sobre la irregularidad de la superficie y el espesor no óptimo de la película, que han sido temas recurrentes a lo largo del estudio. La mayor irregularidad en la superficie, que ya se discutió anteriormente, ha contribuido a la generación de estados trampa, permitiendo por un proceso de percolación la recombinación de excitones y afectando negativamente la eficiencia general del dispositivo. Además, el espesor no óptimo de la película depositada mediante el

método de doctor blade ha superado los límites teóricos de la longitud máxima de difusión de excitones en diferentes materiales semiconductores nanoestructurados, introduciendo desafíos adicionales en la eficiencia de recolección de portadores de carga.

Adicionalmente, se observa una disminución esperada en el FF, que alcanza un valor de 0.296 que, a pesar de ser muy similar al anterior, es muy bajo, lo que podría sugerir una vez más la necesidad de mejorar la calidad superficial de las películas depositadas. Estos resultados sugieren que la metodología de doctor blade presenta limitaciones en la obtención de una distribución uniforme y controlada de los QDs, así como del material híbrido, lo que afecta la capacidad del dispositivo para recolectar y transportar eficientemente las cargas fotogeneradas.

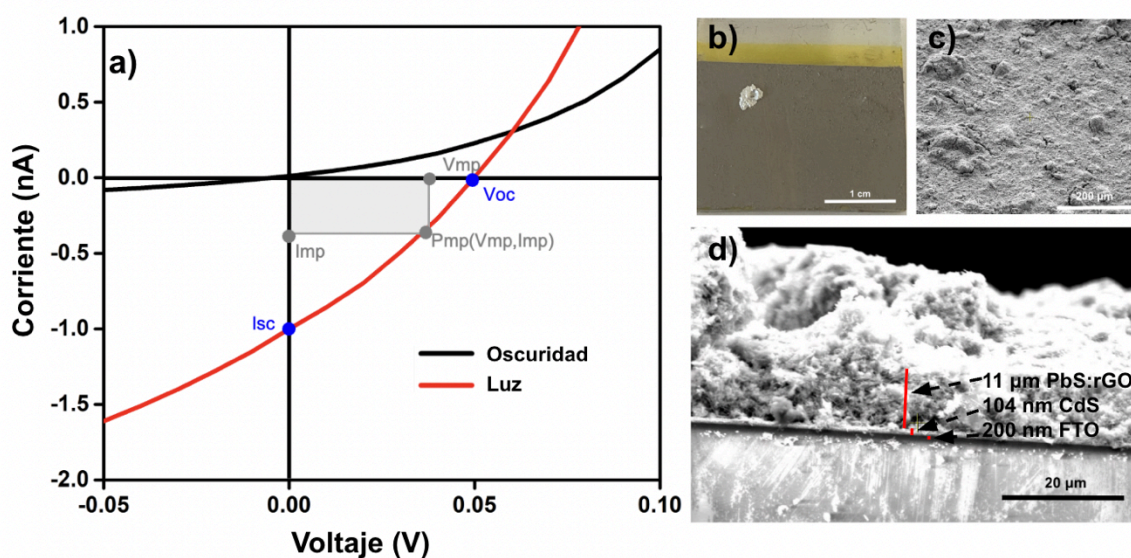


Figura 3.16. MHN depositado por doctor Blade: a) Curvas I-V en luz y oscuridad, b) dispositivo fotovoltaico, c) micrografía de la superficie por SEM, d) corte transversal del dispositivo.

Tabla 3.4. Resultados de los parámetros de la celda solar del MHN depositado por la técnica de doctor blade.

V_{oc} [V]	I_{sc} [A]	P_{mp} [W]	I_{mp} [A]	V_{mp} [V]	Area [m ²]	P_{in} [W/m ²]	FF	P_{out} [W/m ²]	η [%]
0.05	-1E-09	1.48E-11	-4.92E-1 0	3.00E-2	1.55E- 6	2.5	0.296	9.53E-6	3.81E-4

Si bien el método de doctor blade ha mostrado limitaciones en términos de uniformidad y control de espesor, la exploración de otras técnicas, como la deposición capa por capa previamente discutida, ha demostrado ser más prometedora en términos de mejorar la eficiencia global del dispositivo. Estos resultados proporcionan una base valiosa para la continua búsqueda de métodos de deposición que optimicen la calidad y rendimiento de los materiales híbridos nanoestructurados en aplicaciones fotovoltaicas. Se explorarán más métodos de depósito que permitan mejorar la calidad superficial de la película. Los resultados del método de deposición de capa por capa se presentan a continuación.

3.3.2 Deposición mediante la técnica capa por capa

- **Deposición de películas delgadas de QDs de PbS**

Ahora se presentan los resultados obtenidos a través del método de deposición de capa por capa descrito en el capítulo 2.4. En la figura 3.17a) se muestran las curvas I-V en luz y oscuridad para el dispositivo fabricado solamente con la capa activa de PbS QDs. Esta muestra un V_{oc} de 0.65 V y una I_{sc} de -5.53E-08 A. Atribuyendo el signo de este valor a una generación y transporte exitoso de portadores de carga fotogenerados. En la segunda instancia, la aplicación de la técnica de deposición capa por capa ha resultado en una película notablemente

más delgada, como se observa a simple vista en la Figura 3.17b) y en la micrografía de SEM de la figura 3.17c) donde se observa una mejora muy notable con respecto al método de deposición de doctor blade. En la figura 3.17d) se muestra el corte transversal del dispositivo, midiendo ahora un espesor de la capa activa de aproximadamente 440 nm. Aunque este valor sigue excediendo la longitud máxima de difusión del excitón, es claramente mucho más cercana a esta. Este enfoque de deposición capa por capa ha logrado mejorar significativamente la uniformidad de la superficie en comparación con la técnica inicial de doctor blade.

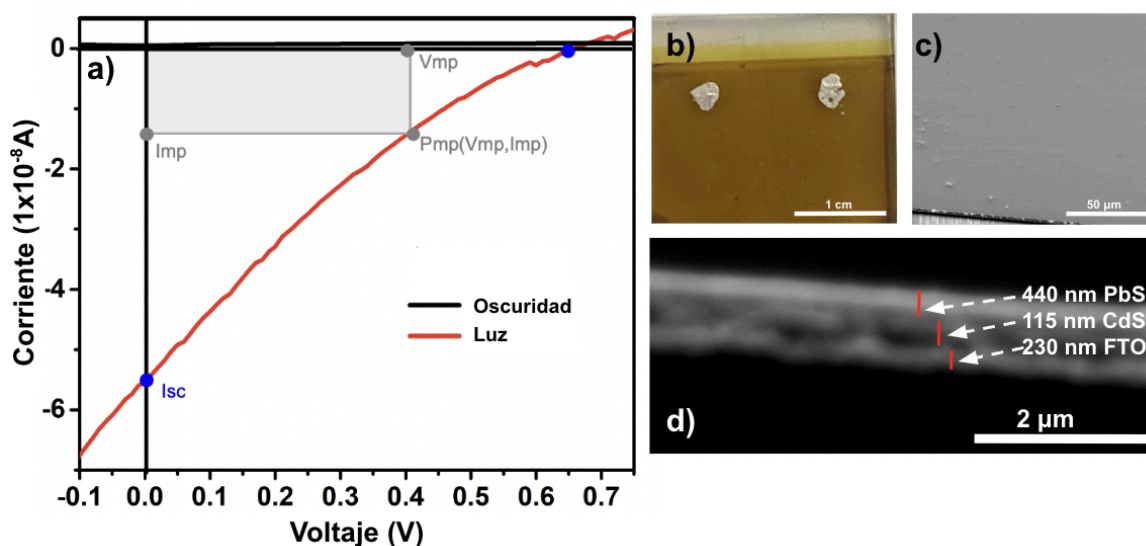


Figura 3.17. Celda solar del MHN depositado por doctor blade: a) Curvas I-V en luz y oscuridad, b) dispositivo fotovoltaico, c) micrografía de la superficie por SEM, d) corte transversal del dispositivo.

Obsérvese la Tabla 3.5, donde a pesar de la mejora en la uniformidad, se observa un FF de 0.19, lo que indica que aún persisten desafíos que permitirían mejorar el factor de llenado o fill factor en el dispositivo. Un factor de llenado más alto generará una eficiencia más alta al ser directamente proporcional a ella, además es índice de una mejor transferencia y transporte de portadores de carga, en otras palabras, un FF más alto nos indica de forma indirecta una menor recombinación

de los excitones fotogenerados en el dispositivo. No obstante, se destaca que el V_{oc} ha experimentado un aumento considerable. Este incremento puede atribuirse a la mejora en la calidad superficial y al menor espesor de la muestra, lo que sugiere una disminución de las pérdidas en la generación y recolección de portadores de carga. Por otro lado, la I_{sc} también ha experimentado un aumento significativo, alcanzando un valor de $-5.53E-8$ A. Este incremento en la corriente de corto circuito contribuye directamente a una eficiencia mejorada del dispositivo, que ahora alcanza el valor de 0.18%.

