



UNIVERSIDAD DE SONORA



DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES,

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

**“Aplicaciones fotónicas y electrónicas de semiconductores II-VI
nanoestructurados”**

Tesis de Doctorado

Que para obtener el título de Doctor en Nanotecnología

PRESENTA

M.N. Alvaro Flores Pacheco

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos

Hermosillo, Sonora, junio del 2021

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

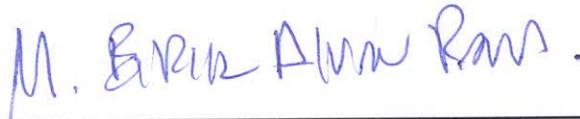
VOTOS APROBATORIOS

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Doctorado: "**Aplicaciones fotónicas y electrónicas de semiconductores II-VI nanoestructurados**", presentada por:

ALVARO FLORES PACHECO

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Doctorado en Nanotecnología:



DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS



DR. RAÚL SANCHEZ ZEFERINO



DR. ROBERTO PEDRO DUARTE ZAMORANO



DR. ROBERTO CARLOS CARRILLO TORRES



DR. ROSENDO LÓPEZ DELGADO (EXTERNO)

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi esposa Bertha Idalia, cuyo apoyo, comprensión y amor fueron un gran aliciente para poder culminar este proyecto.

A mis padres Martha Irene y Alvaro, quienes me han apoyado incondicionalmente a pesar de mis ausencias.

En especial quiero agradecer a mi director de tesis, Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos, por su apoyo, consejos y confianza, que fueron muy significativos en mi desarrollo como estudiante de posgrado e investigador.

Agradezco a los miembros de mi comité evaluador, integrado por los doctores Raúl Sánchez Zeferino, Roberto Pedro Duarte Zamorano, Roberto Carlos Carrillo Torres y Rosendo López Delgado, por su apoyo en la parte experimental y de análisis de datos, así como por sus comentarios y sugerencias que fueron muy valiosos en el desarrollo de este trabajo.

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto de investigación durante el periodo 2017-2021 en el programa de Posgrado en Nanotecnología de la Universidad de Sonora.

Índice general

Resumen	VII
Abstract	X
Objetivo general	XII
Objetivos particulares.....	XII
Introducción	XIV
1 Semiconductores II-VI y sus aplicaciones	1
1.1 Películas delgadas nanoestructuradas.....	3
1.1.1 Material ventana para aplicaciones fotovoltaicas.....	6
1.2 Puntos cuánticos.....	11
1.2.1 Convertidores espectrales para celdas fotovoltaicas de silicio.....	21
1.2.2 Dispositivos de iluminación	25
1.3 Propiedades reportadas del sulfuro de cadmio (CdS)	30
1.4 Propiedades reportadas del telururo de cadmio (CdTe)	32
1.5 Propiedades reportadas del óxido de zinc (ZnO)	33
2 Metodología	34
2.1 Fabricación de películas delgadas de CdS impurificadas con cobre.....	34
2.2 Síntesis de puntos cuánticos de CdTe y su recubrimiento con sílice (CdTe@SiO ₂).....	35
2.3 Síntesis de puntos cuánticos de ZnO y fabricación de celdas fotovoltaicas de silicio cristalino.....	37
2.4 Caracterización de películas delgadas de CdS impurificadas con cobre.....	39
2.5 Caracterización de puntos cuánticos CdTe y CdTe@SiO ₂	40
2.6 Caracterización de puntos cuánticos de ZnO y parámetros de desempeño de celdas fotovoltaicas de silicio.....	40
3 Resultados y discusión	42
3.1 Películas delgadas de CdS impurificadas con cobre	42

3.2	Puntos cuánticos de CdTe recubiertos con sílice (CdTe@SiO ₂).....	53
3.3	Puntos cuánticos de ZnO aplicados en celdas de silicio cristalino.....	61
4	Conclusiones	71
5	Anexos.....	73
5.1	Ruta de síntesis propuesta de películas delgadas impurificadas con cobre.....	73
5.2	Ruta de síntesis propuesta de puntos cuánticos de CdTe y su recubrimiento con sílice (CdTe@SiO ₂).....	74
5.3	Ruta de síntesis propuesta de puntos cuánticos de ZnO.....	77
5.4	Publicaciones.....	78
5.4.1	Películas delgadas de CdS impurificadas con cobre	78
5.4.2	Películas delgadas de CdS impurificadas con cobre (colaboración con NanoFAB). 79	
5.4.3	Puntos cuánticos y sus aplicaciones	80
5.4.4	Puntos cuánticos CdTe recubiertos con sílice (CdTe@SiO ₂).....	81
5.4.5	Puntos cuánticos de ZnO aplicados en celdas de silicio cristalino.....	82
5.5	Conferencias internacionales.....	83
	Bibliografía	84
	Referencias.....	85

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1. Bandas de energía de semiconductores directos e indirectos.</i>	2
<i>Figura 1.2. Anillos de Newton observados a través de un microscopio. Se utilizó un lente convexo de 20 cm iluminado por una lámpara de sodio.</i>	3
<i>Figura 1.3. Estructura básica de celda fotovoltaica.</i>	6
<i>Figura 1.4. Parámetros de desempeño de una celda fotovoltaica.</i>	8
<i>Figura 1.5. Estructura típica de una celda fotovoltaica CdS/CdTe</i>	9
<i>Figura 1.6. Diagrama de bandas de celda fotovoltaica CdS/CdTe.</i>	10
<i>Figura 1.7. Puntos cuánticos de a) CdTe y b) ZnO bajo iluminación ultravioleta, las características de absorción y emisión son dependientes del tamaño de la partícula.</i>	11
<i>Figura 1.8. Dependencia de la energía libre de Gibbs del radio del cristalito.</i>	17
<i>Figura 1.9. Velocidades de nucleación y de crecimiento en función de la temperatura.</i>	19
<i>Figura 1.10. Límite de Shockley-Queisser para una celda fotovoltaica a temperatura ambiente iluminada por un cuerpo negro con una temperatura de 6000 K (curva negra) comparado con el mismo cálculo utilizando las condiciones estándar ($T_c = 298$ K, AM 1.5 G) considerando solo recombinación radiativa (curva verde) y fracciones de recombinación radiativa de 10^{-3} y 10^{-6} (curvas roja y azul respectivamente).</i>	21
<i>Figura 1.11. Pérdidas mínimas de una celda fotovoltaica de silicio (1.1 eV) y su localización en el espectro solar.</i>	22
<i>Figura 1.12. EQE y densidad de corriente de corto circuito de una celda fotovoltaica de silicio.</i>	23
<i>Figura 1.13. Espectros de sensibilidad de los conos fotorreceptores</i>	26
<i>Figura 1.14. Distribución espectral de las funciones del espacio de color CIE 1931.</i>	27
<i>Figura 1.15. Diagrama de cromaticidad CIE 1931.</i>	28
<i>Figura 1.16. Estructuras cristalinas a) wurtzita y b) zincblenda y del sulfuro de cadmio (CdS)</i>	30
<i>Figura 1.17. Estructura de bandas de CdS en estructuras cristalinas a) wurtzita y b) zincblenda</i>	31
<i>Figura 1.18. Estructura de bandas del CdTe</i>	32
<i>Figura 1.19. Estructura de bandas del ZnO.</i>	33
<i>Figura 3.1. Distribución del grosor de las películas delgadas S0 y S1</i>	42

<i>Figura 3.2. Micrografías SEM de las muestras a) S0 y b) S1</i>	43
<i>Figura 3.3. Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos-X de las películas delgadas S0 y S1</i>	44
<i>Figura 3.4. Efecto de carga de C 1s (284.8 eV) en muestras S0 y S1</i>	45
<i>Figura 3.5. Espectros de alta resolución de los rangos de energía de enlace de a) cadmio en S0, b) azufre en S0 y c) cobre en S1.</i>	46
<i>Figura 3.6. Difractogramas de las muestras S0 y S1</i>	47
<i>Figura 3.7. Micrografías TEM de las muestras a) S0 y b) S1. Se muestran las mediciones de distancia interplanar y el tamaño de los nanocristales.</i>	48
<i>Figura 3.8. Espectro Raman de las muestras a) S0 y b) S1</i>	49
<i>Figura 3.9. Espectro Raman sin procesamiento de fondo de las películas S0 y S1.</i>	50
<i>Figura 3.10. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras a) S0 y b) S1 obtenidas en el rango de temperaturas 258 - 298 K.</i>	51
<i>Figura 3.11. Deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras a) S0 y b) S1 obtenidos a 258 K.</i>	53
<i>Figura 3.12. Espectros FTIR de polvos de CdTe y CdTe@SiO₂.</i>	54
<i>Figura 3.13. Espectros de a) emisión de polvos de CdTe y CdTe@SiO₂, b) comparativa relativa de los espectros de excitación de ambas muestras y c) la influencia del recubrimiento de SiO₂ en el espectro de emisión de la muestra CdTe@SiO₂.</i>	55
<i>Figura 3.14. Espectros de emisión de polvos de a) CdTe y b) CdTe@SiO₂ bajo diferentes longitudes de onda de excitación.</i>	56
<i>Figura 3.15. Micrografías STEM de muestras a) CdTe y b) CdTe@SiO₂.</i>	57
<i>Figura 3.16. Evolución temporal de la turbiedad relativa de las muestras de CdTe y CdTe@SiO₂ dispersadas en cloroformo. El inserto muestra de manera cualitativa la dispersabilidad de ambas muestras.</i>	58
<i>Figura 3.17. Micrografías SEM de películas delgadas de a) PMMA/CdTe y b) PMMA/CdTe@SiO₂ depositadas en silicio. Imágenes de epifluorescencia de películas delgadas c) PMMA/CdTe y d) PMMA/CdTe@SiO₂. Los insertos en c) y d) muestran la emisión de películas gruesas depositadas por goteo de las mismas muestras bajo iluminación UV.</i>	59
<i>Figura 3.18. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 de polvos CdTe y CdTe@SiO₂.</i>	60

<i>Figura 3.19. Espectros de a) absorción y fotoluminiscencia de puntos cuánticos de ZnO. b) cálculo de energía de banda prohibida por método gráfico de Tauc.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.20. a) Deconvolución de la emisión asociada a defectos de los QDs de ZnO. b) Diagrama esquemático de las transiciones radiativas identificadas.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.21. a) Deconvolución del patrón de difracción de rayos-X de polvo de QDs de ZnO. b) Micrografía HRTEM de los puntos cuánticos, en el inserto se muestra de la distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.22. Revestimiento antirreflejante de una sola capa.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.23. Dependencia de la reflectancia de capas de PMMA en función de la velocidad de depósito comparada con silicio puro.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 3.24. Curvas J-V de celdas cristalinas de silicio antes (líneas continuas) y después (líneas punteadas) de la aplicación de capas de ZnO/PMMA en concentraciones de a) 0.125 mg/ml, b) 0.25 mg/ml y c) 0.5 mg/ml.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3.25. Respuesta espectral y corriente de corto circuito calculada de celdas cristalinas de silicio antes (líneas continuas) y después (líneas punteadas) de la aplicación de capas de ZnO/PMMA en concentraciones de a) 0.125 mg/ml, b) 0.25 mg/ml y c) 0.5 mg/ml.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 3.26. Mecanismo de conversión espectral de QDs de ZnO (líneas azules). Efecto antirreflejante (líneas negras) y el efecto de la capa ZnO/PMMA efectos en el espectro EQE (líneas rojas).</i>	<i>70</i>
<i>Figura 5.1. Estructura núcleo/coraza propuesta para QDs de CdTe funcionalizados con TGA.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 5.2. Estructura superficial de la red de sílice.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 5.3. Emisión fotoluminiscente de polvos de muestras de CdTe y CdTe@SiO₂ bajo iluminación UV... 77</i>	

Índice de Tablas

<i>Tabla 1.1. Propiedades físicas del sulfuro de cadmio (CdS).....</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 1.2. Propiedades físicas del telururo de cadmio (CdTe).....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 1.3. Propiedades físicas del óxido de zinc (ZnO).....</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 3.1. Composición efectiva de las muestras S0 y S1.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 3.2. Tamaño de partícula ZnO</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 3.3. Parámetros de desempeño de celdas fotovoltaicas de silicio antes y después de la aplicación de capas de ZnO/PMMA</i>	<i>69</i>

Resumen

En el presente trabajo se exploran las potenciales aplicaciones fotónicas y electrónicas de semiconductores II-VI nanoestructurados en la forma de películas delgadas y puntos cuánticos.

Se fabricaron películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) nanoestructuradas mediante depósito por baño químico (CBD) y se impurificaron con el ion metálico Cu^{2+} utilizando la técnica de impurificación *in-situ*. Se evaluó el grosor de las películas obtenidas mediante elipsometría, encontrándose valores aproximados de 100 nm para la matriz CdS y la muestra impurificada con cobre. Se determinó la composición atómica de las películas fabricadas mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos-X (XRF), detectándose una composición rica en cadmio para ambas muestras y la impureza de cobre con una fracción molar de aproximadamente 1.74 % en la muestra impurificada con el ion metálico. Asimismo, mediante XPS se identificaron las transiciones foto-electrónicas Cd 3d y S 2p para las películas fabricadas y en particular, las transiciones Cu 2p para la película impurificada. El estudio cristalográfico por difracción de rayos-X (XRD) demostró un crecimiento preferencial en el plano cúbico (111) para las películas de CdS con una tendencia de crecimiento policristalino observable para el caso de las muestras impurificadas con cobre. Cuando se utiliza la técnica de impurificación *in-situ*, el ion de la impureza participa en el proceso de crecimiento y promueve modificaciones estructurales. Esto se pudo observar en micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) por la reducción de tamaño de las nanopartículas de CdS, que su vez aumentó los efectos del confinamiento cuántico. El cambio estructural de la muestra impurificada también se observó en espectroscopía Raman, principalmente por el corrimiento de frecuencia del primer modo

longitudinal óptico (ILO-CdS). La caracterización de fotoluminiscencia de la película delgada impurificada con cobre muestra emisiones en el rango visible a temperatura ambiente, provenientes de nuevos centros luminiscentes creados por las modificaciones estructurales y el efecto de confinamiento cuántico provocados por el proceso de impurificación *in-situ* con Cu^{2+} , con potenciales aplicaciones fotónicas.

Se exploró otra importante forma nanoestructurada de semiconductores II-VI mediante la síntesis, caracterización y aplicación de puntos cuánticos de CdTe y ZnO. Para el caso de los puntos cuánticos de CdTe se evaluó el impacto en las propiedades ópticas y físicas de estas nanoestructuras después de recubrirlas con una capa de sílice (SiO_2) mediante una variación del método de Stöber. El proceso de recubrimiento se verificó primeramente con espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), en donde se detectó el cambio de las señales asociadas a los ligandos que normalmente pasivan la superficie de los puntos cuánticos de CdTe (TGA) por las señales asociadas a SiO_2 . Se detectó en la caracterización de fotoluminiscencia una mayor sensibilidad a la iluminación ultravioleta entre 300 y 400 nm, permitiendo emisiones intensas separadas por un corrimiento Stokes de más de 300 nm respecto a la longitud de onda de excitación. Adicionalmente, la modificación de la superficie de los puntos cuánticos de CdTe promovió una mejor dispersabilidad en un solvente no polar (cloroformo), lo que permitió la fabricación de compósitos PMMA/CdTe@ SiO_2 altamente luminiscentes con una distribución uniforme de cúmulos de CdTe@ SiO_2 , observados tanto en microscopía electrónica como en microscopía de epifluorescencia, adecuados para aplicaciones fotónicas. Se sintetizaron y caracterizaron puntos cuánticos de ZnO. Sus características ópticas (espectros de absorción y emisión) resultaron adecuadas para utilizarse como convertidores espectrales en la superficie de celdas solares de silicio cristalino. Se

utilizó una matriz polimérica (PMMA) para aplicar los puntos cuánticos de ZnO en la superficie de las celdas fotovoltaicas. Antes de integrar los puntos cuánticos de ZnO en la superficie de las celdas, se evaluó el grosor de las películas de PMMA por elipsometría espectroscópica buscando un óptimo efecto antirreflejante. Finalmente se fabricaron celdas fotovoltaicas de silicio cristalino y se evaluaron sus parámetros de desempeño mediante curvas corriente-voltaje (J-V) y caracterización de eficiencia cuántica externa (EQE) antes y después de aplicar capas de ZnO/PMMA en su superficie, alcanzando una máxima mejora relativa de eficiencia de conversión del 19.2 %.

Abstract

The present work explores the potential photonic and electronic applications of nanostructured II-VI semiconductors in the form of thin films and quantum dots.

Cadmium sulfide (CdS) thin films were obtained by the chemical bath deposition (CBD) technique. The films were doped with the Cu^{2+} ion using the *in-situ* doping method. Thickness values around 100 nm for the CdS matrix and copper doped sample were measured by ellipsometry. The atomic composition of the obtained thin films was determined by X-ray fluorescence (XRF), with an approximate molar fraction of 1.74 % for copper in the doped sample. Additionally, the photoelectronic transitions Cd 3d and S 2p were identified by XPS for all the thin films and the Cu 2p transitions were detected for the doped sample. The crystallographic study by X-ray diffraction (XRD) shows a preferential cubic (1 1 1) growth for the undoped and doped films with a polycrystalline growth tendency for the Cu^{2+} doped sample. The *in-situ* doping occurs during the film synthesis process and promotes structural modifications. The high-resolution transmission electronic microscopy (HRTEM) micrographs show new crystalline domains and the reduction of the CdS nanoparticle size, increasing the quantum confinement effects. The structural changes in the doped sample were also reflected in Raman spectroscopy, mainly by the frequency shift of the first longitudinal optical mode of CdS (1LO-CdS). The photoluminescence characterization of the copper doped CdS thin film shows emissions in the visible range at room temperature, with potential photonic applications, given by the new luminescent centers created by the structural modifications and the quantum confinement effect promoted by the *in-situ* Cu^{2+} doping.

Another important II-VI nanostructure was explored by the synthesis, characterization and application of CdTe and ZnO quantum dots. For the CdTe quantum dots, the impact of a silica (SiO_2) coating (achieved by a variation of the Stöber method) in the optical and physical properties of these nanoparticles was evaluated. The coating process was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), where the signals from the surface ligands of CdTe quantum dots (TGA) were replaced by the signals associated with SiO_2 in the silica coated sample (CdTe@SiO_2). The photoluminescence characterization of the CdTe and CdTe@SiO_2 samples exhibits a better response to ultraviolet illumination for wavelengths within 300 - 400 nm, allowing strong Stokes-shifted emissions with more than 300 nm of separation from the excitation source. In addition, the surface modification of water-soluble CdTe quantum dots promotes a better dispersibility in a non-polar solvent (chloroform), allowing the facile fabrication of a highly luminescent PMMA/ CdTe@SiO_2 composites with uniformly distributed CdTe@SiO_2 clusters that were detected by both electronic and epifluorescence microscopy suitable for photonic applications. ZnO quantum dots were synthesized and characterized. The ZnO quantum dots optical features (absorption and emission spectra) are suitable for spectral converters for the surface of silicon solar cells. A polymeric matrix (PMMA) was used to deploy the ZnO quantum dots in the surface of the silicon solar cells. Before integrating the ZnO quantum dots, the thickness of the PMMA thin films was evaluated and optimized by spectroscopic ellipsometry seeking an optimal antireflective effect. Finally, crystalline silicon solar cells were fabricated and their performance parameters were evaluated by J-V curves and EQE characterization before and after the application of ZnO/PMMA layers, reaching a maximum relative power conversion efficiency improvement of 19.2 %.

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar semiconductores II-VI nanoestructurados en la forma de películas delgadas nanoestructuradas y puntos cuánticos semiconductores para posibles aplicaciones fotónicas y electrónicas. Para el caso de películas delgadas de CdS, evaluar las modificaciones en las propiedades estructurales y ópticas a consecuencia de la impurificación con cobre. Para el caso de puntos cuánticos semiconductores II-VI, mejorar la sensibilidad a iluminación ultravioleta y la dispersabilidad en matriz polimérica (PMMA) de puntos cuánticos de CdTe para la fabricación de dispositivos fotónicos de estado sólido. Adicionalmente, aplicar las propiedades de conversión espectral de puntos cuánticos de ZnO para mejorar la respuesta espectral en el rango ultravioleta de celdas fotovoltaicas de silicio cristalino mediante recubrimientos de estos puntos cuánticos II-VI.

Objetivos particulares

- Fabricar películas delgadas de CdS con la técnica depósito por baño químico y realizar el procedimiento de impurificación con cobre *in-situ*.
- Caracterizar la superficie, composición química, estructura cristalográfica, y propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas.
- Sintetizar puntos cuánticos de CdTe en solución acuosa y aplicar un recubrimiento de sílice (SiO₂) en su superficie.
- Caracterizar los cambios en la superficie de las nanopartículas conformadas por puntos cuánticos de CdTe recubiertos por sílice (CdTe@SiO₂), evaluar los cambios en los espectros de emisión y excitación por la acción del recubrimiento, los cambios

estructurales en las nanopartículas y la dispersabilidad de los puntos cuánticos en solvente no polar para PMMA (cloroformo).

- Fabricar y caracterizar compósitos PMMA/CdTe y PMMA/CdTe@SiO₂.
- Sintetizar y caracterizar puntos cuánticos de ZnO en solución acuosa.
- Optimizar el grosor de las capas de la matriz polimérica (PMMA) que será utilizada para la aplicación de recubrimientos de películas delgadas con puntos cuánticos de ZnO embebidos.
- Fabricar celdas fotovoltaicas de silicio cristalino y aplicar los puntos cuánticos de ZnO dispersados en PMMA por la técnica *spin-coating*.
- Caracterizar los parámetros de desempeño de las celdas fotovoltaicas de silicio antes y después de la aplicación de capas de puntos cuánticos de ZnO fotoluminiscentes.

Introducción

Los semiconductores binarios II-VI como el sulfuro de cadmio (CdS), telururo de cadmio (CdTe) y óxido de zinc (ZnO) representan un importante campo de investigación debido a sus propiedades optoelectrónicas y se encuentran en desarrollo continuo como materiales nanoestructurados [1].

El binario II-VI sulfuro de cadmio, es un semiconductor de banda prohibida directa con una separación energética entre la banda de valencia y la banda de conducción de 2.42 eV [2] con aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos que operen a longitudes de onda entre el azul y el verde [3], películas delgadas de CdS tipo *n* obtenidas mediante depósito por baño químico (CBD) son ampliamente utilizadas como material ventana en celdas fotovoltaicas CdS/CdTe comerciales con eficiencias de conversión mayores al 20 % [4]. Adicionalmente para el caso de celdas fotovoltaicas de cobre, indio, galio, selenio (CIGS) [5], se ha registrado el récord mundial de eficiencia, con un valor de 20.3 % en celdas de este tipo, utilizando ventanas de CdS obtenidas mediante CBD [6]. Estos excelentes resultados se deben en parte a que el material ventana de CdS obtenido por esta técnica, tiene la peculiaridad de incrementar el tiempo de vida de sus portadoras de carga en exceso y de mejorar la alineación de las bandas en la interface de la heterounión [7].

Se ha demostrado que la impurificación de películas delgadas con metales de transición mejora las propiedades luminiscentes de la matriz CdS por la creación de centros luminiscentes en los niveles trampa generados por la impureza [8].

Para aplicaciones en la electrónica, se puede obtener CdS tipo *p* después de un determinado nivel de impurificación con cobre, lográndose el cambio del tipo de portadores en exceso de tipo *n* a tipo *p*, además del incremento de la conductividad eléctrica hasta en 9 órdenes de

magnitud [9]. Adicionalmente, películas delgadas de CdS son parte de las capas activas de transistores y fototransistores de película delgada (TFT y TFPT) por su excelente respuesta óptica y movilidad electrónica [10].

Algunas de las técnicas utilizadas para la obtención del binario II-VI CdS son: sol-gel [11], transporte de vapor a corta distancia (CSVT) [12], depósito por láser pulsado (PLD) [13], pulverización por radiofrecuencia (RF) [14], deposición química de metales orgánicos en fase de vapor (MOCVD) [15], pirolisis por aspersion (SP) [16], adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR) [17] y depósito por baño químico (CBD) [18], siendo esta última la que será utilizada en el presente trabajo para la obtención del material matriz y su impurificación con el ion cobre Cu^{2+} .

La técnica depósito por baño químico, utiliza una reacción química controlada para la obtención de la película mediante un agente complejante [19] y fue elegida para este proyecto por ser una técnica que no requiere alto vacío, temperaturas elevadas y no genera desprendimiento de gases tóxicos, por lo que se considera amable con el medio ambiente [20]. Esta técnica permite depositar películas en grandes áreas con buena reproducibilidad, convirtiéndose en una técnica de producción a gran escala [21].

El telururo de cadmio (CdTe) es otro prominente semiconductor del grupo II-VI con banda prohibida de transición directa y con una separación energética de 1.48 eV [22], lo que permite su utilización en aplicaciones optoelectrónicas como: celdas fotovoltaicas de película delgada de alta eficiencia [23][24][25], detectores de radiación [26][27] y filtros ópticos [28].

El telururo de cadmio nanoestructurado, particularmente en la forma de puntos cuánticos, exhibe interesantes características como un espectro de excitación ancho y un espectro de emisión intenso, con curvas de emisión estrechas y dependientes del tamaño de partícula [29]. Esto permite una nueva gama de aplicaciones como sondas biológicas luminiscentes

[30][31] y dispositivos de iluminación de alta eficiencia [32]. Se ha demostrado que películas delgadas de polimetilmetacrilato (PMMA) con puntos cuánticos CdTe embebidos, aplicadas en la superficie de celdas fotovoltaicas de silicio promovieron mejoras relativas en la eficiencia de conversión de hasta 6.75 % [33]. Existe la posibilidad de incrementar aún más la eficiencia de conversión si se mejora la sensibilidad de los puntos cuánticos de CdTe en el rango de iluminación ultravioleta (300 – 400 nm) y mejorando la dispersabilidad de los puntos cuánticos de CdTe en la solución no polar de PMMA. Las partículas de sílice (SiO_2) tienen luminiscencia azul cuando son excitadas con longitudes de onda menores a 400 nm [34]. Esta característica óptica puede aprovecharse al recubrir la superficie de los puntos cuánticos de CdTe con SiO_2 para que actúe como un sensibilizador para la radiación UV mediante transferencia de energía radiativa.

Adicionalmente, la integración de puntos cuánticos coloidales sintetizados por química suave en matrices sólidas es esencial para el desarrollo de nuevos dispositivos fotónicos. Se han incorporado de manera exitosa puntos cuánticos coloidales sintetizados en soluciones no polares dentro de polímeros para obtener dispositivos de estado sólido [35][36], desafortunadamente la síntesis de puntos cuánticos de CdTe hidrofóbicos requiere condiciones de atmósfera inerte [37][38][39] debido a la alta reactividad de algunos de los precursores con el oxígeno, esto incrementa la complejidad y el costo del proceso de síntesis. Por otro lado, se pueden obtener puntos cuánticos de CdTe de alta calidad solubles en agua bajo condiciones estándar de laboratorio [40], con la ventaja adicional de no requerir precursores altamente peligrosos como el H_2Te , con la desventaja de ser inmiscibles en solventes no polares, lo cual es requerido para su dispersión en matrices poliméricas como PMMA, la cual es ampliamente utilizada por su resistencia a la intemperie y su transparencia

a la radiación en el rango ultravioleta y visible [41]. La modificación de la superficie de los puntos cuánticos CdTe obtenidos en agua mediante el recubrimiento de SiO₂ podría mejorar la dispersabilidad de las partículas CdTe@SiO₂ en un solvente no polar como el cloroformo [42]. La mejora de la dispersabilidad en un solvente no polar puede permitir la fabricación de películas delgadas de PMMA con puntos cuánticos de CdTe uniformemente distribuidos y con una óptima respuesta a la radiación UV para aplicaciones fotovoltaicas. Adicionalmente el recubrimiento de sílice podría utilizarse para la obtención de polvos altamente luminiscentes para su aplicación como fósforos en aplicaciones de iluminación.

El óxido de zinc (ZnO) es otro ejemplo importante de semiconductor II-VI que puede obtenerse en forma de puntos cuánticos mediante química suave. El ZnO tiene una banda prohibida directa con una separación energética entre las bandas de valencia y de conducción de 3.37 eV [43] con múltiples aplicaciones optoelectrónicas que abarcan desde láseres con emisión azul [44] hasta celdas fotovoltaicas [45]. Aunque el óxido de zinc en bulto cuenta con transiciones excitónicas radiativas en el rango UV, gracias a una fuerte energía de enlace del excitón (60 meV) [46], son de particular interés las emisiones relacionadas con defectos ubicadas en el espectro visible presentes en nanocristales de ZnO [47][48] y que pueden ser absorbidas de manera más eficiente por celdas fotovoltaicas de silicio. Adicionalmente, las películas delgadas de PMMA, en donde se dispersaran los puntos cuánticos de ZnO pueden funcionar como capas antirreflejantes por su índice de refracción cercano a 1.5 [49] en el rango de longitudes de operación de una celda fotovoltaica de silicio (~ 300 – 1100 nm). La combinación del efecto antirreflejante del PMMA sumado con la conversión espectral UV a visible de los puntos cuánticos de ZnO puede incrementar la eficiencia de conversión de una celda fotovoltaica de silicio.