Tabla 3.5. Resultados de los parámetros de la celda solar de QDs de PbS depositado por el método de capa por capa.

V_{oc} [V]	I_{sc} [A]	P_{mp} [W]	I_{mp} [A]	V_{mp} [V]	Area [m ²]	P_{in} [W/m ²]	FF	P_{out} [W/m ²]	η [%]
	-5.53E-08		-2.64E-08					4.43E-08	
0.65	8	6.87E-09	8	0.26	1.55E-06	2.5	0.2	3	0.18

A pesar de que persisten desafíos en el FF, los resultados sugieren que la metodología de deposición capa por capa es más adecuada y controlable dentro de las condiciones y equipos disponibles en el laboratorio. La tendencia al alza en las características eléctricas es alentadora y respalda la decisión de continuar optimizando este método en la siguiente etapa del estudio. Se espera que ajustes adicionales puedan abordar los desafíos restantes y mejorar aún más la eficiencia global del dispositivo fotovoltaico. En contraste con el método de doctor blade, la aplicación del método de deposición capa por capa ha demostrado ser altamente efectiva, resultando en una mejora sustancial en la eficiencia del dispositivo fotovoltaico, que ahora alcanza un destacado 0.18%. Este aumento en el rendimiento subraya la importancia crítica de la selección del método de deposición en la fabricación de materiales híbridos nanoestructurados para aplicaciones fotovoltaicas.

- **Deposición de películas delgadas de Material Híbrido PbS QDs:rGO**

En la Figura 3.18a) se observa un V_{oc} y un factor de llenado de $7.5E^{-2}V$ y 0.24, respectivamente, adicionalmente se calcula una eficiencia de 0.97% como se observa en la Tabla 3.6, un componente clave del éxito observado es el incremento en la corriente de corto circuito, que ha alcanzado un valor de $2.09 \mu A$. Esto implica un aumento de 2 órdenes de magnitud en la corriente de corto circuito medida, que a su vez se justifica con la información obtenida en la sección anterior donde se pudo medir la propiedad de transporte de portadores de carga en la película del MHN.

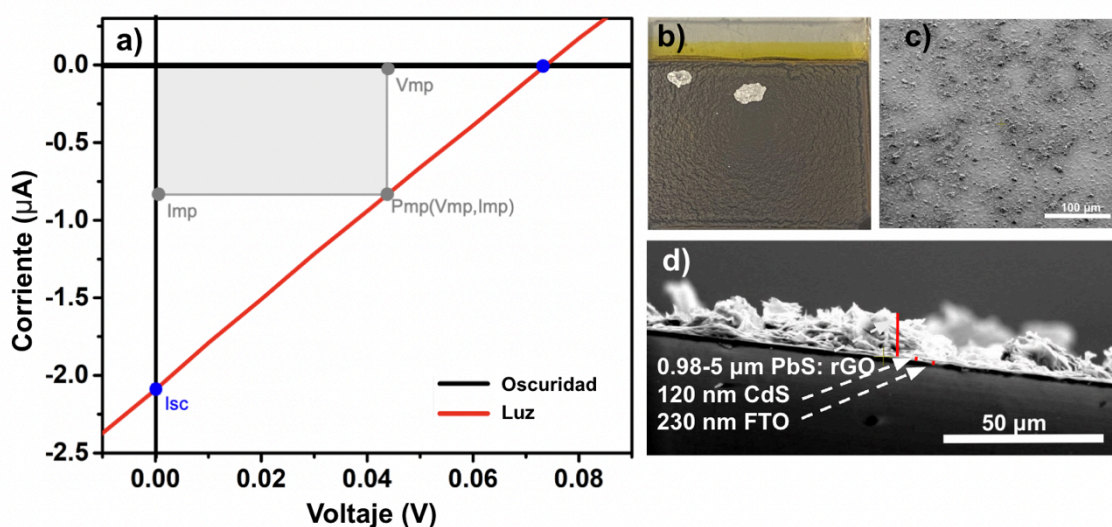


Figura 3.18. Celda solar con MHN depositado con el método de capa por capa: a) Curvas I-V en luz y oscuridad, b) Dispositivo fotovoltaico, c) Micrografía SEM de la Superficie, d) Corte transversal del dispositivo.

No obstante, es importante destacar que existe un potencial para continuar mejorando el valor del factor de llenado, ya que, como se menciona, este parámetro tiene un impacto directo en la eficiencia del dispositivo. En la Figura 3.18b) se observa el dispositivo solar con una superficie rugosa a simple vista. El hecho de los aglomerados que se pueden observar se atribuye una vez más a la

presencia de rGO y a su baja o nula solubilidad en solventes. En las micrografías de SEM de las figuras 3.18b)-c) se puede observar una superficie con aglomerados que se distribuyen no uniformemente a través de la celda; y por su parte el corte transversal muestra un espesor que varía de 0.98 a 5 μm . No cabe duda de que controlar la formación de aglomerados de hojuelas de rGO en la capa activa puede llevar a la optimización de la eficiencia del dispositivo. Esto podría ofrecer oportunidades para mejorar aún más la uniformidad y control en la distribución de las hojuelas del MHN, contribuyendo a un factor de llenado más elevado, una mayor I_{sc} y V_{oc} y, por ende, a una mayor eficiencia. La mejora sustancial en la eficiencia de las películas del material híbrido, observada en ambos métodos de deposición, representa un avance significativo en la optimización de dispositivos fotovoltaicos. Este incremento de varios órdenes de magnitud se atribuye a las superiores propiedades de transporte de carga del rGO, así como a la adecuada transferencia de portadores de carga entre los QDs de PbS y el rGO como se demostró en la sección 3.2, dónde se obtuvo la máxima fotorespuesta (Fig.3.13) de la muestra PbS:rGO 5% wt; muestra que también demostró tener la mayor cantidad de concentración de portadores de carga (Tabla 3.2). La eficacia del rGO como material conductor ha desempeñado un papel fundamental en esta mejora, permitiendo un transporte rápido y eficiente de los electrones generados durante la absorción de luz en el material híbrido nanoestructurado. La conductividad mejorada del material híbrido contribuye a reducir las pérdidas y mejorar la movilidad de los portadores de carga en el dispositivo, así como quedó demostrado además en la tabla 3.2 con los resultados de resistividad obtenidos mediante la técnica de Efecto Hall y la optimización de la técnica de deposición, que mediante las micrografías de SEM se logró determinar el espesor más adecuado para las películas en el sistema fotovoltaico (Fig. 3-18). Además, la adecuada transferencia de portadores de carga entre los PbS QDs y el rGO es esencial para el rendimiento exitoso del dispositivo fotovoltaico. Este proceso se ve favorecido por el correcto alineamiento de bandas, que facilita la separación eficiente de los excitones generados en el material híbrido nanoestructurado. La alineación adecuada de bandas permite una transferencia

más efectiva de portadores de carga, evitando la recombinación no deseada y mejorando la eficiencia global del dispositivo.

Tabla 3.6. Resultados de los parámetros de la celda solar del MHN depositado por el método de capa por capa.

V_{oc} [V]	I_{sc} [A]	P_{mp} [W]	I_{mp} [A]	V_{mp} [V]	Area [m ²]	P_{in} [W/m ²]	FF	P_{out} [W/m ²]	η [%]
0.075	-2.09E-06	3.77E-08	-9.42E-07	0.04	1.55E-06	2.5	0.24	0.0243	0.97

Una vez determinado el método de deposición más adecuado, se dio paso a una fase de práctica intensiva con el objetivo de optimizar la eficiencia del dispositivo minimizando las pérdidas causadas por defectos en la superficie de la película. Reconociendo la importancia de tener una base para realizar comparaciones significativas, se optó por utilizar una fuente estándar de luz a través de un simulador solar. El uso de esta fuente estándar de luz proporcionó condiciones de prueba consistentes y reproducibles, lo que permitió evaluar con mayor precisión el impacto de los diferentes enfoques y ajustes en la optimización del dispositivo. Además, al tener una referencia común, fue posible comparar de manera efectiva los resultados obtenidos con diferentes técnicas y configuraciones. En la siguiente sección del estudio se detallan los diversos enfoques y ajustes implementados para optimizar el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos. El uso del simulador solar junto con los diferentes enfoques de optimización permitió realizar una evaluación exhaustiva de las mejoras en la eficiencia del dispositivo. Además, este enfoque proporcionó una comprensión más profunda de los factores que afectan el rendimiento del dispositivo, lo que a su vez guió el desarrollo de estrategias efectivas para minimizar las pérdidas y mejorar la calidad de la película depositada.