1 Semiconductores II-VI y sus aplicaciones

Los semiconductores II-VI están formados por la combinación de un metal del grupo IIB (Zn, Cd, Hg) con un catión del grupo VIA (O, S, Se, Te). Los compuestos II-VI cristalizan principalmente en las estructuras cristalográficas zincblenda y wurtzita, o bajo determinadas condiciones, en las combinaciones policristalinas de ambas estructuras [50][51].

El enlace químico de los compuestos II-VI es una mezcla entre los tipos covalente y iónico. El carácter covalente del enlace promueve enlaces fuertes de los electrones de valencia de sus elementos dentro de la red cristalina, pero los semiconductores II-VI se diferencian de otros semiconductores covalentes por su distribución de carga. Los semiconductores monoatómicos como el silicio tienen su distribución electrónica localizada alrededor del centro de cada átomo, los semiconductores II-VI como el CdS, CdTe o ZnO estudiados en el presente trabajo tienen su distribución electrónica alrededor del átomo más electronegativo (grupo VI), quedando los átomos del grupo II con una ionización positiva, otorgándole el carácter iónico a estos compuestos [52].

Una de las razones que impulsan el estudio de los semiconductores II-VI es la naturaleza directa de sus transiciones electrónicas (Figura 1.1), que al no requerir de la asistencia fonónica (vibración de la red) para ocurrir [53], promueve un alto coeficiente de absorción óptico. La estructura cristalina de los semiconductores II-VI les permite contar con un momento cristalino cero ($k = 0$) en la parte inferior de la banda de conducción, convirtiéndolos en *semiconductores de banda prohibida directa*, con transiciones electrónicas directas por perturbación óptica, lo que permite su utilización en dispositivos optoelectrónicos. Para el caso de los *semiconductores de banda prohibida indirecta* como el

silicio o el germanio, la banda de conducción se encuentra en un valor de k diferente de cero, por lo que el “salto” del electrón entre bandas no se dará de manera directa y no tienen buena interacción con la luz.

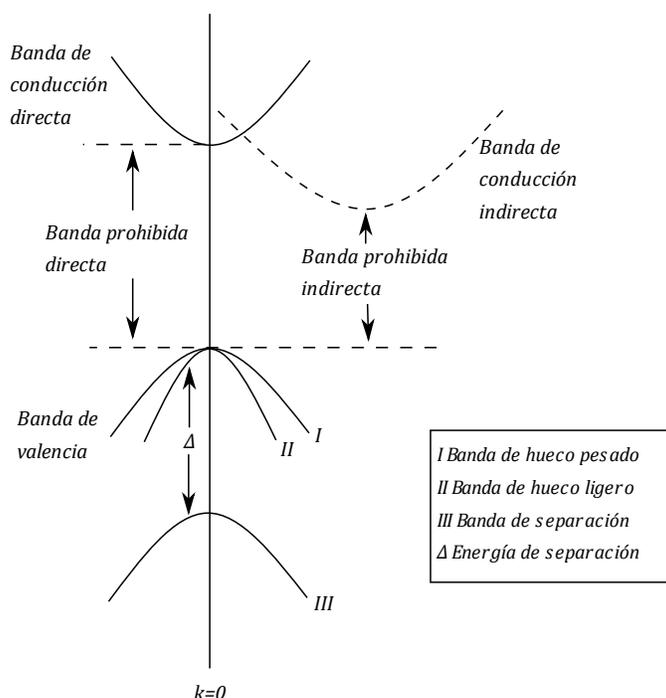


Figura 1.1. Bandas de energía de semiconductores directos e indirectos.

La característica banda prohibida directa de los semiconductores II-VI ya se está explotando comercialmente en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia basados en películas delgadas CdS/CdTe [54].

En los últimos años, los puntos cuánticos fabricados a partir de semiconductores II-VI se convirtieron en un importante campo de investigación [55]–[57] debido a sus atractivas propiedades optoelectrónicas promovidas por el efecto de confinamiento cuántico [58][59] con un amplio abanico de aplicaciones, que incluyen desde sensores biomédicos [60], medidores de pH [61], marcadores biológicos [62] hasta láseres con emisiones en el espectro visible [35], [63], [64]. Además de estas novedosas aplicaciones, los puntos cuánticos

semiconductores empiezan a tomar gran importancia en los campos de energía fotovoltaica e iluminación.

1.1 Películas delgadas nanoestructuradas

La importancia de las películas delgadas en la óptica fue reconocida por primera vez en el siglo XVII. En 1675 Isaac Newton hizo observaciones sobre los colores en películas delgadas transparentes (normalmente de agua entre dos superficies de vidrio de diferente curvatura) y mediante consideraciones geométricas logró relacionar los patrones de colores con el grosor de las películas. Al fenómeno descrito, ilustrado en la Figura 1.2, se le denominó *anillos de Newton*, en donde una superficie de vidrio plana entra en contacto con un vidrio convexo. Si se utiliza una fuente de iluminación monocromática, se puede observar el reflejo de anillos concéntricos con proporciones de radio $\sqrt{1}$, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, etc.

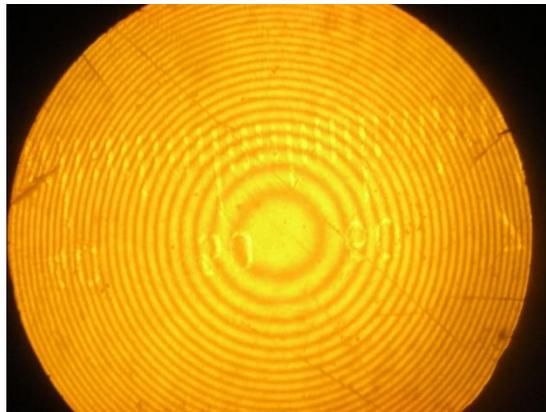


Figura 1.2. Anillos de Newton observados a través de un microscopio. Se utilizó un lente convexo de 20 cm iluminado por una lámpara de sodio. (Warrencarpani, CC0, via Wikimedia Commons).

Aunque la naturaleza ondulatoria de la luz no era todavía aceptada universalmente, estas observaciones y otras, como que los anillos de luz roja tenían radios mayores que los de luz violeta, fueron las primeras caracterizaciones de las películas delgadas. Desde entonces, se han encontrado características ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas distintivas de este

tipo de materiales. Esto lleva a las aplicaciones modernas de las películas delgadas, como capas antirreflejantes, filtros ópticos y componentes electrónicos como resistencias, capacitores, transistores de película delgada y celdas fotovoltaicas.

La definición de lo que es una película delgada depende de los límites clásicos del parámetro físico que se esté evaluando. Por ejemplo, los efectos ópticos se aprecian en grosores alrededor de 500 nm, por estar dentro del mismo orden de magnitud que la luz visible, o por el grosor en el cual determinado voltaje produce un campo eléctrico que lleva a un comportamiento no lineal ($1 \mu\text{m}$) [65]. De manera general se puede hablar de una película delgada si se tiene un material con un grosor menor a $1 \mu\text{m}$ depositado en algún sustrato por una técnica física o química. Las propiedades ópticas y electrónicas también son dependientes de la estructura de la película delgada, que a su vez es dictaminada por la técnica de depósito. Tal como se mencionó en la introducción de este trabajo, la técnica de depósito utilizada será depósito por baño químico, por lo que las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas serán determinados por el control y modificación de esta técnica de síntesis, que será detallada en la sección de materiales y métodos. El crecimiento de una película delgada en un sustrato ocurre lentamente debido a la influencia de un agente complejante permitiendo la obtención de materiales nanoestructurados [66] donde el confinamiento cuántico [67] puede modificar sus características ópticas [68] y eléctricas [69].

El depósito por baño químico (CBD), es una técnica utilizada para producir películas cristalinas y amorfas de compuestos sólidos inorgánicos y no metálicos mediante la inmersión de sustratos cristalinos y amorfos en una solución acuosa. Las temperaturas usualmente utilizadas en la síntesis se encuentran en el rango de $0 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ a tiempos cortos. El pH y la concentración de la solución inducen una fase sólida con la consecuente formación

de una película en un sustrato, sin la necesidad de un tratamiento térmico y con el beneficio adicional de no requerir equipo complejo para su realización, lo que la convierte en una técnica aplicable para producción en serie.

Para depositar un compuesto $MX_{n/2}$ por CBD, se requerirán una o más sales de metal M^{n+} y una fuente de calcogenuro X ($X = O, S, Se, Te$) en solución acuosa. Típicamente estas sales (cloruros, nitratos, sulfatos o acetatos) son elegidas por su solubilidad en agua, bajo costo y disponibilidad, como es el caso del cloruro de cadmio ($CdCl_2$) utilizado como fuente del ion Cd^{2+} en el presente trabajo.

Se pueden obtener productos con múltiples metales (impurificaciones o soluciones sólidas) si los metales adicionados tienen comportamientos similares de precipitación en las condiciones de temperatura y pH de la síntesis de los materiales principales.

Se utiliza un agente acomplejante con el propósito de controlar la velocidad de formación del sólido. Normalmente, estos agentes proveen ligandos con una mayor afinidad al ion metálico respecto al calcogenuro, haciendo más lentas las reacciones de hidrólisis que llevan a la formación de la fase sólida. Cuando el compuesto contiene varios metales con rangos de hidrólisis muy distintos, el agente acomplejante es muy útil para controlar la cinética de depósito de las especies que se hidrolizan con una mayor velocidad. Los niveles de concentración del acomplejante se establecen en base a la concentración del precursor metálico.

Las fuentes de calcogenuro para películas que no son óxidos normalmente se utilizan en concentraciones entre $0.01 - 0.1 M$, este rango de concentraciones sirve como un parámetro de control adicional de la velocidad de depósito de las películas. Entre las fuentes más

comunes de iones S^{2-} se encuentran la tiourea ($SC(NH_2)_2$) [69] y la tioacetamida (C_2H_5NS) [70].

Las películas delgadas de CdS evaluadas en el presente trabajo se obtuvieron mediante la técnica de depósito por baño químico (CBD) con las modificaciones pertinentes para permitir la impurificación con el ion metálico. Las películas de CdS impurificadas con Cu^{2+} *in-situ* buscan la creación de nuevos centros luminiscentes que potencialmente puedan ser explotados en un material ventana para celdas fotovoltaicas.

1.1.1 Material ventana para aplicaciones fotovoltaicas

Los semiconductores II-VI basados en cadmio como CdS y CdTe, son de gran importancia en la industria fotovoltaica debido a sus valores de energía de banda prohibida y sus altos coeficientes de absorción. La estructura básica de una celda solar se muestra en la Figura 1.3.

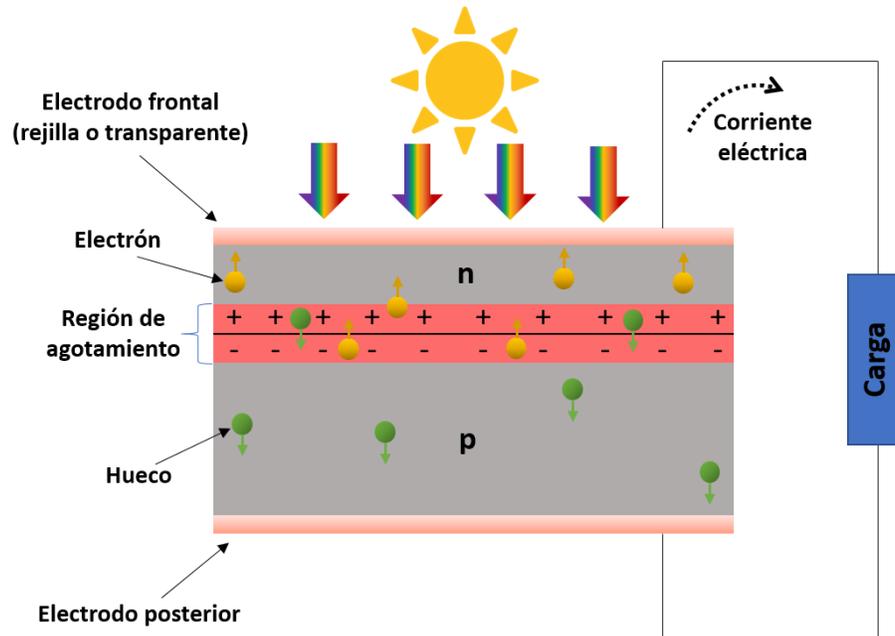


Figura 1.3. Estructura básica de celda fotovoltaica.

Una celda fotovoltaica típica cuenta con una unión de semiconductores con impurezas tipo n y tipo p . El diodo formado puede ser una homounión cuando es obtenido con el mismo

material base o una heterounión cuando son utilizados materiales diferentes. Para una absorción óptima de la radiación solar incidente se utilizan capas antirreflejantes. Los fotones incidentes en la superficie de la celda fotovoltaica con energía superior a la banda prohibida son absorbidos por el material semiconductor. Se promueven electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, creándose pares electrón-hueco en la región de agotamiento. En la unión $p-n$ (región de agotamiento), las portadoras de carga negativas (electrones) se difunden desde la parte n de la región de agotamiento y después de difundirse a través de la unión $p-n$, son aceleradas hacia la región n del semiconductor. Para el caso de las portadoras de carga positiva (huecos), estas se difunden desde la región p de la unión $p-n$ y son aceleradas hacia la región p del material. Si se conecta una carga externa en los electrodos del dispositivo ocurrirá un flujo de los electrones acumulados en la región n para recombinarse con los huecos de la región p , provocando una corriente eléctrica. Los parámetros básicos para describir el desempeño de una celda fotovoltaica son: la densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}), el voltaje de circuito abierto (V_{OC}) y el factor de forma (FF).

El parámetro densidad de corriente de corto circuito J_{SC} se obtiene cuando las terminales de salida de la celda están en corto circuito y las cargas fotogeneradas fluyen libremente a través del conductor. La corriente de corto circuito está determinada por la respuesta espectral del dispositivo, el grosor de la unión, la resistencia interna del dispositivo (por defectos cristalinos) y de las terminales (contactos no ideales).

Cuando la celda fotovoltaica no tiene ninguna carga conectada, la acumulación de electrones y huecos fotogenerados provoca el voltaje de circuito abierto V_{OC} que está definido por la ecuación del diodo

$$V_{OC} = \frac{I_F k_B T}{e} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_0} + 1 \right) \quad (1.1)$$

donde e es la carga del electrón, I_F el factor de idealidad del diodo, J_0 la densidad de corriente de saturación inversa, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Cabe señalar que, en condiciones normales de operación, las celdas fotovoltaicas están en un régimen intermedio, con un valor de resistencia finita, por lo que existirá un cierto voltaje provocado por la acumulación de electrones en la región n y huecos en la región p , que provocaran una cierta repulsión hacia las cargas fotogeneradas reduciendo el flujo de corriente.

El factor de forma FF (Figura 1.4) describe la relación entre la máxima potencia de salida $P_m = V_m J_m$ entregada por la celda contra el producto de V_{OC} y J_{SC} .

$$FF = \frac{P_m}{V_{OC} J_{SC}} = \frac{V_m J_m}{V_{OC} J_{SC}} \quad (1.2)$$

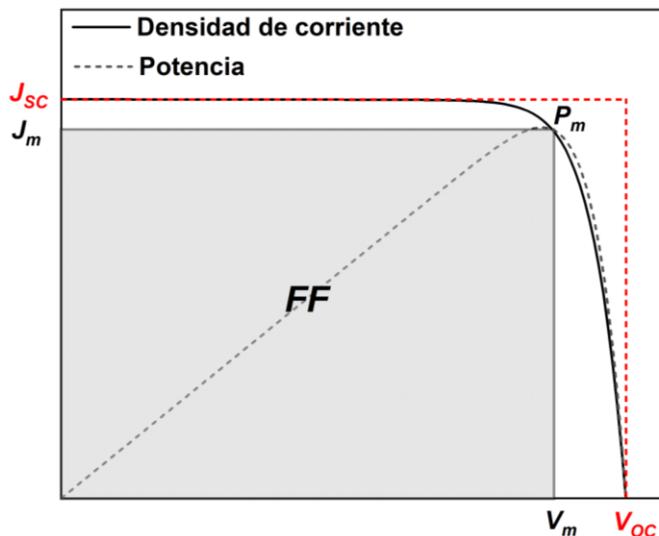


Figura 1.4. Parámetros de desempeño de una celda fotovoltaica.

La eficiencia de conversión de potencia de la celda (PCE) queda determinada como la relación entre la potencia de salida máxima P_m y la potencia incidente otorgada por la fuente de iluminación P_S .

$$PCE = \frac{P_m}{P_s} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_s} \quad (1.3)$$

Las celdas fotovoltaicas son fabricadas típicamente a partir de semiconductores como el silicio, compuestos III-V como el GaAs, o semiconductores II-VI basados en Zn o Cd. El alto coeficiente de absorción de los semiconductores directos como el CdTe (mayor que 10^5 cm^{-1} en 700 nm) permite absorber más del 90% de la radiación incidente con solo 2 μm de grosor, reduciendo la cantidad de semiconductor requerido para la fabricación. Esto permite obtener celdas fotovoltaicas de alta eficiencia y bajo costo. Aunque se han fabricado celdas de homounión de CdTe, el proceso de impurificación requerido para la formación de la unión $p-n$ resulta inestable con el paso del tiempo [71].

Se pueden evitar los problemas asociados con la impurificación tipo n del CdTe fabricando una celda fotovoltaica de heterounión utilizando CdS tipo n nativo y CdTe tipo p nativo. Las celdas CdS/CdTe han demostrado altas eficiencias en la práctica (20.3 %) [4] representando una alternativa viable para las celdas de silicio.

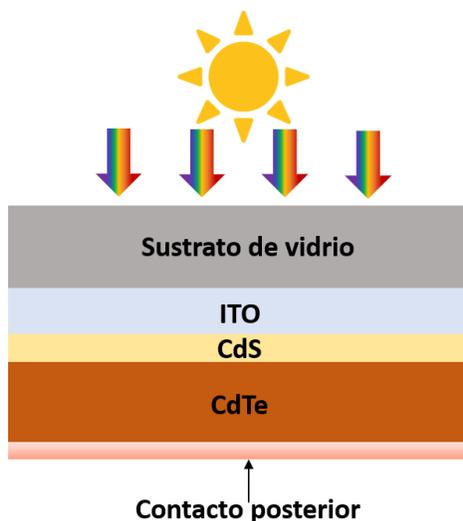


Figura 1.5. Estructura típica de una celda fotovoltaica CdS/CdTe

Una celda CdS/CdTe típica (Figura 1.5), está fabricada a partir de un sustrato de vidrio, el cual tiene un recubrimiento conductor de óxido de indio estaño (ITO) que servirá como

contacto superior. En el sustrato se depositan las capas de CdS tipo *n* y CdTe tipo *p*, requeridos para formar el diodo. El contacto posterior debe de ser de un metal con una función de trabajo compatible con la afinidad electrónica del CdTe (~ 5.7 eV) [72] como el oro. Se continúa trabajando activamente en diferentes electrodos basados en aluminio y ZnTe/Cu, buscando lo más cercano a un contacto óhmico y así reducir la barrera Schottky que afecta mayormente a la interfaz CdTe/Metal (Figura 1.6). Dentro del proceso de fabricación de las celdas fotovoltaicas CdS/CdTe, la técnica deposito por baño químico (CBD) es de especial importancia para la obtención de la capa ventana de CdS ya que permite obtener películas en escala nanométrica (100 - 200 nm), con grosor suficiente para crear la unión *p-n* y minimizando la absorción óptica en el material ventana. Un beneficio ambiental que raras veces se menciona con respecto a la fabricación de celdas fotovoltaicas CdS/CdTe, es el aprovechamiento del cadmio obtenido como subproducto de la extracción industrial del zinc [73][74].

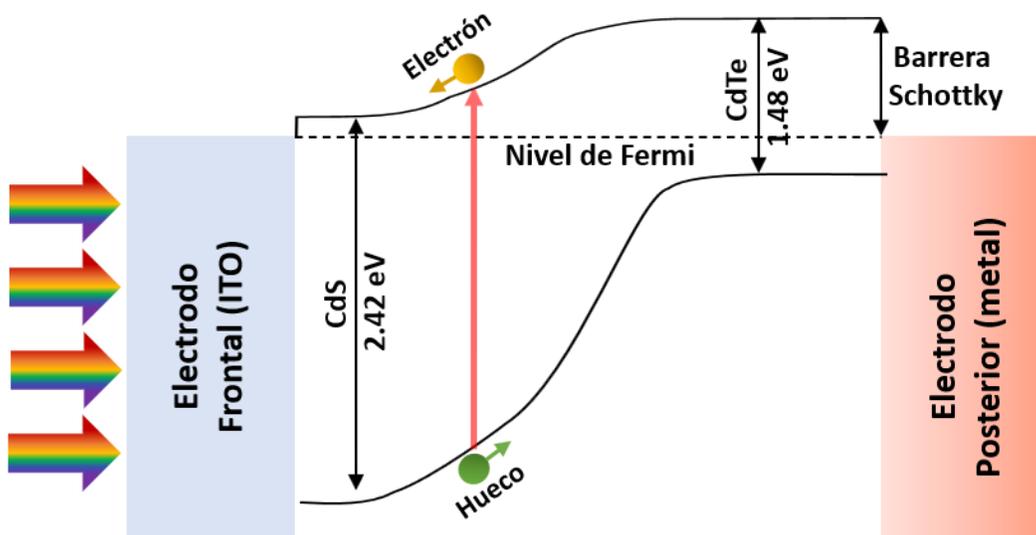


Figura 1.6. Diagrama de bandas de celda fotovoltaica CdS/CdTe.

Al incidir el espectro solar en una celda fotovoltaica CdS/CdTe la capa de CdS será transparente para la radiación con energía menor a 2.42 eV. La radiación solar transmitida

por el material ventana (CdS) podrá ser absorbida por la capa de absorción (CdTe) con una banda prohibida menor (1.48 eV). La separación de cargas se llevará a cabo en la heterounión CdS/CdTe (Figura 1.6), pudiendo ser extraída por los contactos.

1.2 Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos (QDs), son nanocristales semiconductores que exhiben confinamiento en las tres dimensiones espaciales, discretizándose los estados energéticos de los electrones, huecos y excitones con valores dependientes del tamaño de la partícula. Adicionalmente, la relación superficie/volumen se incrementa, mejorando sus propiedades optoelectrónicas.



Figura 1.7. Puntos cuánticos de a) CdTe y b) ZnO bajo iluminación ultravioleta, las características de absorción y emisión son dependientes del tamaño de la partícula.

Algunos parámetros importantes para la clasificación de estos nanocristales son: el parámetro de red a_L , el radio de excitón de Bohr a_B^* y la longitud de onda λ que esta asociada a la transición óptica de más baja energía del semiconductor.

Si el radio del nanocristal R está cercano al valor de a_L , el material solo se puede describir de manera adecuada en términos de la mecánica cuántica. Cuando $a_L \ll R \ll \lambda$ un nanocristal se puede tratar utilizando el modelo de la partícula en una caja. El valor del radio del nanocristal R divide el rango de tamaño mencionado en dos sub-rangos; $R \gg a_B^*$ y $R \ll a_B^*$,

cada uno con diferentes interpretaciones de las propiedades dependientes del tamaño, ya sea en términos de un excitón hidrogenoide (confinamiento débil) o como un par electrón-hueco (confinamiento fuerte).

Efros [75] derivó expresiones analíticas para una caja de potencial esférica, las cuales fueron explicadas en detalle por Woggon y Gaponenko [76] para los dos regímenes de confinamiento.

El régimen de confinamiento débil ocurre en puntos cuánticos “grandes”, de radios R pequeños, pero algunas veces más grandes que el radio de excitón de Bohr a_B^* , en este caso ocurre la cuantización del centro de masa del excitón. La energía cinética de un excitón confinado en una caja esférica se expresa como

$$E_{nml} = E_g - \frac{Ry^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{ml}^2}{2MR^2}, \quad n, m, l = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4)$$

donde χ_{ml} son las raíces de la función Bessel, \hbar es la constante de Planck reducida, $M = m_e^* + m_h^*$ es la masa del excitón, m_e^* y m_h^* son las masas efectivas del electrón y hueco, respectivamente. Ry^* es la energía de Rydberg del excitón, la cual describe la energía de ionización del estado energético más bajo del excitón. Un excitón en un punto cuántico de geometría esférica se caracteriza mediante el número cuántico n , el cual describe su estado interno, derivado de la interacción electrón-hueco (1S, 2S, 2P, 3P, 3D...) y por los números cuánticos m y l que describen los estados del movimiento del centro de masa en la presencia de una barrera de potencial con simetría esférica (1s, 1p, 1d..., 2s, 2p, 2d...). Para S(s), P(p), D(d), F(f)... se tendrán valores $l = 0, 1, 2, 3...$ respectivamente de manera análoga a la espectroscopía atómica. Para el estado energético más bajo 1S1s ($n = 1, m = 1, l = 0$), con un valor de $\chi_{10} = \pi$, la energía puede expresarse como

$$E_{110} = E_g - Ry^* + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2MR^2} \quad (1.5)$$

Dado que, $M = m_e^* + m_h^*$ y la masa reducida del electrón y del hueco está definida como $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$, la Ecuación (1.5) puede ser escrita como

$$E_{110} = E_g - Ry^* \left[1 - \frac{\mu}{M} \left(\frac{\pi a_B^*}{R} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

La primera resonancia excitónica en un punto cuántico esférico tiene un cambio de energía dado por

$$\Delta E_{110} = Ry^* \left[\frac{\mu}{M} \left(\frac{\pi a_B^*}{R} \right)^2 \right] \quad (1.7)$$

Cuando $R \gg a_B^*$, el valor de la Ecuación (1.7) es pequeño comparado con Ry^* . Esta es la justificación del término “confinamiento débil”. El régimen de confinamiento débil ocurre normalmente en semiconductores I-VII, con radios de excitón de Bohr pequeños y energías de Rydberg elevadas.

El régimen de confinamiento fuerte corresponde a la condición $R \ll a_B^*$, en este límite, el electrón y hueco no están en estado ligado como en el caso del excitón hidrogenoide. Bajo esta condición de no interacción entre el electrón y el hueco, se puede realizar una buena aproximación del movimiento del electrón y el hueco de manera separada. Los niveles de energía del electrón y el hueco “libres” en una caja de potencial esférico viene dado por

$$E_{ml}^e = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{ml}^2}{2m_e^* R^2}, \quad E_{ml}^h = -\frac{\hbar^2 \chi_{ml}^2}{2m_h^* R^2} \quad (1.8)$$

La energía cinética de punto cero (banda de valencia) del electrón y el hueco para el estado más bajo en la caja es considerablemente más grande que el valor de Ry^* . Las leyes de conservación del momento y la energía definen las reglas de selección para las transiciones ópticas que acoplan los estados del electrón y el hueco con los mismos números cuánticos principal n y orbital l . El espectro de absorción se reducirá a bandas discretas con energías

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2} \quad (1.9)$$

Los puntos cuánticos que se encuentran en el régimen de confinamiento fuerte también son referidos como “átomos artificiales”, debido al espectro óptico discretizado dependiente del tamaño (número de átomos), en analogía a un átomo real en donde el espectro discreto es controlado por el número de nucleones.

Debido al alto confinamiento de los pares electrón-hueco y el potencial generado por la estructura cristalina, se utiliza un Hamiltoniano para dos partículas, incluyendo dos términos de energía cinética, evaluándose también el potencial de Coulomb y el potencial de confinamiento. Estas importantes consideraciones fueron sugeridas por primera vez por Brus [58]. Este sistema está descrito por el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|r_e - r_h|} + V_e(r_e) + V_h(r_h) \quad (1.10)$$

donde ε es la permitividad del material, r_e y r_h los vectores de radio del electrón y el hueco, $V_e(r_e)$ y $V_h(r_h)$, los potenciales de confinamiento del electrón y hueco. Se resolvió la ecuación de Schrödinger utilizando una aproximación parabólica de las bandas, sin considerar los potenciales $V_e(r_e)$ y $V_h(r_h)$. Para evitar el rompimiento de la simetría en el caso $R \approx a_B^*$ (régimen de confinamiento intermedio), se propuso posicionar al hueco en el centro del punto cuántico bajo la condición $m_h^* \gg m_e^*$ con un potencial creado por el movimiento del electrón dentro del punto cuántico. Bajo las condiciones anteriores y para el caso particular donde $R \leq a_B^*$ [76], la primera energía de estado excitado de un punto cuántico E_{QD} resulta en

$$E_{QD} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi}{2R^2 \mu} - \frac{1.8e^2}{4\pi \epsilon R} \quad (1.11)$$

El término $e^2/\epsilon R$ describe la interacción efectiva de Coulomb del electrón-hueco en un medio dieléctrico con permitividad ϵ . Para puntos cuánticos pequeños (régimen de confinamiento fuerte), el impacto de las interacciones de Coulomb en el estado de energía base es más grande que en cristales en bulto. Bajo la condición $R \leq a_B^*$ con la que fue obtenida la Ecuación (1.11), los puntos cuánticos semiconductores fabricados a partir de elementos de los grupos II-VI como el CdTe ó ZnO se pueden considerar dentro del régimen de confinamiento fuerte [30].