3.3.3 Estandarización de los resultados

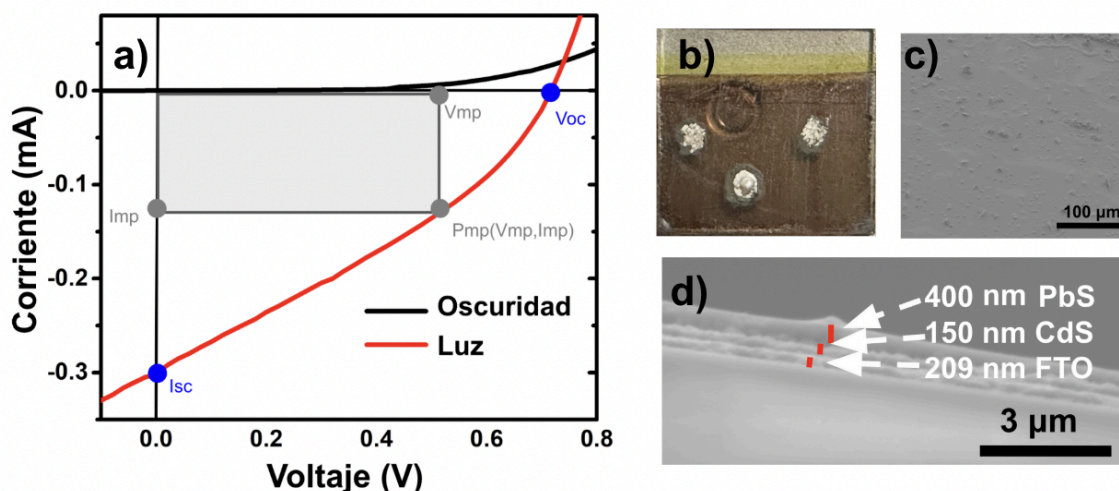


Figura 3.19. Para el dispositivo PbS- 925 a) Curvas I-V en luz y oscuridad para las muestras; b) dispositivo con los electrodos de plata; c) SEM superficiales y d) corte transversal

A partir de esta sección, se procede a presentar y discutir los resultados obtenidos de las curvas I-V mediante el uso del simulador solar Newport 67005 y un Keithley 6487. Esta metodología garantiza la reproducibilidad de los resultados al ofrecer una estandarización en la excitación, utilizando una simulación similar a la radiación solar con un filtro de 1.5 G.

Para las primeras pruebas de control, se fabricaron dispositivos solares que se obtuvieron por el método descrito por Lara Canche et. al. [69]. Estos QDs presentan una absorbancia en el cercano infrarrojo en 925 nm, los cuales fueron etiquetados como PbS-925, y aquellos con una absorbancia de 740 nm que fueron sintetizados mediante el método descrito en el capítulo 2, etiquetados como PbS-740 para propósitos prácticos. A continuación, se presentan las gráficas de I-V correspondientes a los dispositivos fabricados con los QDs PbS-925 y PbS-740. Estas gráficas proporcionan una representación visual de la relación entre la corriente eléctrica y el voltaje aplicado a los dispositivos, lo que permite analizar su comportamiento y desempeño bajo condiciones específicas de excitación.

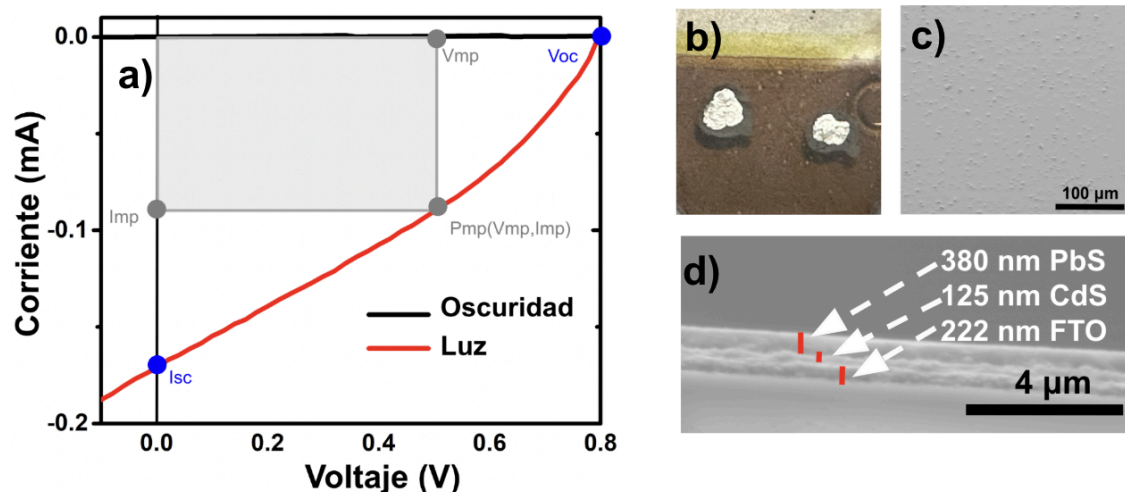


Figura 3.20. Para el dispositivo PbS- 740 a) Curvas I-V en luz y oscuridad para las muestras; b) dispositivo con los electrodos de plata; c) SEM superficiales y d) corte transversal

Como se explicó en el capítulo 1, la fundamentación teórica implica que para el dispositivo con una capa activa con partículas de PbS-740, inicialmente se esperaría una mayor eficiencia debido al hecho de tener una absorbancia en el espectro del visible, que como se comentó, coincide con el pico más alto de irradiancia solar. Lo que en otras palabras se describe como la región con la mayor cantidad de $W/m^2/nm$. Sin embargo, los resultados presentados en la Figura 3.19a) y 3.20 a) y en la Tabla 3.7 muestran una disminución en la eficiencia del dispositivo al utilizar QDs de menor tamaño, lo que podría parecer contradictorio con la teoría establecida. Para el dispositivo PbS-925 se obtuvo una eficiencia de 1.01%, lo que contrasta con el dispositivo PbS-740 realizado con partículas de menor tamaño, para el cual se obtuvo una eficiencia de 0.73%; esto principalmente debido a la disminución en la I_{sc} , que como se puede observar, se redujo significativamente. Mientras que por el contrario el voltaje de circuito abierto aumenta de 0.71 a 0.8 V. Manteniendo un factor de llenado muy similar en ambos dispositivos. Este aumento en el voltaje de circuito abierto es atribuible a la calidad superficial, como se observa en las figuras 3.19c) y 3.20 c) las superficies, aunque rugosas, muestran una mejor distribución de los aglomerados de PbS QDs, esto se debe principalmente a la mejora de la técnica de deposición, siendo la limpieza

y la filtración de las soluciones, dos parámetros importantes para mejorar la calidad de las películas. Como se puede corroborar en las 3.19d) y 3.20 d) se observan películas que tienen un espesor de 400 y 380 nm para los dispositivos PbS-925 y PbS-740, respectivamente.

Tabla 3.7 Datos de la caracterización de las curvas I-V para los dispositivos solares con capa activa PbS-925 y PbS-740.

	V_{oc} [V]	I_{sc} [A]	Area [cm ²]	FF	P_{in} [W/cm ²]	P_{out} [W/cm ²]	η [%]
PbS-925	0.71	-3.0E-04	0.069	0.32	0.1	-1.0E-03	1.01
PbS-740	0.80	-1.7E-04	0.062	0.33	0.1	-7.3E-04	0.73

Sin embargo, como se explicó anteriormente en el capítulo 3.2, sección de fabricación del híbrido, los análisis de XPS demostraron una mayor susceptibilidad a la oxidación para los QDs y los materiales híbridos con rango de absorción alrededor de 740 nm, lo que corresponde a un tamaño de partícula menor a 3 nm, como las sintetizadas por el método descrito en esta tesis (Fig.3.12); esto en comparación con QDs de PbS con un rango de absorción más hacia el infrarrojo, lo que correspondería a un tamaño de partícula mayor. Esta mayor tendencia a la oxidación promueve la formación de sulfatos, lo que a su vez reduce la eficiencia del dispositivo solar fabricado con capas absorbentes de estas partículas semiconductoras, debido a la formación de defectos superficiales como consecuencia de esta oxidación. En la síntesis de QDs de PbS con pico de absorción en 740 nm fue requerido utilizar oleilamina en la reacción para controlar el tamaño de los QDs. Se ha observado que utilizar este agente protector no solo facilita el control del crecimiento de las partículas durante la síntesis, sino que también promueve la oxidación de las partículas, como se demuestra con los análisis de la figura 3.12; adicionalmente, estas partículas tienden a coalescer con

el tiempo, generando con ello cambios en las propiedades de la química superficial y sus propiedades optoelectrónicas.