A partir de la década de 1980 se empezaron a explorar métodos de síntesis basados en el crecimiento de los nanocristales en soluciones coloidales [77], esto buscando reemplazar los métodos tradicionales de confinamiento de semiconductores por estrés físico dentro de una matriz vítrea [78][79][80]. A partir de la década de 1990 las técnicas basadas en química suave se desarrollaron de gran manera para la obtención de puntos cuánticos con buena monodispersidad, emisiones eficientes y control del tamaño [81]–[84], que siguen desarrollándose hasta la actualidad [85][86].

El proceso de crecimiento de los nanocristales coloidales puede ser explicado de manera general en dos pasos: nucleación y crecimiento.

Existen dos tipos de procesos de nucleación: si el proceso se inicia solo por la interacción de los componentes de la solución precursora (nucleación homogénea) o es promovida por impurezas en la solución (nucleación heterogénea).

En la nucleación homogénea, la formación de núcleos de una sustancia bajo la temperatura de *liquidus* es un proceso estocástico que involucra fluctuaciones de la densidad del medio,

donde algunos átomos se ensamblan para formar pequeños cristales que son termodinámicamente estables. La condición de estabilidad se alcanza cuando la fluctuación de composición y temperatura en un volumen determinado pueda generar ensembles estables. La formación de una fase cristalina depende del cambio en la energía libre de Gibbs ΔG dado por dos términos: un término negativo, que corresponde a la energía liberada por el proceso volumétrico de cristalización y un componente positivo que representa la energía requerida para la creación de una nueva superficie σ . Para el caso de núcleos esféricos con un radio r , la energía libre del sistema será

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.12)$$

El proceso de nucleación depende del resultado de la Ecuación (1.12). Si la formación de un nuevo cristalito (embrión) es termodinámicamente favorable, pero el radio es muy pequeño, el componente superficial será dominante, la energía libre total del sistema no será negativa y el embrión no será estable (Figura 1.8). Por otro lado, cuando el radio del embrión llega a ser lo suficientemente grande para tener un sistema estable, es llamado *núcleo de cristalización*.

El radio crítico de nucleación r_c corresponde al cambio máximo de energía libre y puede ser obtenido resolviendo el problema de optimización de la Ecuación (1.12) en términos de r

$$\frac{d\Delta G}{dr} = -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma \quad (1.13)$$

definiendo $(d\Delta G/dr) = 0$, se obtiene r_c

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (1.14)$$

La energía de activación requerida para superar la barrera de nucleación se obtiene al combinar las Ecuaciones (1.12) y (1.14)

$$\Delta G_{max} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (1.15)$$

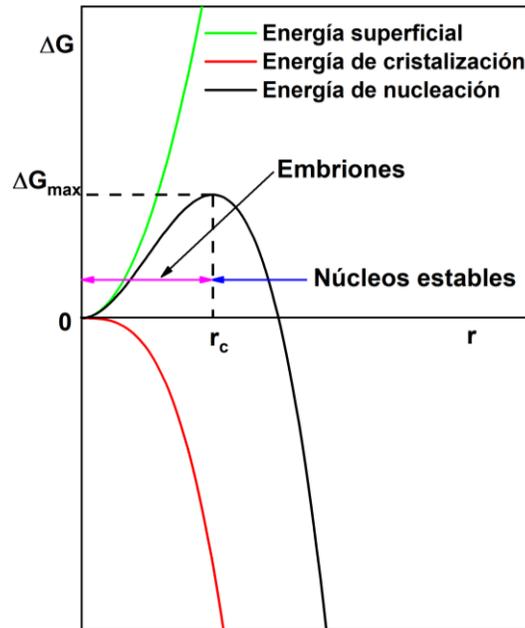


Figura 1.8. Dependencia de la energía libre de Gibbs del radio del cristalito.

El componente superficial σ tiene menor importancia termodinámica que ΔG_v (Ecuación 1.13), por lo que ΔG depende prácticamente solo de ΔG_v , la cual es proporcional al grado de subenfriamiento $T_L - T$ de la solución saturada

$$\Delta G_v = \frac{T_L - T}{T_L} L \quad (1.16)$$

donde T_L es la temperatura de *liquidus*, T es la temperatura de nucleación y L es el calor latente de fusión de la fase cristalina por unidad de volumen. Con un nivel menor de subenfriamiento, es decir, cuando la temperatura de nucleación se acerca a la de *liquidus*, el sistema tendrá mayor energía libre ΔG_{max} y la nucleación ocurrirá de manera espontánea. Para el caso limite donde $T_L = T$, la energía libre y radio crítico serán infinitos.

La cinética del proceso de nucleación se caracteriza por la velocidad de nucleación v_N , que describe el número de núcleos formados por unidad de tiempo. Esta depende de la temperatura T , la probabilidad de agrupación molecular por colisiones A para formar nucleos

estables y la energía de activación para la difusión E_D de los componentes químicos requeridos para la nucleación, quedando como

$$v_N = Ae^{\frac{-\Delta G_{max} + E_D}{kT}} \quad (1.17)$$

Cuando el subenfriamiento es bajo, el valor de ΔG_v también lo será, teniendo como consecuencia un valor elevado del parámetro ΔG_{max} , reduciéndose la velocidad de nucleación. Para el caso opuesto (gran subenfriamiento), el valor de ΔG_{max} se reducirá, si éste llega a ser igual que E_D , la velocidad de nucleación será máxima. Si la temperatura se reduce aún más el proceso sera dominado por E_D y v_N sera disminuida.

Cuando una solución saturada contiene partículas adicionales que no pertenecen a los precursores originales, el proceso de nucleación experimenta una modificación significativa y es llamada nucleación heterogénea. La existencia de superficies debidas a impurezas, burbujas o incluso las paredes del recipiente donde la reacción está ocurriendo reducen la energía superficial σ y como consecuencia el valor de la energía libre de Gibbs con respecto a la nucleación homogénea. La influencia de la fase heterogénea está dada por el ángulo de contacto θ que depende de la relación entre las tensiones superficiales de las diferentes fases

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{HS} - \sigma_{HC}}{\sigma_{CS}} \quad (1.18)$$

donde σ_{HS} representa la tensión superficial entre la heterogeneidad y la solución, σ_{HC} describe la tensión superficial entre la heterogeneidad y la fase cristalina primaria y σ_{CS} es la tensión superficial entre la fase cristalina y la solución.

La máxima energía libre de Gibbs para la nucleación en un proceso heterogéneo puede describirse como la energía libre del proceso homogéneo, multiplicada por un factor de proporcionalidad f_θ

$$(\Delta G_{max})_{het} = \Delta G_{max} f_{\theta} \quad (1.19)$$

$$f_{\theta} = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (1.20)$$

Si no hay afinidad entre la heterogeneidad y la fase de nucleación, el ángulo de contacto tendrá un valor $\theta = 180^\circ$, obteniéndose $f_{\theta} = 1$. Para este caso, la nucleación ocurrirá como si se tratara de un proceso homogéneo. Para el caso contrario, en el límite $\theta = 0^\circ$ y $f_{\theta} = 0$ no habrá trabajo de nucleación.

Los núcleos estables con radio crítico formados por cualquiera de los dos procesos anteriormente descritos inician su crecimiento por depósitos sucesivos de material. El proceso de crecimiento depende de la nucleación y de la disponibilidad de los componentes requeridos para el crecimiento del cristal. La velocidad de crecimiento, de igual manera que la nucleación, depende de la temperatura (Figura 1.9)

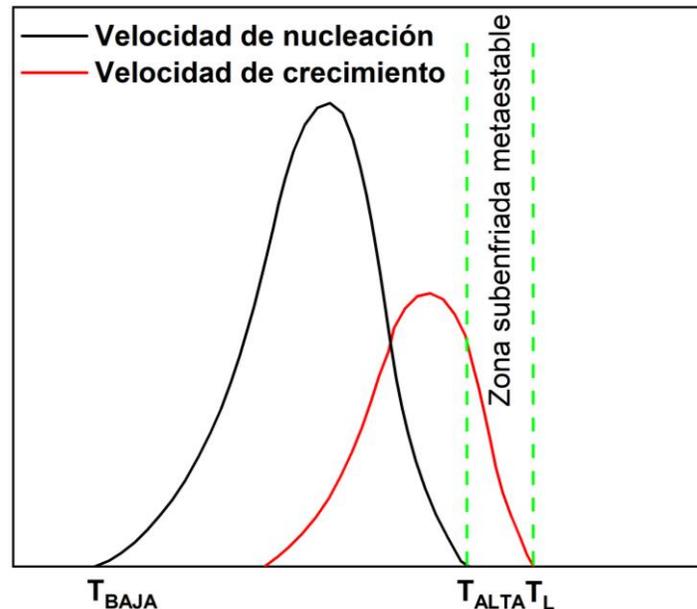


Figura 1.9. Velocidades de nucleación y de crecimiento en función de la temperatura.

A temperaturas elevadas, la velocidad de crecimiento es reducida, como consecuencia de la dificultad para disipar del sistema el calor de cristalización volumétrica liberado. A

temperaturas bajas, aunque se favorece la liberación del calor de cristalización, el crecimiento se ve frenado por el aumento de la viscosidad del medio, que dificulta la difusión de los elementos constituyentes del cristal.

La velocidad de crecimiento v_{gr} se define como el número de constituyentes depositados por unidad de tiempo y unidad de área en un núcleo y está definida como

$$v_{gr} = \left[a A e^{-\frac{E_D}{RT}} \right] \left[1 - e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \right] \quad (1.21)$$

donde a representa el crecimiento linear del cristal, A es el factor de frecuencia, R es la constante de los gases ideales y $\Delta G = \frac{T_L - T}{T_L} L$.

Para el caso de un solo componente, la velocidad de crecimiento puede ser expresada en términos del coeficiente de difusión

$$D = a^2 A e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (1.22)$$

Combinando las ecuaciones (1.45) y (1.46)

$$v_{gr} = \frac{D}{a} \left[1 - e^{-\frac{(T_L - T)}{RT_L T} L} \right] \quad (1.23)$$

Los valores máximos de nucleación y crecimiento mostrados en la Figura 1.9 raramente coinciden, estando la curva de nucleación centrada típicamente en temperaturas más bajas.

El control de la cinética de ambos procesos es esencial para poder obtener los resultados deseados en el crecimiento de nanopartículas como los puntos cuánticos.

1.2.1 Convertidores espectrales para celdas fotovoltaicas de silicio

Las celdas fotovoltaicas basadas en silicio son todavía las más empleadas a nivel mundial y siguen en desarrollo continuo [87][88]. El trabajo seminal de William Shockley y Hans J. Queisser [89] detalla teóricamente los límites de una celda solar de unión $p-n$ sencilla, modelando el espectro de radiación solar como un cuerpo negro a una temperatura de 6000 K, del cual se obtiene el límite máximo de eficiencia de 30 % de una celda fotovoltaica a temperatura ambiente ($T_c = 298$ K) con una banda prohibida de 1.1 eV. Cálculos más recientes utilizando el espectro de radiación solar AM 1.5G sugieren una eficiencia de 32.23 % a 1.1 eV, alcanzándose una máxima eficiencia de 33.16 % a 1.34 eV [90].

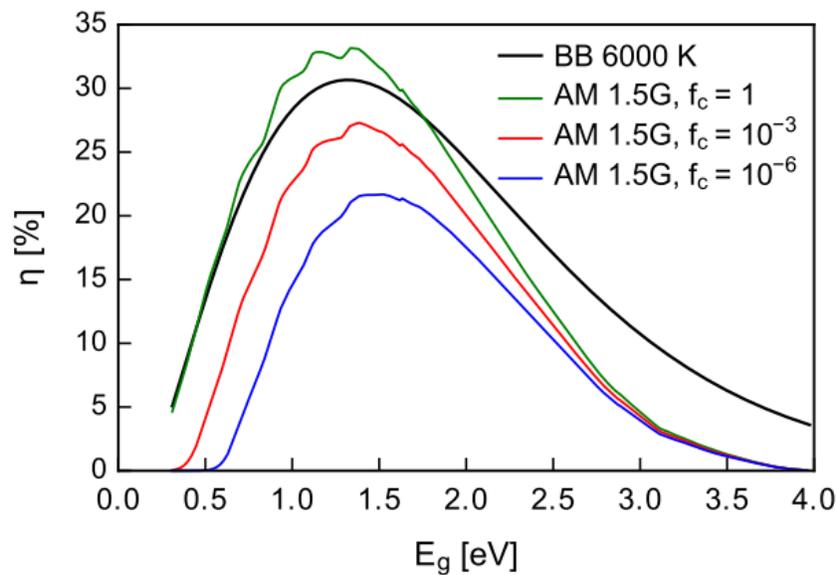


Figura 1.10. Límite de Shockley-Queisser para una celda fotovoltaica a temperatura ambiente iluminada por un cuerpo negro con una temperatura de 6000 K (curva negra) comparado con el mismo cálculo utilizando las condiciones estándar ($T_c = 298$ K, AM 1.5 G) considerando solo recombinación radiativa (curva verde) y fracciones de recombinación radiativa de 10^{-3} y 10^{-6} (curvas roja y azul respectivamente) [90].

El silicio cristalino tiene una separación energética entre la banda de conducción y la banda de valencia de 1.1 eV, la cual corresponde a una longitud de onda de 1100 nm. Este valor de banda prohibida coincide con el rango de energía sugerido por el límite de Shockley-Queisser (Figura 1.10), convirtiendo al silicio en un candidato adecuado para aplicaciones

fotovoltaicas. Desafortunadamente existen pérdidas asociadas con el espectro de radiación importantes que, en adición con la transparencia a longitudes de onda mayores a 1100 nm, son significativas y aparecen en energías que superan la banda prohibida. La energía en exceso de los fotones incidentes después de superar la banda prohibida es perdida como emisión de fonones en un proceso conocido como termalización [91]. Estas limitaciones se muestran en la Figura 1.11.

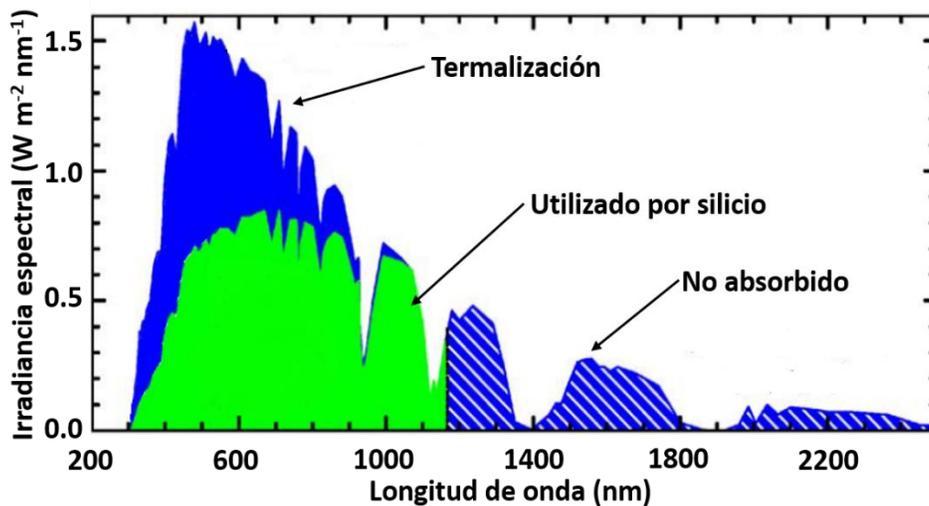


Figura 1.11. Pérdidas mínimas de una celda fotovoltaica de silicio (1.1 eV) y su localización en el espectro solar [92].

Otro parámetro de gran influencia en el desempeño de una celda fotovoltaica es la eficiencia cuántica externa (EQE), la cual se define como el ratio de los portadores de carga fotogenerados con una cierta energía incidentes en la celda fotovoltaica. Es importante considerar que el límite de Shockley-Queisser asume una eficiencia cuántica del 100 %. El valor máximo se alcanza cuando cada fotón incidente promueve un electrón a la banda de conducción y es recolectado en el electrodo del dispositivo. La eficiencia cuántica externa (EQE) de una celda se obtiene iluminando el dispositivo con una luz monocromática de longitud de onda λ y midiendo la fotocorriente I_{pc} quedando determinada por la siguiente relación

$$EQE(\lambda) = \frac{I_{pc}(\lambda)}{q\phi_{ph}(\lambda)} \quad (1.24)$$

donde q es la carga elemental y ϕ_{ph} es el flujo de fotones incidentes en la celda. El flujo de fotones se determina midiendo la EQE en un detector calibrado bajo la misma fuente de luz. El comportamiento de la curva de EQE está determinada por las pérdidas ópticas y eléctricas como la absorción parasita y las pérdidas por recombinación.

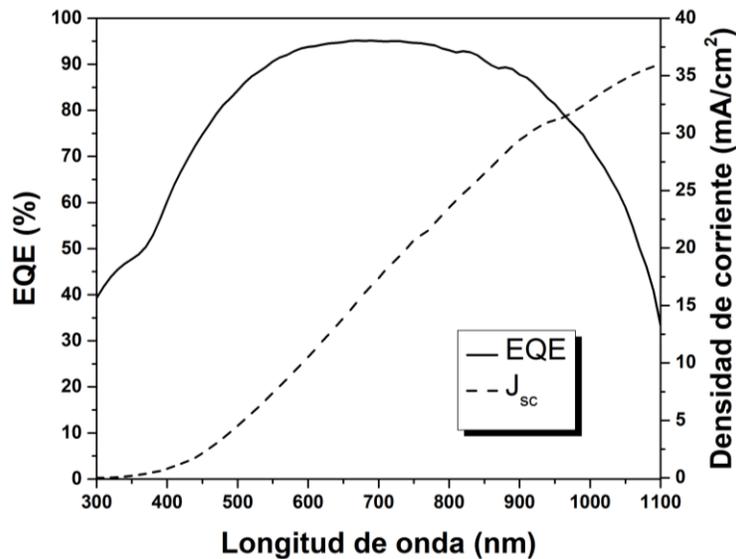


Figura 1.12. EQE y densidad de corriente de corto circuito de una celda fotovoltaica de silicio.

Analizando la Figura 1.12 se puede identificar un importante mecanismo de pérdida en la eficiencia cuántica externa de una celda de silicio. En el rango de longitudes de onda corta solo una pequeña parte de la luz es convertida en pares electrón-hueco debido a la absorción superficial. Esta absorción parásita es consecuencia de la baja profundidad de penetración de la luz con longitudes de onda entre 300 y 400 nm.

Una alternativa para mejorar el aprovechamiento de la energía en el rango ultravioleta (UV) incluye el uso de convertidores espectrales. Los primeros experimentos de conversión Stokes del espectro incidente en la superficie de los celdas, se llevaron a cabo en la década de 1970

con los denominados “concentradores de luz luminiscentes” fabricados a partir de moléculas orgánicas fluorescentes [93][94], desafortunadamente las tintas orgánicas tienen espectros de absorción estrechos y corrimientos Stokes reducidos, experimentándose pérdidas por reabsorción, adicionalmente, al ser compuestos orgánicos, no se puede garantizar estabilidad en periodos largos bajo radiación UV. Otro ejemplo importante de conversores espectrales son los sistemas compuestos por una matriz sólida impurificada por iones de tierras raras, teniendo la característica de absorber luz ultravioleta y emitirla en el rango del infrarrojo cercano (1000 nm) adecuado para ser absorbido por el silicio [95][96]. Sin embargo, a pesar de las excelentes características optoelectrónicas de estos sistemas, la extracción de estos materiales implica preocupaciones ecológicas relacionadas con la contaminación generada por las minas de tierras raras, así como problemas de disponibilidad por conflictos geopolíticos [97][98].

Los puntos cuánticos semiconductores, son una alternativa atractiva respecto a los sistemas basados en tintas orgánicas y tierras raras. Tienen espectros de absorción anchos, emisiones intensas y foto-estabilidad relativamente buena [99].

En el capítulo 13 del libro “Solar cells and light management” de la editorial Elsevier [33] se resumen los resultados de la aplicación de distintos puntos cuánticos semiconductores en la superficie de celdas solares comerciales y fabricadas [100]–[104]. Al ser iluminados con una fuente de luz UV, los puntos cuánticos de CdTe, carbono y ZnO presentan emisiones con corrimiento Stokes en el rango de 480-620 nm, 350-550 nm, y 510-540 nm respectivamente. Al aplicar puntos cuánticos de CdTe, carbono y ZnO en la superficie de celdas solares de silicio comerciales se reportaron mejoras relativas de conversión de 6.75, 4.65 y 4.78 %, respectivamente.

Se reportaron mayores ganancias de la eficiencia de conversión en celdas solares de silicio fabricadas. Esto se debe al doble propósito de las capas de puntos cuánticos, que se desempeñaron como materiales antirreflejantes y conversores espectrales. Muestras de puntos cuánticos de CdTe, CdSe/CdS y silicio con emisiones de 560, 625 y 630 nm, se aplicaron en la superficie de celdas eléctricas de silicio fabricadas. La caracterización de los parámetros de desempeño de las celdas indicó mejoras relativas en la eficiencia de conversión de 12.50, 12.70 y 12.36 % para puntos cuánticos de CdTe (celda nanotexturizada), CdSe/CdS y silicio respectivamente. La mejor eficiencia (15 %) se obtuvo en una celda solar fabricada con un sustrato de silicio con un grosor de 150 μm con la superficie nanotexturizada y con una capa de 100 nm de puntos cuánticos de CdTe embebidos en PMMA.

1.2.2 Dispositivos de iluminación

Los diodos emisores de luz (LED) representan una alternativa viable para la reducción de la demanda energética global. Los diodos emisores de luz blanca pueden ser utilizados para iluminación de estado sólido o como retroiluminación para pantallas de cristal líquido. Se requiere combinar varios colores para obtener la luz blanca, ésta se puede obtener de manera relativamente sencilla mediante la combinación de una fuente de iluminación LED azul combinada con fósforos amarillos [105] o con la mezcla de los tres colores primarios [106]. Se pueden obtener intensas emisiones blancas a partir de combinaciones de puntos cuánticos semiconductores con la ventaja adicional de contar emisiones entonables [107].

Se requiere evaluar la luz emitida por diferentes fuentes de luz para poder implementarlas en aplicaciones de iluminación general. Para el uso como fuente de retroiluminación de pantallas planas es de especial importancia para poder reproducir correctamente los colores de los objetos representados. La colorimetría permite la descripción cuantitativa de los colores y

otorga herramientas esenciales para comparar distintas fuentes de luz. El estudio de la colorimetría está determinado por la percepción del color del ser humano. Los conos situados en la retina del ojo son los fotorreceptores que forman la percepción del color.

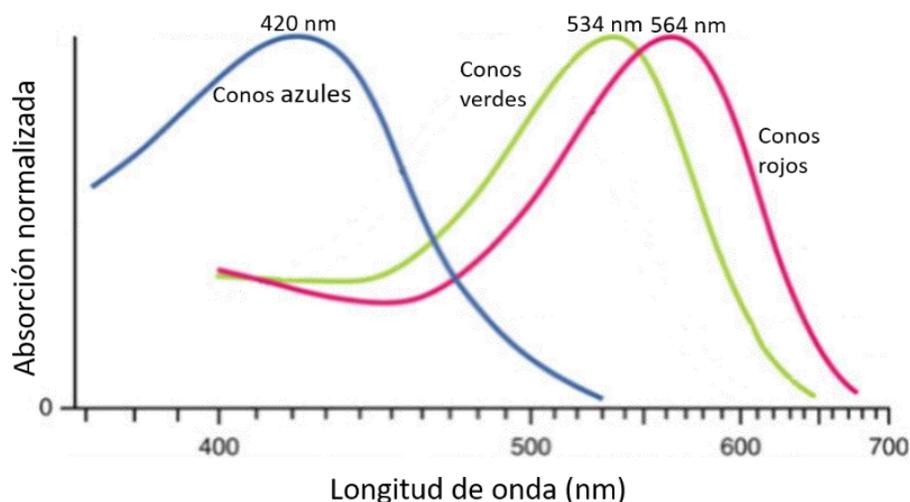


Figura 1.13. Espectros de sensibilidad de los conos fotorreceptores [108].

Los espectros de sensibilidad de los conos fotorreceptores (Figura 1.13) absorben de manera predominante en regiones determinadas del espectro visible. Esta es la razón por la cual el humano percibe tres colores primarios. Es importante resaltar que la respuesta de los tres conos fotorreceptores se traslapa, esto significa que las funciones matemáticas que describen cada una de las respuestas no son ortogonales. Gracias a este fenómeno el ser humano puede percibir el mismo color, aunque haya sido resultado de diferentes combinaciones de estímulos ópticos. Esto representa una ventaja para la fabricación de dispositivos, ya que se pueden crear emisores de luz con buena representación del color sin necesidad de imitar el espectro solar.

La comisión internacional de iluminación (CIE) introdujo un estándar cuantitativo de descripción del color en el año 1931. El espacio de color CIE 1931 usa una función para cada

color: \bar{x} (azul), \bar{y} (verde) y \bar{z} (rojo). Las distribuciones espectrales de estas funciones se pueden observar en la Figura 1.14.

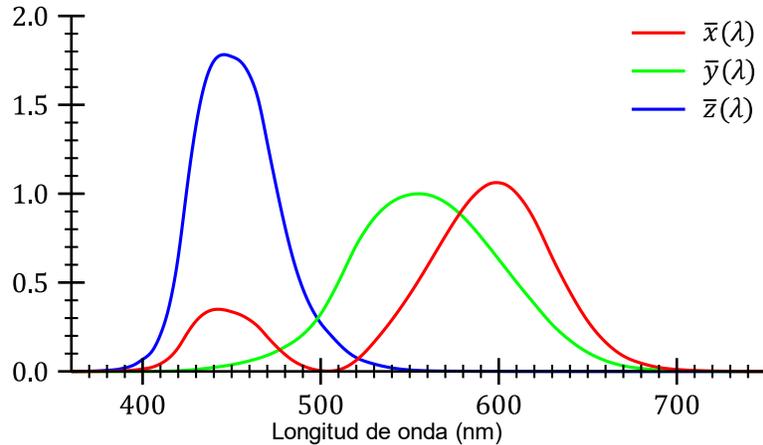


Figura 1.14. Distribución espectral de las funciones del espacio de color CIE 1931.

Para calcular las coordenadas de color, primero se deben obtener las cantidades de colores primarios que especifican un estímulo de color (valores triestímulo). Los valores triestímulo X , Y y Z para un espectro de radiación arbitrario $s(\lambda)$ son:

$$X = \int s(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \quad (1.25)$$

$$Y = \int s(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \quad (1.26)$$

$$Z = \int s(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \quad (1.27)$$

Los valores triestímulo se utilizan para calcular las coordenadas de cromaticidad CIE 1931 (x,y) y se calculan mediante

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (1.28)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (1.29)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y \quad (1.30)$$

Debido a que la coordenada z es dependiente de las otras dos, se puede normalizar la suma de las tres coordenadas y obtener $z = 1 - x - y$. De esta manera se pueden poder utilizar

dos coordenadas en lugar de tres y lograr una representación en un mapa de dos dimensiones (Figura 1.15).

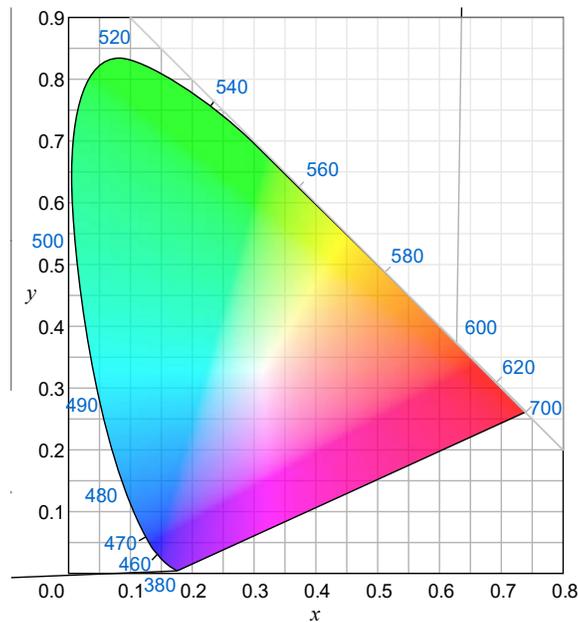


Figura 1.15. Diagrama de cromaticidad CIE 1931.

Otro parámetro de rendimiento para una fuente de luz blanca es el índice de rendimiento de color (CRI). Este estándar fue introducido por la CIE en 1971 y actualizado en 1995. El estándar utiliza los espectros de reflexión de 14 diferentes muestras bajo una fuente de iluminación basada en radiación de cuerpo negro que describe los colores de los objetos de manera perfecta. El cálculo incluye la comparación de los espectros de reflexión de las 14 muestras de la fuente a evaluar comparados con el estándar. Las diferencias de color se utilizan para evaluar el CRI para cada muestra, teniéndose el máximo valor del 100 para un color perfecto y -100 para el peor. Se obtiene un CRI general usando las primeras 8 muestras, mientras que las otras 6 se utilizan para valores específicos de CRI. En general, una fuente de iluminación con $CRI > 90$ se considera lo suficientemente buena como para obtener los colores reales de los objetos [109].