Estos procesos de oxidación contribuyen a la formación de una mayor cantidad de sitios trampa en la superficie de los QDs de PbS, lo que resulta en una disminución en la cantidad de excitones fotogenerados, un aumento en su recombinación, lo que se traduce en una disminución en la corriente fotogenerada. Este fenómeno conduce a una reducción general en la eficiencia del dispositivo, como se observa en la Tabla 3.7. Mediante el análisis de la química superficial de los QDs y la formación de sitios trampa, se puede explicar la disminución en la eficiencia del dispositivo al utilizar QDs de PbS de menor tamaño. Estos resultados demuestran que, si bien la oleilamina permite un control exitoso sobre la síntesis de QDs de PbS, también afecta negativamente las propiedades optoelectrónicas del material, lo que subraya la importancia de considerar cuidadosamente los efectos secundarios de los agentes protectores en la síntesis de nanomateriales.

- **Optimización de la celda solar con capa activa basada en el MHN mediante punta ultrasónica**

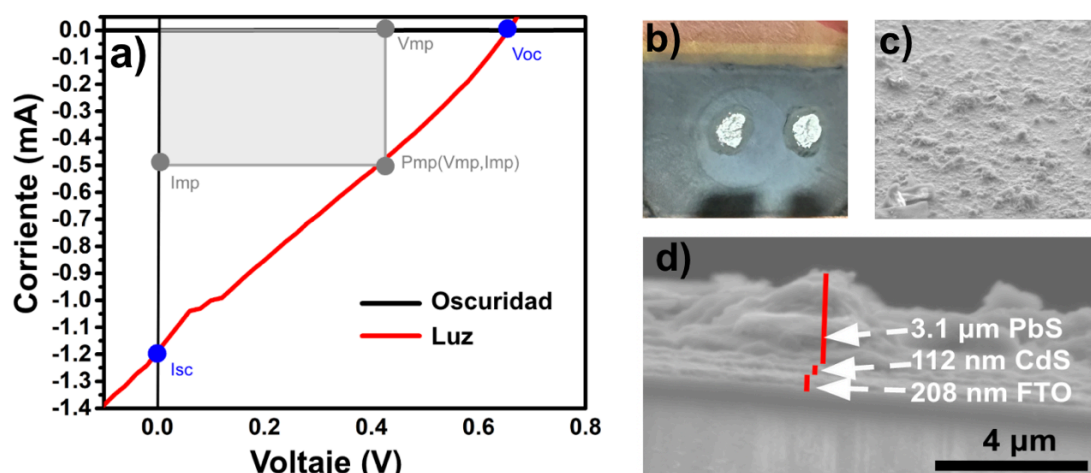


Figura 3.21. Para el dispositivo PbS-925:rGO 5%wt a) Curvas I-V en oscuridad y luz, b) dispositivo con electrodos de plata, c) micrografías de la superficie y d) micrografía SEM en sección transversal.

Para mejorar la calidad de la película del material híbrido nanoestructurado en una celda solar, se pueden implementar estrategias para mejorar el tamaño y la uniformidad de las hojuelas dispersas de rGO. El reducir el tamaño de las hojuelas dispersas en la película activa de la celda solar contribuye a mejorar la uniformidad de la capa. Al trabajar con películas nanoestructuradas es de suma relevancia reducir la cantidad de defectos en la estructura superficial para garantizar una distribución homogénea de los materiales fotoactivos, que conlleva a un aumento en el voltaje de circuito abierto y el factor de llenado, y por ende a una mejora en la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. Al sintetizar QDs más pequeños tienden a distribuirse de manera más uniforme en la superficie de las hojuelas de rGO (Figuras 3.6-3.8), esto mejora la transferencia de portadores de carga y reduce la probabilidad de defectos, o vacíos en la película. Además de aumentar la superficie de interacción entre los materiales fotosensibles y la luz incidente, lo que lleva a una mayor eficiencia en la generación de pares electrón-hueco.

Por otra parte, no solo es de suma importancia el tamaño y la monodispersión de los QDs de PbS, también las hojuelas de rGO juegan un papel en demasía importante al momento de depositar la película, al controlar y disminuir el tamaño de las hojuelas, se espera una mejora en la distribución de las dispersiones del MHN sobre la superficie del sustrato.

Para los siguientes resultados se siguió la metodología descrita en el capítulo 2.4, con el objetivo de controlar el tamaño de la hojuela de rGO mediante el uso de una punta ultrasónica. Ahora se han explorado los efectos de fabricar un dispositivo con el material híbrido fabricado con PbS-925 y PbS-740 y el rGO procesado en la punta ultrasónica. Para este análisis se han producido las muestras PbS-925:rGO 5% wt y PbS-740:rGO 5% wt, siendo estos materiales híbridos fabricados siguiendo la misma metodología para la fabricación del dispositivo descrita en la sección 2.2 y utilizando las nanopartículas descritas en la sección inmediata anterior; la relación en peso por la que se optó fue de 5% en peso, esto derivado de los resultados obtenidos en la sección 3.2 de la presente tesis. A través de la refinación y ajuste de la técnica de deposición, se ha logrado depositar este

material híbrido con éxito, lo que ha resultado en una mejora significativa en la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.

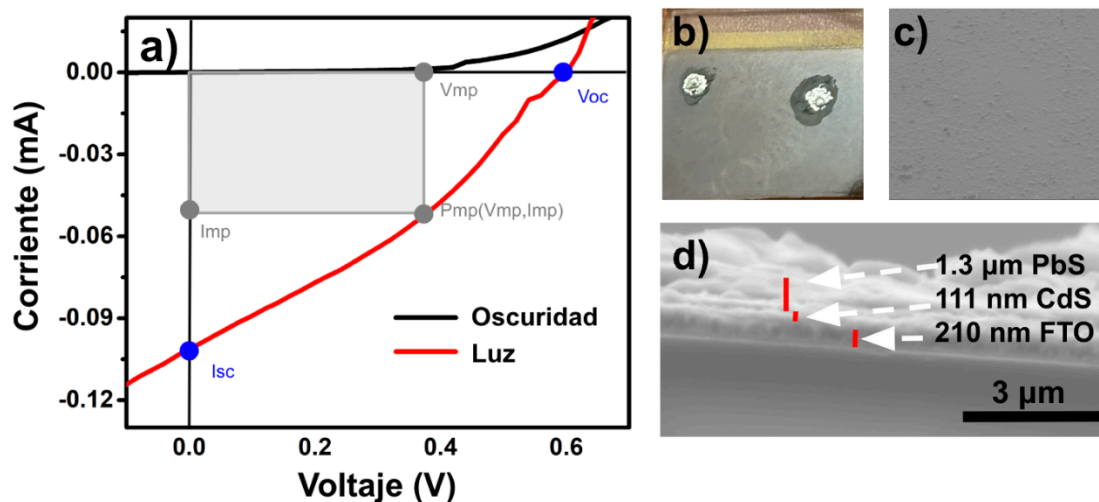


Figura 3.22. Para el dispositivo PbS-740:rGO 5%wt a) Curvas I-V en oscuridad y luz, b) dispositivo con electrodos de plata, c) micrografías de la superficie y d) micrografía SEM en sección transversal.

Los resultados obtenidos revelan un aumento significativo en la eficiencia del dispositivo con capa absorbente (Figura 3.22a)) PbS-925:rGO 5% wt que aumenta del 1.01% de eficiencia a 3.02% al introducir las hojuelas de rGO procesadas con la punta ultrasónica. La Tabla 3.8 detalla los resultados obtenidos de las curvas I-V para ambos dispositivos. Otro cambio significativo durante el proceso de optimización fue observar cómo se produjo una mejora muy significativa en el desempeño del dispositivo representando un avance notable en comparación con las etapas anteriores del estudio, esto al implementar el uso de la punta ultrasónica. Dentro de los cálculos de la eficiencia se puede observar que el parámetro donde hubo un cambio más notorio fue en el de la corriente de corto circuito aumentando a -1.2 mA para la celda PbS-925:rGO 5%wt (Tabla 3.8), lo que favoreció en sobremanera el aumento de la eficiencia. Este comportamiento favorable se atribuye a una mejor absorción de la luz, una recolección más eficiente de los portadores de carga y un transporte de los portadores de carga también más eficiente. Las nanoestructuras y la mejora de la calidad superficial de

la capa activa, como se muestran en las figuras 3.22 c) y 3.23 c) incrementan la superficie activa para la absorción de luz y mejoran la separación de los pares electrón-hueco, reduciendo la recombinación y facilitando el transporte de las cargas generadas hacia los electrodos. Esto último puede ser explicado mediante un correcto alineamiento de bandas que permite la correcta transferencia de portadores de carga de los QDs de PbS al rGO, favorecido así también por la química superficial de los QDs. Esto sin afectar el FF entre el dispositivo sin rGO y con rGO. Así como se explica por Lara-Canche et. al. [70]

La disminución en el tamaño y dispersión del tamaño de las hojuelas de rGO impactó positivamente en el I_{sc} y V_{oc} de ambas muestras, esto debido a que se aumentó el área superficial, se mejoró la uniformidad de la película y se controló el espesor de esta.