Todavía no es posible fabricar dispositivos de iluminación electroluminiscentes eficientes basados en puntos cuánticos debido efecto aislante de los ligandos orgánicos utilizados como pasivadores de la superficie de la gran mayoría de estas nanopartículas. Debido a esto, los QDs se utilizan mayormente como “nano-fósforos” excitados por luz azul o ultravioleta. Aún bajo esta condición, los emisores de luz blanca basados en puntos cuánticos fotoluminiscentes, tienen la ventaja de no requerir complicados esquemas de dopaje y mezclas [110] para generar luz blanca, simplificando su fabricación. Gracias a la dependencia del tamaño de las propiedades luminiscentes y procesos radiativos adicionales, asociados a defectos estructurales de los QDs, es posible obtener emisiones prácticamente en todo el espectro visible (400 a 700 nm) [111]–[113], pudiéndose obtener un mejor valor de CRI comparado contra los sistemas basados en luz azul y amarilla. Adicionalmente, los puntos cuánticos semiconductores normalmente tienen bastante separación entre su espectro de absorción y emisión (corrimiento Stokes), reduciéndose las pérdidas por auto absorción y aumentando eficiencia del dispositivo.

Existen soluciones de iluminación de estado sólido basados en mezclas de puntos cuánticos dispersados en una matriz transparente en donde la superposición de las diferentes emisiones de los puntos cuánticos embebidos en la matriz bajo excitación UV permite alcanzar altos índices de rendimiento de color [114]. Una baja estabilidad térmica y rendimientos cuánticos relativamente bajos cuando los puntos cuánticos están en estado sólido, son las problemáticas vigentes para las aplicaciones de QDs en iluminación y motiva el constante estudio de estos nanocristales semiconductores [115].

1.3 Propiedades reportadas del sulfuro de cadmio (CdS)

El semiconductor II-VI CdS puede cristalizar en las estructuras wurtzita (hexagonal) y zincblenda (cúbica centrada en la cara) mostradas en la Figura 1.16. La estructura wurtzita tiene parámetros de red $a_L = 4.15 \text{ \AA}$ y $c_L = 6.74 \text{ \AA}$. Para la estructura cúbica zinc blenda, el parámetro de red es $a_L = 5.82 \text{ \AA}$ [116].

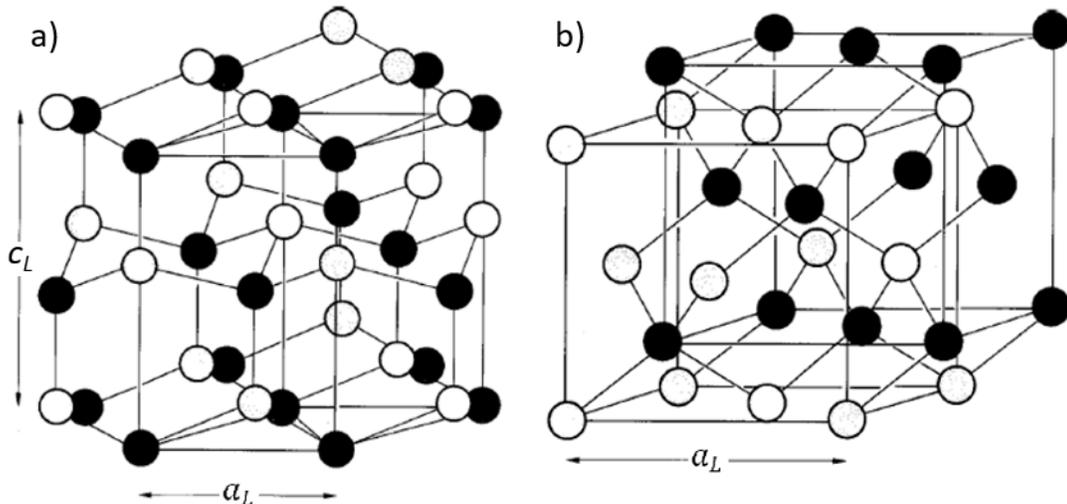


Figura 1.16. Estructuras cristalinas a) wurtzita y b) zincblenda y del sulfuro de cadmio (CdS)

Las estructuras de bandas de los semiconductores rigen las propiedades ópticas y de transporte de estos materiales, las transiciones electrónicas en la zona de Brillouin Γ (momento cristalino $k = 0$) le otorgan al sulfuro de cadmio sus atributos optoelectrónicos. Los distintos modos de cristalización del CdS promueven estructuras de banda que son mostradas en la Figura 1.17.

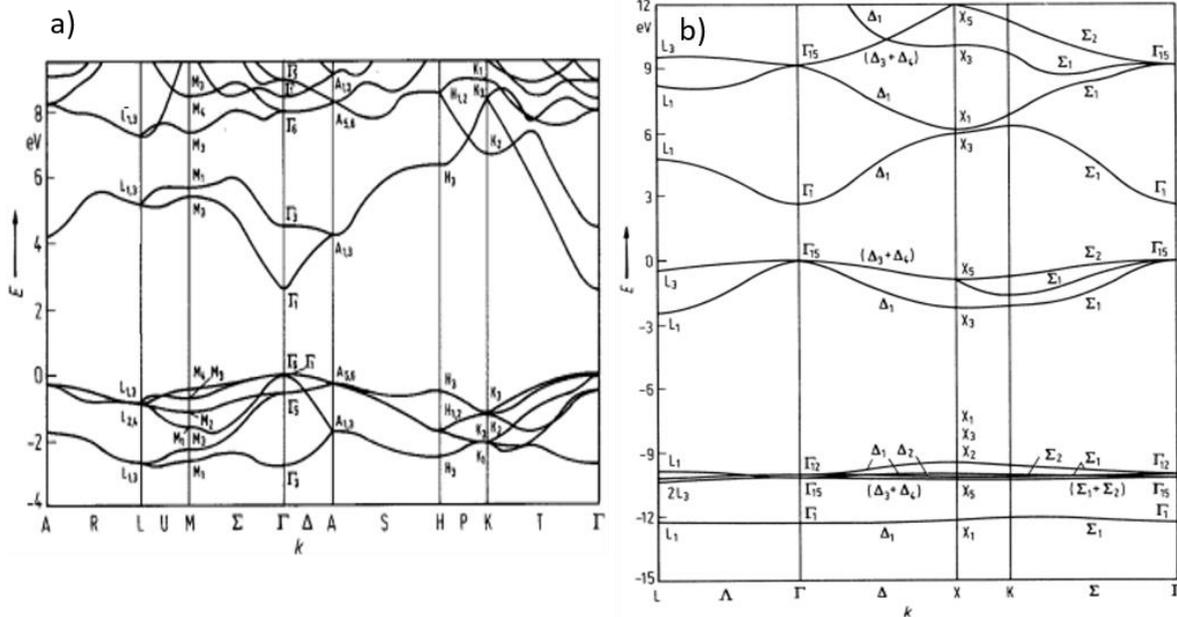


Figura 1.17. Estructura de bandas de CdS en estructuras cristalinas a) wurtzita y b) zincblenda

El CdS obtenido en película delgada obtenido por CBD comúnmente tiene una conductividad tipo n , debido a un exceso de átomos de cadmio presentes en la red [117][118]. Otras importantes propiedades del CdS quedan resumidas en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades físicas del sulfuro de cadmio (CdS)

Propiedad física	Valor	Referencia
Energía de banda prohibida (cúbica/hex.)	2.42 eV	[2]
E. de banda prohibida (políc. cub. + hex.)	2.26 eV	[119]
Masa efectiva de electrones m_e^*	0.19 m_o	[120]
Masa efectiva de huecos m_h^*	0.8 m_o	[120]
Radio de excitón de Bohr a_B^*	2.8 nm	[121]
Constante dieléctrica estática $\epsilon^\perp(0)$	8.28 ϵ_o	[122]
Constante dieléctrica estática $\epsilon^\parallel(0)$	8.73 ϵ_o	[122]

1.4 Propiedades reportadas del telururo de cadmio (CdTe)

El binario semiconductor CdTe del grupo II-VI cristaliza bajo la fase zincblenda cúbica centrada en la cara, con parámetro de red $a_L = 6.48 \text{ \AA}$ [123], mostrada en la Figura 1.16b.

Al igual que en el caso del sulfuro de cadmio, las transiciones verticales en la zona de Brillouin Γ aportan importantes características optoelectrónicas. La banda prohibida directa de 1.48 eV del CdTe es generada por las transiciones electrónicas entre los puntos Γ_8 y Γ_6 de la zona de Brillouin (Figura 1.18). Otras importantes propiedades físicas del CdTe quedan resumidas en la Tabla 1.2.

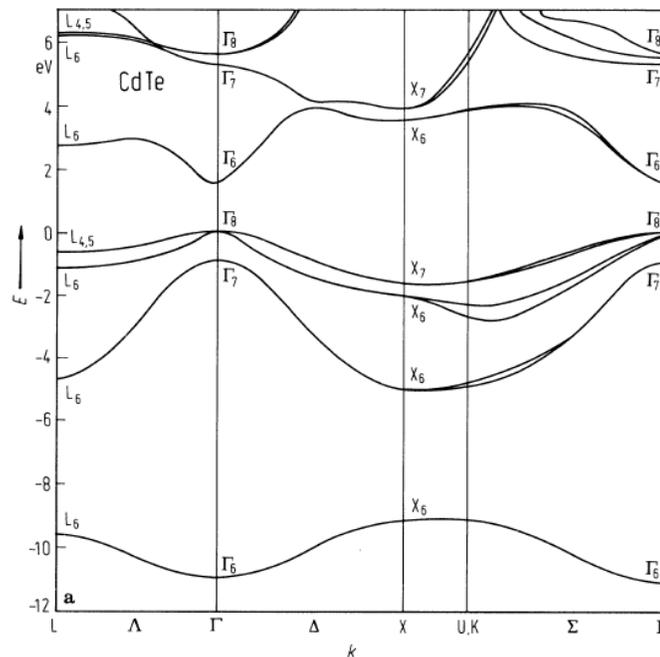


Figura 1.18. Estructura de bandas del CdTe [124].

Tabla 1.2. Propiedades físicas del telururo de cadmio (CdTe)

Propiedad física	Valor	Referencia
Energía de banda prohibida	1.48 eV	[22]
Masa efectiva de electrones m_e^*	0.096 m_o	[125]
Masa efectiva de huecos m_h^*	0.81 m_o	[125]
Radio de excitón de Bohr a_B^*	7 nm	[126]
Constante dieléctrica	10.6 ϵ_o	[126]

1.5 Propiedades reportadas del óxido de zinc (ZnO)

El binario semiconductor ZnO del grupo II-VI cristaliza bajo la fase wurtzita hexagonal, con parámetros de red $a_L = 3.24 \text{ \AA}$ y $c_L = 5.19 \text{ \AA}$ [116] como la mostrada en la Figura 1.16a.

De forma similar a los semiconductores II-VI basados en cadmio, las transiciones directas en la zona de Brillouin Γ aportan importantes características optoelectrónicas. La banda prohibida directa de 3.37 eV del ZnO se debe a las transiciones electrónicas entre los puntos Γ_5 y Γ_1 de la zona de Brillouin (Figura 1.19). Esta, y otras importantes propiedades físicas del ZnO quedan resumidas en la Tabla 1.3.

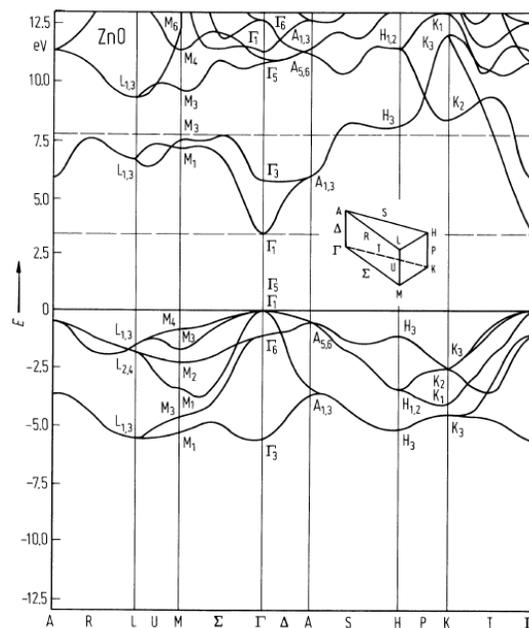


Figura 1.19. Estructura de bandas del ZnO [124].

Tabla 1.3. Propiedades físicas del óxido de zinc (ZnO)

Propiedad física	Valor	Referencia
Energía de banda prohibida	3.37 eV	[43]
Masa efectiva de electrones m_e^*	0.26 m_o	[127]
Masa efectiva de huecos m_h^*	0.59 m_o	[127]
Radio de excitón de Bohr a_B^*	2.34 nm	[128]
Constante dieléctrica	8.5 ϵ_0	[127]

2 Metodología

2.1 Fabricación de películas delgadas de CdS impurificadas con cobre

La matriz de CdS se obtiene mediante CBD a una temperatura constante de 60 °C, en condiciones de laboratorio estándar. Se prepararon soluciones acuosas con agua desionizada (18 MΩ) de 20 ml (0.01 M) de cloruro de cadmio (CdCl₂) como precursor de iones Cd²⁺, 15 ml (0.05 M) de hidróxido de sodio (NaOH), 15 ml (0.5M) de nitrato de amonio (NH₄NO₃) como agente acomplejante y 20 ml (0.01 M) de tiourea (SC(NH₂)₂). Las soluciones acuosas se agregaron y mezclaron en el orden mencionado en un vaso de precipitados manteniendo un valor de pH entre neutro y básico (~ 7.4).

Antes de introducir los sustratos de vidrio al baño químico estos fueron sumergidos en una solución de dicromato de potasio en agua y etanol (H₂O-CH₃CH₂OH-K₂Cr₂O₇) para obtener una mejor adherencia.

El proceso de depósito se realizó en un recirculador Polyscience, con un controlador de temperatura con una precisión de ± 0.005 °C. Mientras ocurre la reacción en el recirculador se observa un cambio en el color de la solución de verde claro a un color amarillo metálico. El tiempo de depósito fue de 60 minutos, obteniéndose películas delgadas con buena estequiometría y grosor controlado. Posteriormente, los sustratos de vidrio, con las películas de CdS depositadas se retiraron del baño químico y se limpiaron con agua desionizada.

La impurificación con cobre *in-situ* se logró añadiendo 0.05 ml (0.1 M) del precursor del ion Cu²⁺ (Cu(NO₃)₂) antes de agregar el agente acomplejante. Después de una inspección visual se eligieron dos muestras representativas etiquetadas como: S0 para la matriz de CdS y S1 para la película delgada de CdS impurificada con cobre *in-situ*.