Por otra parte, las curvas I-V en luz y oscuridad (Fig. 3.23 a) muestran una I_{sc} para el dispositivo PbS-740:rGO 5% wt que ha alcanzado un valor de aproximadamente 1 mA, como se muestra en la Tabla 3.8, indicando también un aumento sustancial en la corriente generada por la radiación incidente, aunque menor al de la muestra producida con los QDs PbS-925. Este aumento en la corriente contribuye directamente a la eficiencia mejorada del dispositivo y se asocia en gran medida a la disminución del espesor de la película del MHN (Figura 3.22d y 3.23d), mientras que sin el uso de la punta ultrasónica se obtenían espesores de hasta 11 μm , ahora se obtienen de aproximadamente 3.1 μm y 1.3 μm para los dispositivos PbS-925:rGO 5% wt y PbS-740:rGO 5% wt, respectivamente.

Siguiendo con el análisis de los resultados del dispositivo PbS-740:rGO 5% wt, se puede observar que al introducir las hojuelas de rGO se reduce la eficiencia del dispositivo PbS-740 de 0.73% a 0.30%. Esto puede explicarse mediante diferentes conceptos.

Tabla 3.8 Datos de la caracterización de las curvas I-V para los dispositivos solares con la capa absorbente de luz de MHNPbS-925:rGO 5%wt y PbS-740:rGO 5%wt.

	V_{oc} [V]	I_{sc} [A]	Area [cm ²]	FF	P_{in} [W/cm ²]	P_{out} [W/cm ²]	η [%]
PbS-925:rG O 5%wt	0.66	-1.2E-03	0.0697	0.320	0.1	-3.0E-03	3.02
PbS-740:rG O 5%wt	0.607	-1.01E-04	0.0661	0.321	0.1	-2.99E-04	0.3

La química superficial de los materiales nanoestructurados es un factor crucial que afecta directamente el comportamiento y la eficiencia de los dispositivos solares basados en ellos. Como se explicó en el capítulo 3.2, los espectros de XPS mostrados en la Figura 3.11 revelan una alta presencia de carbono atribuidos a grupos funcionales no deseados en el MNH. Estos grupos funcionales, que se atribuyen a la oxidación ambiental del material, crean sitios trampa que dificultan la transferencia de portadores de carga. La presencia de estos sitios trampa incrementa la recombinación de pares electrón-hueco, reduciendo la eficiencia de conversión del dispositivo solar.

Además, la Figura 3.12 proporciona evidencia de la oxidación de los QDs de PbS, que, a través de reacciones secundarias, promueve la formación de sulfatos en la superficie de los QDs. Esta oxidación adicional no solo introduce defectos en su superficie, sino que también puede afectar negativamente la movilidad de los portadores de carga, exacerbando los problemas de recombinación. Continuando con el análisis de la muestra, el V_{oc} del dispositivo alcanza 0.66 V, sin embargo, se observa una disminución en comparación con la celda PbS-740 (Tabla 3.7), lo que se atribuye, una vez más, a la incorporación de defectos creados en la superficie de la película de la capa activa (Fig. 3.22 b,c y 3.23 b,c), provenientes del rGO, como se observa en los análisis de XPS (Figura 3.11); y de los estados trampa generados por la oxidación de la superficie de los QDs de PbS, también demostrada por los resultados de XPS (Figura 3.12). Estos estados trampa

pueden afectar la separación y transporte eficiente de los excitones y, por ende, disminuir el rendimiento del dispositivo.

A pesar de la disminución en el V_{oc} , se destaca una mejora significativa en la I_{sc} , que alcanza un valor de aproximadamente 1mA. Este aumento, que representa una mejora de un orden de magnitud, es atribuible al correcto alineamiento de bandas que permite la separación efectiva de excitones, junto con un transporte y transferencia adecuados de portadores de carga, debido a la mejora en los mecanismos de transporte introducida por la percolación en entre las hojuelas del rGO. A pesar de los esfuerzos por optimizar la fabricación del material híbrido, como se detalló en la sección 3.2 de este capítulo, los resultados indican que la química superficial sigue siendo un desafío importante, lo que mejoraría en demasía el factor de llenado de los dispositivos y a su vez la eficiencia. Los estudios de Lara Canche et al. [70] destacan una mayor afinidad química del rGO con los QDs de PbS sintetizados sin el uso de oleilamina (PbS-925). Esta afinidad química puede influir en la calidad de la interfase entre los materiales, afectando positivamente la transferencia de portadores de carga y, en última instancia, la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. Se puede aseverar que la oxidación y la química superficial del material híbrido juegan un papel crítico en su rendimiento (Fig.3.11-3.12). Los grupos funcionales resultantes de la oxidación con el medio ambiente pueden actuar como sitios trampa, aumentando la recombinación de los portadores de carga y resultando en una menor eficiencia (Tabla 3.8).

En el dispositivo con el MHN como capa absorbente de luz, se ha logrado una eficiencia destacada del 3.02%. Este logro se atribuye, en parte, a la conservación del factor de llenado, que se mantiene igual que en la celda anterior con base solamente en los QDs de PbS, pero existe una mejora sustancial en el I_{sc} . Este indicador es crucial para maximizar la eficiencia de un dispositivo fotovoltaico, ya que afecta directamente la cantidad de carga que puede ser recogida y utilizada.

Tabla 3.9 Comparación de parámetros de tres celdas similares contra la celda fabricada con el material híbrido.

Dispositivo	Estructura del dispositivo	Voc (V)	Isc (mA/cm ²)	FF	η (%)
PbS QDs + TiO ₂ [95]	FTO/TiO ₂ /PbS/Au	0.64	16.8	0.55	5.1
PbS QDs + ZnO [96]	ITO/ZnO/PbS/Au	0.61	18.1	0.53	5.8
PbS–PbI ₂ híbrido [97]	ITO/PEDOT:PSS/PbS–PbI ₂ /Al	0.51	19.5	0.6	6
PbS QDs + rGO 5% (este trabajo)	FTO/CdS/PbS:rGO(5%)/Ag	0.66	1.72	0.32	3.02

Al comparar los parámetros fotovoltaicos obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura para dispositivos basados en puntos cuánticos de PbS (Tabla 3.9), se observa que, aunque la eficiencia de la celda desarrollada aquí (3.02 %) es inferior a la de los dispositivos de referencia (5–6 %), presenta un mayor voltaje de circuito abierto ($V_{oc} = 0.66$ V), lo cual es notable considerando la simplicidad de la arquitectura utilizada y la incorporación de óxido de grafeno reducido (rGO) como modificador de carga. Este incremento en el Voc sugiere una mejor alineación de niveles de energía y una posible supresión de la recombinación interfacial. No obstante, la baja corriente de cortocircuito y el limitado factor de llenado indican que aún hay margen de mejora en términos de transporte de carga y calidad de la película activa. Estos resultados indican que la combinación de la distribución mejorada de tamaño de hojuelas de rGO mediante la punta ultrasónica y la selección estratégica de la capa híbrida de absorción de luz ha llevado a mejoras notables en la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. [97-99] Sin embargo, es en demasía relevante el análisis de la química superficial de las nanopartículas para garantizar un óptimo comportamiento en la alineación

de bandas con el rGO y asegurar una correcta transferencia de portadores de carga. Como resultado del tratamiento ultrasónico, se observó una mejora significativa en la uniformidad y la calidad de la capa activa de la celda solar. La mejora en la superficie de la capa activa sugiere un impacto positivo en la eficiencia global de la celda solar. La uniformidad mejorada facilita una mayor captura de fotones incidentes y reduce posibles pérdidas debidas a la variabilidad en la estructura de la capa activa y un aumento considerable en el FF y V_{oc} . La implementación de la punta ultrasónica después de la reducción térmica del rGO resultó en una notable mejora en la calidad superficial de la capa activa de la celda solar, ofreciendo perspectivas prometedoras para optimizar la eficiencia de conversión de energía. Este enfoque muestra cómo las técnicas complementarias, como el tratamiento ultrasónico, pueden desempeñar un papel clave en la mejora de la calidad de los materiales híbridos nanoestructurados en celdas solares [100-102].

La optimización de la síntesis y el control de la química superficial son esenciales para mejorar la eficiencia de las celdas solares basadas en estos materiales híbridos nanoestructurados. La comprensión de las interacciones del sistema con el medio ambiente y la mitigación de los efectos adversos de la oxidación son claves para avanzar en el desarrollo de dispositivos solares más eficientes y duraderos basados en materiales híbridos nanoestructurados [103].

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Este trabajo se centró en el estudio de la síntesis de puntos cuánticos (QDs) de PbS y su integración con óxido de grafeno reducido (rGO) para aplicaciones fotovoltaicas. Uno de los hallazgos clave fue que la adición de DFF durante la síntesis incrementa notablemente el rendimiento de obtención de QDs cuando se emplea como reactivo limitante. Bajo estas condiciones, se logró una producción más eficiente. Sin embargo, al aumentar excesivamente la concentración de DFF, se observó una coalescencia de los QDs, lo que derivó en una reducción importante en su solubilidad en solventes polares y no polares. Esta baja solubilidad generó dificultades prácticas durante la etapa de procesamiento, al limitar la formación de dispersiones homogéneas, un requisito esencial para la fabricación de películas activas uniformes.

A partir de estas limitaciones, se evaluó el efecto de la oleilamina (OLA) en la síntesis, encontrándose que desempeña un rol fundamental en el control de la nucleación y el crecimiento. El uso de OLA permitió obtener QDs monodispersos de menor tamaño, incluso en tiempos de reacción mayores a un minuto, lo cual representó una mejora significativa. Los estudios de espectroscopía de absorción confirmaron que el tamaño de los QDs puede ser ajustado mediante la temperatura del proceso, proporcionando una herramienta de suma importancia para modular su absorción óptica y optimizar su acoplamiento con la radiación solar.

Después de la síntesis de QDs con baja dispersión de tamaño y que presentan un band gap muy cercano al ideal para aplicaciones fotovoltaicas se procedió a la fabricación del híbrido. En esta sección, los resultados experimentales también permitieron establecer un protocolo efectivo para la obtención de materiales híbridos PbS:rGO, identificando que una relación en peso de 5 % es óptima para aplicaciones fotovoltaicas. Esta composición ofreció un equilibrio adecuado entre

absorción óptica, transporte de carga y procesabilidad. La caracterización eléctrica mediante efecto Hall evidenció que esta formulación mejora la movilidad de portadores y reduce la resistividad del material, factores que repercuten directamente en la eficiencia de conversión de energía.

La fabricación de dispositivos solares con estos materiales híbridos mostró mejoras sustanciales en el rendimiento. Las curvas I–V confirmaron que la adición de rGO permite alcanzar una eficiencia de conversión energética del 3.02 %, superando significativamente a los dispositivos formados solo por QDs de PbS, los cuales alcanzaron apenas el 1.01 %. Esta mejora se atribuye al favorable alineamiento de bandas y al aumento en la movilidad de portadores de carga, resultado del acoplamiento electrónico entre PbS y rGO. En este punto es importante mencionar que el tratamiento ultrasónico del rGO fue decisivo para lograr una mejor dispersión de las hojuelas, permitiendo obtener películas más uniformes, compactas y homogéneas. Esta optimización estructural tuvo un impacto directo en el desempeño del dispositivo, reflejado en el incremento del voltaje de circuito abierto (Voc) y la corriente de cortocircuito (Isc), mejorando la eficiencia global del sistema. Este hallazgo demuestra la importancia del procesamiento físico del rGO, además de su composición, en el rendimiento final del dispositivo,

El análisis químico superficial realizado por XPS reveló que la química del ligando superficial desempeña un papel decisivo en el rendimiento final de la celda. La degradación de los QDs por exposición ambiental y la interacción con el rGO favorecieron la formación de especies oxidadas que interrumpen los caminos de transporte de carga, generando estados trampa que limitan la eficiencia del dispositivo. Este fenómeno fue particularmente evidente en condiciones donde la pasivación superficial fue insuficiente, lo cual evidenció que no basta con controlar el tamaño del QD, sino también gestionar cuidadosamente la calidad y estabilidad química de su superficie.

Como conclusión general, este trabajo demuestra que el rendimiento de las celdas solares basadas en QDs de PbS y sus combinaciones con rGO no depende exclusivamente del tamaño de las nanopartículas y además, de forma crítica, de la química superficial y de las condiciones de procesamiento del material. La posibilidad de ajustar la proporción entre componentes, controlar el tamaño de las nanopartículas y mejorar la calidad estructural de las capas activas, permite diseñar dispositivos con mayor eficiencia y reproducibilidad.

Como perspectiva futura, se recomienda estudiar con mayor profundidad la química del agente protector y su influencia en la estabilidad y eficiencia de los QDs. Optimizar los mecanismos de intercambio de ligando podría permitir una mejor integración del material híbrido en arquitecturas más complejas, reducir los defectos electrónicos, mejorar la movilidad de carga y, en última instancia, incrementar significativamente el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos basados en QDs y materiales híbridos.

REFERENCIAS

- [1] Pratheesh Kumar, S., Rajesh, R., Jayasuriya, J., Lokes Arvind, K., Santhosh, B., & Madhan Kumar, S. (2023, May). 30 Fossil energy formation and its significance in earth's energy resources. In *Recent Advances in Material, Manufacturing, and Machine Learning: Proceedings of 1st International Conference (RAMMML-22)*, Volume 1 (p. 294). CRC Press
- [2] Kroupa, D. M. et al. Tuning colloidal quantum dot band edge positions through solution-phase surface chemistry modification. *Nat. Commun.* 8, 15257 doi: 10.1038/ncomms15257 (2017)
- [3] Zeitouny, J., Katz, E.A., Dollet, A. et al. Band Gap Engineering of Multi-Junction Solar Cells: Effects of Series Resistances and Solar Concentration. *Sci Rep* 7, 1766 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01854-6>
- [4] Zhang, H., Yu, Z., Zhu, C., Yang, R., Yan, B., & Jiang, G. (2023). Green or not? Environmental challenges from photovoltaic technology. *Environmental Pollution*, 121066
- [5] Ebhota, W. S., & Tabakov, P. Y. (2023). Influence of photovoltaic cell technologies and elevated temperature on photovoltaic system performance. *Ain Shams Engineering Journal*, 14(7), 101984
- [6] Nagar, H. (2023). Feasibility of Emerging Technologies in Solar Panel. *Journal of Housing and Advancement in Interior Designing*, 6(1), 8-15
- [7] Alami, A. H., Alasad, S., Aljaghoub, H., Ayoub, M., Alashkar, A., Mdallal, A., & Hasan, R. (2023). Second-Generation Photovoltaics: Thin-Film Technologies. In *PV Technology and Manufacturing* (pp. 65-75). Cham: Springer International Publishing
- [8] Sharma, R. C. (2023). Third Generation Solar Cells-Promising Devices to Meet the Future Energy Needs. *Photonic Materials: Recent Advances and Emerging Applications*, 85
- [9] Efficiency Chart NREL, 2023 <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

- [10]** Lim, S., Han, S., Kim, D., Min, J., Choi, J., & Park, T. (2023). Key factors affecting the stability of CsPbI₃ perovskite quantum dot solar cells: a comprehensive review. *Advanced Materials*, 35(4), 2203430
- [11]** Zhang, Y., Liu, Z., & Ma, W. (2023). Charge Transport Layer Engineering toward Efficient and Stable Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 14(28), 6402-6413
- [12]** Irradiancia espectral del sol en la Tierra. Archivo de Wikimedia Commons[1] modificado por C E Solivárez., (https://cyt-ar.com.ar/cyt-ar/index.php/Irradiaci%C3%B3n_solar). Por ECYT-AR bajo licencia CC BY-NC-SA 3.0
- [13]** Lin, S., & Peng, X. (2021). Current status and challenges of solar cells based on semiconductor nanocrystals. *Energy & Fuels*, 35(23), 18928-18941
- [14]** Lin, S., & Peng, X. (2021). Current status and challenges of solar cells based on semiconductor nanocrystals. *Energy & Fuels*, 35(23), 18928-18941
- [15]** License Number: 6010960201878 «Mendis, B. G., & Durose, K. (2012). Prospects for electron microscopy characterisation of solar cells: Opportunities and challenges. *Ultramicroscopy*, 119, 82-96
- [16]** Kim, M. R., & Ma, D. (2015). Quantum-dot-based solar cells: recent advances, strategies, and challenges. *The journal of physical chemistry letters*, 6(1), 85-99
- [17]** Brédas, J. L., Norton, J. E., Cornil, J., & Coropceanu, V. (2009). Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. *Accounts of chemical research*, 42(11), 1691-1699
- [18]** Nelson, C. A., Monahan, N. R., & Zhu, X. Y. (2013). Exceeding the Shockley–Queisser limit in solar energy conversion. *Energy & Environmental Science*, 6(12), 3508-3519
- [19]** Semonin, O. E., Luther, J. M., & Beard, M. C. (2012). Quantum dots for next-generation photovoltaics. *Materials today*, 15(11), 508-515
- [20]** Beard, M. C., Luther, J. M., Semonin, O. E., & Nozik, A. J. (2013). Third generation photovoltaics based on multiple exciton generation in quantum confined semiconductors. *Accounts of chemical research*, 46(6), 1252-1260
- [21]** C. P. J. Poole y F. J. Owens, *Introducción a la Nanotecnología*. Reverte, 2023

- [22]** Wise, F. W. (2000). Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. *Accounts of chemical research*, 33(11), 773-780
- [23]** M. FOX, "Optical properties of solids", Oxford University Press, 2001, Primera Edición, pg. 76-79
- [24]** Pal, C., Sosa-Vargas, L., Ojeda, J. J., Sharma, A. K., Cammidge, A. N., Cook, M. J., & Ray, A. K. (2017). Charge transport in lead sulfide quantum dots/phthalocyanines hybrid nanocomposites. *Organic Electronics*, 44, 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.02.014>
- [25]** License ID: 1599610-1. Used with permission of Royal Society of Chemistry , from Chan, S., Liu, M., Latham, K., Haruta, M., Kurata, H., Teranishi, T., & Tachibana, Y. (2017). Monodisperse and size-tunable PbS colloidal quantum dots via heterogeneous precursors. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(8), 2182–2187. <https://doi.org/10.1039/c6tc05329g>; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc
- [26]** Huang, S., Hu, L., Patterson, R., Zhang, Z., Yuan, L., Chen, W., Hu, Y., Chen, Z., Gao, Y., Teh, Z. L., Yan, C., & Conibeer, G. J. (2018). Improving hole extraction for PbS quantum dot solar cells. 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), 1–2. <https://doi.org/10.1109/pvsc.2018.8547703>
- [27]** Queisser, Hans. (2009). Detailed balance limit for solar cell efficiency. *Materials Science and Engineering: B*. 159. 322-328. 10.1016/j.mseb.2008.06.033
- [28]** Huang, S., Hu, L., Patterson, R., Zhang, Z., Yuan, L., Chen, W., Hu, Y., Chen, Z., Gao, Y., Teh, Z. L., Yan, C., & Conibeer, G. J. (2018). Improving hole extraction for PbS quantum dot solar cells. 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), 1–2. <https://doi.org/10.1109/pvsc.2018.8547703>
- [29]** Queisser, Hans. (2009). Detailed balance limit for solar cell efficiency. *Materials Science and Engineering: B*. 159. 322-328. 10.1016/j.mseb.2008.06.033
- [30]** Revisiting hierarchical arrangement of quantum dots in presence of liquid crystal media, Archana Kumari Singh & Satya Pal Singh, *Molecular Crystals and*

Liquid Crystals, and © copyright # 2022 reprinted by permission of Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

[31] Günes, S., & Sariciftci, N. S. (2008). Hybrid solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 581-588

[32] Moulé, A. J., Chang, L., Thambidurai, C., Vidu, R., & Stroeve, P. (2012). Hybrid solar cells: basic principles and the role of ligands. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6), 2351-2368

[33] Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Letters*, 7(11), 3499–3503. <https://doi.org/10.1021/nl072090c>

[34] Tarcan, R., Todor-Boer, O., Petrovai, I., Leordean, C., Astilean, S., & Botiz, I. (2020). Reduced graphene oxide today. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(4), 1198-1224

[35] Kumar, N., Setshedi, K., Masukume, M. et al. Facile scalable synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide: comparative investigation of different reduction methods. *Carbon Lett.* 32, 1031–1046 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00335-9>

[36] Callister, W. D. (1996). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. II. España: Reverté

[37] *Interacciones Fónicas en Películas Semiconductoras Y Su Caracterización*. (n.d.). (n.p.): Univ. Nacional de Colombia

[38] *Propiedades Optoelectrónicas de Nanocristales Semiconductores*. (n.d.). España: Lulu.com

[39] CALDERON, B. C. *EQUILIBRIO DE FASES Y NUCLEACIÓN: MÉTODOS CLÁSICOS*

[40] Poole, C. P. J., Owens, F. J. (2023). *Introducción a la Nanotecnología*. España: Reverte

[41] Lee, J., Yang, J., Kwon, S. G., & Hyeon, T. (2016). Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. *Nature Reviews Materials*, 1(8), 1–2. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.34>

- [42] Sánchez del Río, C. (2016). Física cuántica. España: Larousse - Ediciones Pirámide
- [43] Mosca, G. (2010). Física para la ciencia y la tecnología. I: Mecánica, oscilaciones y ondas, termodinámica. Argentina: Editorial Reverté, S.A
- [44] Universidad de Valencia, «TEMA 2: Estadística y Fenómenos de Transporte en Semiconductores.» [En línea]. Disponible en: [https://www.uv.es/candid/docencia/Tema2\(01-02\).pdf](https://www.uv.es/candid/docencia/Tema2(01-02).pdf)
- [45] Kittel, C. (2012). Introducción a la física del estado sólido. España: Reverte
- [46] Beard, M. C., Luther, J. M., & Nozik, A. J. (2014). The promise and challenge of nanostructured solar cells. Nature Nanotechnology, 9(12), 951–954. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.292>
- [47] Poole, C. P. J., Owens, F. J. (2023). Introducción a la Nanotecnología. España: Reverte
- [48] Prof. Lioz Etgar, The Hebrew University of Jerusalem, «Excitonic Solar Cells-XSC», [En línea]. Disponible en: <https://chem.ch.huji.ac.il/etgar/research.html>
- [49] Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation., Kumar, S., Kumar, A., Kumar, A., & Krishnan, V., Catalysis Reviews, and © copyright # [2918], reprinted by permission of Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group, <https://www.tandfonline.com>
- [50] Sistemas de producción de energías: Enfoque práctico. (2024). Colombia: Grupo Vanchri
- [51] Sánchez del Río, C. (2016). Física cuántica. España: Larousse - Ediciones Pirámide
- [52] Newell, J. (2010). Ciencia de materiales: Aplicaciones en ingeniería. Colombia: Bookwire GmbH
- [53] GARCIA, V. H. (2019). Fenomenos de transporte en semiconductores bajo incidencia de luz
- [54] Sharma, B. L., Purohit, R. K. (2015). Semiconductor Heterojunctions. Reino Unido: Elsevier Science

- [55]** Julián, P. (2013). Dispositivos semiconductores: Principios y modelos. Colombia: Alpha Editorial
- [56]** Chan, S., Liu, M., Latham, K., Haruta, M., Kurata, H., Teranishi, T., & Tachibana, Y. (2017). Monodisperse and size-tunable PbS colloidal quantum dots via heterogeneous precursors. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(8), 2182–2187. <https://doi.org/10.1039/c6tc05329g>
- [57]** Hines, M. A., & Scholes, G. D. (2003). Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution. *Advanced Materials*, 15(21), 1844-1849
- [58]** Fernée, M. J.; Thomsen, E.; Jensen, P.; Rubinsztein-Dunlop, H. Highly Efficient Luminescence from a Hybrid State Found in Strongly Quantum Confined PbS Nanocrystals. *Nanotechnology* 2006, 17 (4), 956–962
- [59]** Choi, H.; Ko, J.-H.; Kim, Y. H.; Jeong, S. Steric-Hindrance- Driven Shape Transition in PbS Quantum Dots: Understanding Size- Dependent Stability. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 5278–5281
- [60]** Green, P. B., Narayanan, P., Li, Z., Sohn, P., Imperiale, C. J., & Wilson, M. W. (2020). Controlling cluster intermediates enables the synthesis of small PbS nanocrystals with narrow ensemble line widths. *Chemistry of Materials*, 32(9), 4083-4094
- [61]** Nayely Torres-Gomez, Diana F. Garcia-Gutierrez, Alan R. Lara-Canche, Lizbeth Triana-Cruz, Jesus A. Arizpe-Zapata, Domingo I. Garcia-Gutierrez. “Absorption and Emission in the Visible Range by Ultra-Small PbS Quantum Dots in the Strong Quantum Confinement Regime with S-terminated Surfaces Capped with Diphenylphosphine”. *Journal of Alloys and Compounds*, 860, 158443 (2021)
- [62]** Zarghami, M. H., Liu, Y., Gibbs, M., Gebremichael, E., Webster, C., & Law, M. (2010). p-Type PbSe and PbS quantum dot solids prepared with short-chain acids and diacids. *ACS nano*, 4(4), 2475-2485
- [63]** Han, J., Luo, S., Yin, X., Zhou, Y., Nan, H., Li, J.,... & Lin, H. (2018). Hybrid PbS quantum-dot-in-perovskite for high-efficiency perovskite solar cell. *Small*, 14(31), 1801016

- [64]** Lara-Canche, A. R., Vinayakumar, V., Garcia-Gutierrez, D. F., Martinez-Guerra, E., & Garcia-Gutierrez, D. I. (2023). Energy band alignment engineering in nanostructured hybrid materials based on PbS QDs and reduced graphene oxide: Enhancing photodetector device performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 932, 167707
- [65]** Gao, F., Chen, Q., Zhang, X., Wang, H., Huang, T., & Zhou, L. (2018). ZnO/TiO₂ core-shell heterojunction for CdS and PbS quantum dot-cosensitized solar cells. *Current Applied Physics*, 18(5), 546-550
- [66]** Sun, Z., Liu, Z., Li, J., Tai, G. A., Lau, S. P., & Yan, F. (2012). Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity. *Advanced materials*, 24(43), 5878-5883
- [67]** Kim, B. S. et al. "High performance PbS quantum dot/graphene hybrid solar cell with efficient charge extraction". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 13902–8 (2016)]
- [68]** Martín-García, B., Bi, Y., Prato, M., Spirito, D., Krahne, R., Konstantatos, G., & Moreels, I. (2018). Reduction of moisture sensitivity of PbS quantum dot solar cells by incorporation of reduced graphene oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 183, 1-7
- [69]** Lara-Canche, A. R., Garcia-Gutierrez, D. F., Torres-Gomez, N., Reyes-Gonzalez, J. E., Bahena-Urbe, D., Sepulveda-Guzman, S.,... & Gutierrez, D. G. (2020). Solution processed nanostructured hybrid materials based on PbS quantum dots and reduced graphene oxide with tunable optoelectronic properties. *Nanotechnology*, 32(5), 055604
- [70]** Lara-Canche, A. R., Vinayakumar, V., Garcia-Gutierrez, D. F., Martinez-Guerra, E., & Garcia-Gutierrez, D. I. (2023). Energy band alignment engineering in nanostructured hybrid materials based on PbS QDs and reduced graphene oxide: Enhancing photodetector device performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 932, 167707
- [71]** Hyde, E. P., & Forsythe, W. E. (1915). The visibility of radiation in the red end of the visible spectrum. *Astrophysical Journal*, vol. 42, p. 285, 42, 285

- [72]** Acuña, Daniel & Shaji, Sadasivan & Krishnan, Bindu & Avellaneda, D. & Aguilar Martínez, Josué Amilcar. (2019). CH₃NH₃PbI₃/CdS planar photovoltaic junction by spin-dip coating: Studies on the effects of PbI₂ layer thickness and rapid thermal treatments. *Solar Energy*. 187. 427-437. 10.1016/j.solener.2019.05.060
- [73]** Blackburn, J. L., Chappell, H., Luther, J. M., Nozik, A. J., & Johnson, J. C. (2011). Correlation between photooxidation and the appearance of Raman scattering bands in lead chalcogenide quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(6), 599-603
- [74]** Yousefi, R., Mahmoudian, M. R., Sa, A., Cheraghizade, M., Jamali-Sheini, F., & Azarang, M. (2016). Effect of annealing temperature and graphene concentrations on photovoltaic and NIR-detector applications of PbS/rGO nanocomposites. *Ceramics International*, 42(14), 15209-15216
- [75]** Kundu, J., Ghosh, Y., Dennis, A. M., Htoon, H., & Hollingsworth, J. A. (2012). Giant nanocrystal quantum dots: stable down-conversion phosphors that exploit a large stokes shift and efficient shell-to-core energy relaxation. *Nano letters*, 12(6), 3031-3037
- [76]** Lee, E. M., & Tisdale, W. A. (2015). Determination of exciton diffusion length by transient photoluminescence quenching and its application to quantum dot films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(17), 9005-9015
- [77]** Lunt, R. R., Giebink, N. C., Belak, A. A., Benziger, J. B., & Forrest, S. R. (2009). Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. *Journal of Applied Physics*, 105(5)
- [78]** Englert, J. M., Vecera, P., Knirsch, K. C., Schäfer, R. A., Hauke, F., & Hirsch, A. (2013). Scanning-Raman-microscopy for the statistical analysis of covalently functionalized graphene. *ACS nano*, 7(6), 5472-5482
- [79]** Soin, N., Roy, S. S., O'Kane, C., McLaughlin, J. A., Lim, T. H., & Hetherington, C. J. (2011). Exploring the fundamental effects of deposition time on the microstructure of graphene nanoflakes by Raman scattering and X-ray diffraction. *CrystEngComm*, 13(1), 312-318

- [80]** Wang, Q., Wen, Y., Cai, K., Cheng, R., Yin, L., Zhang, Y.,... & He, J. (2018). Nonvolatile infrared memory in MoS₂/PbS van der Waals heterostructures. *Science advances*, 4(4), eaap7916
- [81]** Zhang, Z., Lin, P., Liao, Q., Kang, Z., Si, H., & Zhang, Y. (2019). Graphene-based mixed-dimensional van der Waals heterostructures for advanced optoelectronics. *Advanced Materials*, 31(37), 1806411
- [82]** Zhou, X., Hu, X., Yu, J., Liu, S., Shu, Z., Zhang, Q.,... & Zhai, T. (2018). 2D layered material-based van der Waals heterostructures for optoelectronics. *Advanced Functional Materials*, 28(14), 1706587
- [83]** Kecsenovity, E., Endrődi, B., Tóth, P. S., Zou, Y., Dryfe, R. A., Rajeshwar, K., & Janáky, C. (2017). Enhanced photoelectrochemical performance of cuprous oxide/graphene nanohybrids. *Journal of the American Chemical Society*, 139(19), 6682-6692
- [84]** D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, et al., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806–4814
- [85]** L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM, and electron spectroscopy methods, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* 195 (2014) 145–154
- [86]** D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R.D. Piner, et al., Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon* 47 (2009) 145–152
- [87]** Lan, C., Li, C., Wang, S., He, T., Zhou, Z., Wei, D.,... & Liu, Y. (2017). Highly responsive and broadband photodetectors based on WS₂-graphene van der Waals epitaxial heterostructures. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(6), 1494-1500
- [88]** Gómez, E. V., Guarnizo, N. a. R., Perea, J. D., Lopez, A., & Prías-Barragán, J. J. (2022). Exploring molecular and electronic property predictions of reduced graphene oxide nanoflakes via density functional theory. *ACS Omega*, 7(5), 3872–3880. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00963>

- [89]** Safo, I. A., Dosche, C., & Özaslan, M. (2019). Effects of capping agents on the oxygen reduction reaction activity and shape stability of PT nanocubes. *ChemPhysChem*, 20(22), 3010–3023. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900653>
- [90]** Chen, C., Li, F., Zhu, L., Shen, Z., Weng, Y., Lou, Q.,... & Wang, M. (2020). Efficient and stable perovskite solar cells thanks to dual functions of oleyl amine-coated PbSO₄ (PbO) 4 quantum dots: Defect passivation and moisture/oxygen blocking. *Nano Energy*, 68, 104313
- [91]** Pradhan, S., Stavrinadis, A., Gupta, S., & Konstantatos, G. (2017). Reducing interface recombination through mixed nanocrystal interlayers in PbS quantum dot solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(33), 27390-27395
- [92]** Zhang, Y., Li, H., Wang, L., Wang, H., Xie, X., Zhang, S. L.,... & Qiu, Z. J. (2015). Photothermoelectric and photovoltaic effects both present in MoS₂. *Scientific reports*, 5(1), 7938
- [93]** Chen, W., Chen, S., Ni, Z. H., Huang, H., Qi, D. C., Gao, X. Y.,... & Wee, A. T. S. (2010). Band-bending at the graphene–SiC interfaces: Effect of the substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(1S), 01AH05
- [94]** Wang, Y., Chen, Y., Lacey, S. D., Xu, L., Xie, H., Li, T.,... & Hu, L. (2018). Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility. *Materials Today*, 21(2), 186-192
- [95]** Kim, S., Fisher, B., Eisler, H.-J., & Bawendi, M. (2003). Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 125(38), 11466–11467. <https://doi.org/10.1021/ja035547s>
- [96]** Tang, J., Brzozowski, L., Barkhouse, D. A. R., Wang, X., Debnath, R., Levina, L.,... & Sargent, E. H. (2010). Quantum junction solar cells. *Nature Materials*, 10(10), 765–771. <https://doi.org/10.1038/nmat3099>
- [97]** Sargent, E. H. (2012). Colloidal quantum dot solar cells. *Nature Photonics*, 6(3), 133–135. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.33>
- [98]** Kasap, S. (2001). Hall effect in semiconductors. *Electron. Booklet*, 1(1)
- [99]** Pope M and Swenberg CE. Electronic processes in organic crystals and polymers. Oxford University Press, 2nd edition, 1999

- [100]** Zhang, D., Gan, L., Cao, Y., Wang, Q., Qi, L., & Guo, X. (2012). Understanding charge transfer at pbs-decorated graphene surfaces toward a tunable photosensor. *Advanced Materials*, 24(20), 2715-2720
- [101]** Liu, S., Hu, L., Huang, S., Zhang, W., Ma, J., Wang, J.,... & Wu, T. (2020). Enhancing the efficiency and stability of PbS quantum dot solar cells through engineering an ultrathin NiO nanocrystalline interlayer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(41), 46239-46246
- [102]** Wang, Y., Lu, K., Han, L., Liu, Z., Shi, G., Fang, H.,... & Ma, W. (2018). In situ passivation for efficient PbS quantum dot solar cells by precursor engineering. *Advanced materials*, 30(16), 1704871
- [103]** Rath, J. K., Prastani, C., Nanu, D. E., Nanu, M., Schropp, R. E. I., Vetushka, A., Hývl, M., & Fejfar, A. (2014). Fabrication of SnS quantum dots for solar-cell applications: Issues of capping and doping. *Physica Status Solidi (B)*, 251(7), 1309–1321. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350377>