2.2 Síntesis de puntos cuánticos de CdTe y su recubrimiento con sílice (CdTe@SiO₂)

Se obtuvieron puntos cuánticos de CdTe con emisión roja siguiendo la ruta de síntesis propuesta por *Wu et al.* [40]. Se utilizó una relación molar 1:1:0.2 de los precursores de Cd²⁺/TGA/TeO₃²⁻. Se disolvieron 0.2 mmol de acetato de cadmio di-hidratado (Cd(CH₃COO)₂·2H₂O, 98%) en 50 ml de agua desionizada. A la anterior solución se le agregaron 0.2 mmol (14 μl) de ácido tioglicólico (TGA, 98%) y se ajustó el valor de PH a 10.5 con una solución (1 M) de NaOH. Después de 5 minutos de agitación, a la solución de Cd-TGA se le agregó una solución con 0.04 mmol de telurito de potasio (K₂TeO₃, 95%) en 50 ml de agua y se dejó en agitación por 5 minutos. Posteriormente se agregaron 2 mmol de borohidruro de sodio (NaBH₄, 98 %), con lo que se obtiene una relación molar 10:1 de NaBH₄/Cd²⁺, el borohidruro de sodio tiene la finalidad de reducir el ion telurio (Te⁴⁺) e iniciar la nucleación del CdTe. Finalmente, la solución precursora se transfirió a un matraz esférico al cual se le instaló un condensador y se llevó a un baño recirculador PolyScience con la temperatura controlada a 100 °C durante 22 h, obteniéndose puntos cuánticos de CdTe funcionalizados con TGA solubles en agua, los cuales exhiben emisión roja intensa al ser excitados con luz UV.

Al terminar la reacción se extraen 50 ml de puntos cuánticos de CdTe, se agrega acetona para promover la precipitación y se centrifugan a 10000 g durante 10 minutos, después de extraer el sobrenadante y las partículas se desecan por 24 h a 70 °C.

El recubrimiento de sílice para los puntos cuánticos de CdTe se aplicó utilizando una variación del método de Stöber [129]. Los 50 ml restantes de solución de puntos cuánticos de CdTe extraídos del recirculador se centrifugaron de manera similar al paso anterior, pero

antes de secar las partículas precipitadas, estas se dispersaron en 5 ml de agua desionizada y se les agregó 45 ml de etanol. Se agregaron 183 mg de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, 99%) como surfactante (relación molar 5:1 respecto a la sal precursora del ion Cd^{2+}) y la solución se puso en sonicación durante 5 minutos. El surfactante catiónico (CTAB) es atraído de manera electrostática a la superficie negativa de los QDs de CdTe funcionalizados con TGA y forma micelas en la solución [130]. El exceso de CTAB se utilizará como andamiaje para obtener sílice porosa [131] que recubrirá las micelas de QDs de CdTe. Posteriormente se añadieron 500 μl de hidróxido de amonio (NH_3OH , 25%) a la solución que contiene las micelas de QDs de CdTe. El hidróxido de amonio desempeña el papel de catalizador en el proceso sol-gel [129]. Inmediatamente después se comienza a añadir gota a gota una solución etanólica compuesta de 250 μl de tetraetil ortosilicato (TEOS, 99%) y 25 ml de etanol. La solución resultante se deja reaccionar durante 24 h bajo agitación. Finalmente, los QDs recubiertos de sílice (CdTe@SiO_2) se centrifugaron a 10000 g durante 10 min, se les extrajo el sobrenadante y se desecaron por 24 h a 70 °C.

Finalmente, se fabricaron compósitos PMMA/ CdTe@SiO_2 dispersando 5 mg de polvos de CdTe y CdTe@SiO_2 en 1 ml de cloroformo y se pusieron en sonicación durante 5 min. Inmediatamente, se extrajeron alícuotas de 50 μl de cada muestra y se añadió cada una a 500 μl de una solución 2% en peso de PMMA en cloroformo y se pusieron en sonicación por 5 minutos. Las mezclas de CdTe y CdTe@SiO_2 con PMMA se depositaron en sustratos de silicio con una rampa que inicia a 500 R.P.M. por 10 s y subiendo rápidamente a 4000 R.P.M. por 45 s, adicionalmente se depositaron capas gruesas de los mismos compósitos por goteo en sustratos de vidrio. Finalmente se colocaron todas las muestras en una placa térmica por dos minutos a 120 °C para evaporar el solvente.

2.3 Síntesis de puntos cuánticos de ZnO y fabricación de celdas fotovoltaicas de silicio cristalino

Se obtuvieron soluciones coloidales de puntos cuánticos de ZnO mediante precipitación controlada [132]. El proceso de síntesis se inicia con una solución 0.02 M de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (acetato de zinc) en etanol, el pH de la solución se ajusta mediante una solución 0.1 M de LiOH que es añadida gota a gota a la solución de acetato de zinc hasta alcanzar un valor de $\text{pH} = 12$. A continuación, las soluciones precursoras se colocan en sonicación durante 3 horas. Posteriormente, se agregó un no-solvente (hexano) a la solución obtenida con una relación volumétrica 3:1 respecto a la solución de QDs de ZnO y se dejó en reposo durante 24 h para que precipiten las nanopartículas de ZnO. Finalmente se removió el sobrenadante y el precipitado se enjuago con etanol y se dispersó también en etanol para almacenamiento.

Las celdas fotovoltaicas fueron fabricadas a partir de obleas de silicio tipo *n* con estructura cristalográfica (100). Las muestras fueron limpiadas utilizando el procedimiento estándar de limpieza RCA de tres pasos [133]. De manera inicial, las muestras de silicio se sumergen en una solución 5:1:1 de agua desionizada, H_2O_2 (35%) y NH_4OH (30%) a una temperatura de 80 °C durante 10 minutos, con el propósito de remover los contaminantes orgánicos. En el segundo paso se remueve la capa de SiO_2 nativo mediante la inmersión de la muestra en una solución 50:1 de agua desionizada y HF (49%) durante 1 minuto a temperatura ambiente. En el tercer paso las muestras de silicio se sumergen en una solución 5:1:1 de agua desionizada, H_2O_2 (35%) y HCl (37%) a una temperatura de 80 °C durante 10 minutos, con el propósito de remover iones metálicos. Finalmente, las muestras se enjuagaron con abundante agua desionizada y fueron secadas con nitrógeno. Para crear el emisor tipo *p* y mejorar la recolección y transporte de carga en la parte posterior del dispositivo se impurificaron las

obleas de silicio con boro y fósforo respectivamente mediante la técnica *spin-on-dopant* (SOD) [134]. Se prepararon soluciones (SOD) de boro y fósforo mediante la técnica de sol-gel. La solución de boro (impureza tipo *p*) se depositó por *spin-coating* en la cara frontal de una muestra de sacrificio (111) a una velocidad de 1000 R.P.M. (60 s). La solución SOD de fósforo (impureza tipo *n*) se depositó en la cara posterior de la muestra bajo los mismos parámetros y se colocan en una placa a 130 °C para evaporar los solventes orgánicos. Se coloca la muestra (100) sobre la muestra de sacrificio utilizando separadores de silicio. Las muestras se sometieron a un tratamiento térmico a 1000 °C durante 10 minutos para difundir las impurezas, crear la unión *p-n* y una mayor densidad de impurezas tipo *n* en la parte posterior con el propósito de mejorar las propiedades de conductividad del dispositivo. Para remover la capa de SiO₂ formada después del tratamiento térmico las muestras dopadas se sumergen en la solución de HF durante 2 minutos a temperatura ambiente. Los contactos eléctricos se depositaron por evaporación térmica en un sistema VEECO VE-7760. Se depositaron capas de 200 nm se en ambas caras del dispositivo, utilizando una máscara con un patrón de electrodos en la cara frontal y un depósito completo en la cara posterior. Finalmente las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 580 °C durante 10 minutos para alcanzar el punto eutéctico del sistema Al-Si [135] y así promover la formación de un contacto óhmico.

Se evaporó el etanol de la solución de almacenamiento de los QDs de ZnO durante dos horas a 50 °C, obteniéndose un precipitado sólido, que fue molido en un mortero hasta obtener polvos finos de ZnO nanoestructurado. El polvo fue dispersado en una solución comercial de PMMA diseñada para *spin-coating*, Microchem 495PMMA-A2 con concentraciones de 0.125, 0.25 y 0.5 mg/ml de polvo de ZnO que se aplicaron a tres juegos de tres celdas

fotovoltaicas cada uno, las cuales fueron caracterizadas antes y después de la aplicación de las capas de ZnO/PMMA por *spin-coating*.

2.4 Caracterización de películas delgadas de CdS impurificadas con cobre

Se midió el grosor de las películas delgadas con un elipsómetro Philips PZ2000 con un láser He-Ne de 632.8 nm. Se analizó la morfología de las películas depositadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con un microscopio electrónico JEOL JSM-7800F, operando con un voltaje de aceleración de 1 kV. Se realizó un análisis cuantitativo de la composición atómica mediante un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X Bruker S8 Tiger operando a 1 kW con una fuente de rayos-X de rodio.

El análisis superficial mediante la técnica de caracterización XPS de las películas delgadas obtenidas fue efectuada en un equipo VG-Thermo-Fisher XR3 con una fuente de rayos-X Mg-K α (1253.6 eV) con un voltaje de ánodo de 15 kV. El estudio de la cristalinidad por difracción de rayos-X se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 Discover con una geometría paralela de haz, utilizando una fuente de Cu-K α de 1.54 Å operando a 40 kV, 40 mA. Se obtuvieron micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio electrónico Tecnai G2 T20 con un voltaje de aceleración de 300 kV. El análisis estructural se complementó con espectroscopía Raman, utilizando un equipo Horiba LabRam HR, con un láser de 488 nm Omnichrome series 43 instalado. Finalmente, el estudio de fotoluminiscencia se llevó a cabo en un espectrofluorímetro Agilent Cary Eclipse con un rango de operación entre 250 – 1100 nm con una resolución máxima de ± 0.2 nm excitando las muestras con una longitud de onda de 300 nm.

2.5 Caracterización de puntos cuánticos CdTe y CdTe@SiO₂

Se caracterizaron los grupos funcionales de muestras de polvos de puntos cuánticos CdTe y cúmulos CdTe@SiO₂ con un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) Perkin Elmer Spectrum Two equipado con un módulo de reflectancia total atenuada (ATR) Perkin Elmer UATR. La caracterización por fotoluminiscencia (espectros de emisión y excitación) de las muestras CdTe y CdTe@SiO₂ se ejecutaron en un espectrofluorímetro Horiba iHR-320, utilizando como fuente de iluminación una lámpara de arco xenón de 450 watts, la longitud de onda de excitación fue controlada por un monocromador Horiba Triax 320. La morfología de los QDs de CdTe y los cúmulos de CdTe@SiO₂ se caracterizó mediante microscopía de barrido-transmisión electrónica (STEM) utilizando un detector Deben instalado en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-7800F operando a 30 kV. Los espectros de transmisión utilizados para la evaluación de turbidimetría fueron obtenidos en un espectrómetro UV-VIS Ocean Optics USB2000+ conectado mediante fibra óptica a una fuente de iluminación Ocean Optics DH-2000-BAL. La distribución de los QDs de CdTe y los cúmulos de CdTe@SiO₂ en las películas delgadas de PMMA se evaluó con microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-7800F SEM, electrones retro dispersados, 15 kV) y microscopía de epifluorescencia (microscopio Olympus, objetivo 10X, filtro U-MNU2).

2.6 Caracterización de puntos cuánticos de ZnO y parámetros de desempeño de celdas fotovoltaicas de silicio

El espectro de absorción de la solución coloidal de QDs de ZnO fue obtenido con un espectrómetro UV-VIS Ocean Optics Flame. Adicionalmente, las emisiones fotoluminiscentes de las soluciones antes mencionadas se caracterizaron utilizando el modo

de fluorescencia del mismo espectrómetro conectado mediante una fibra óptica a un monocromador Newport Oriel 74100 Cornerstone iluminado por una lámpara de Xenon de 250 Watts utilizando una longitud de onda de 335 nm para excitar las muestras. La caracterización por difracción de rayos-X se realizó en un difractómetro Rigaku Ultima IV. Las micrografías HRTEM fueron obtenidas en un microscopio electrónico JEOL JEM-2010F operando a 200 kV. El espectro de reflectancia y el grosor de las capas de PMMA fueron obtenidos en un elipsómetro espectroscópico Woollam VB-400 VASE. Las curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) de las celdas solares antes y después de la aplicación de las capas de puntos cuánticos de ZnO se obtuvieron en un simulador solar Oriel Sol2A bajo el espectro de iluminación solar AM 1.5G (100 mW/cm^2). La caracterización de eficiencia cuántica externa (EQE) se realizó en un sistema de medición EQE Newport para evaluar la respuesta espectral de las celdas antes y después de la aplicación de las capas ZnO/PMMA.

3 Resultados y discusión

3.1 Películas delgadas de CdS impurificadas con cobre

La Figura 3.1 muestra las mediciones del grosor por elipsometría de 100 puntos de la superficie de la película de CdS sin impurificar (S0) y la película de CdS impurificada con cobre (S1). La película delgada S0 (Figura 3.1a) tiene un grosor promedio de 100.99 nm con una desviación estándar de ± 7.68 nm. Para el caso de la muestra impurificada con cobre (Figura 3.1b) se tiene un grosor promedio de 97.55 nm con una desviación estándar de ± 2.61 nm.

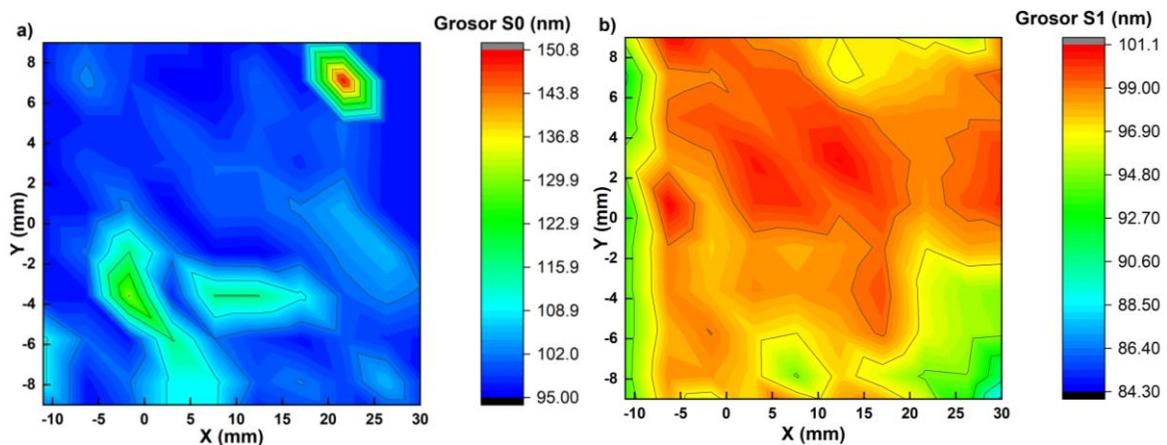


Figura 3.1. Distribución del grosor de las películas delgadas S0 y S1

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de ambas muestras (Figura 3.2) permiten una comparación cualitativa de la superficie de las muestras. Se encontraron cúmulos de partículas más pequeñas y con una distribución más densa en el sustrato para el caso de la película de CdS impurificada con cobre (Figura 3.2b).

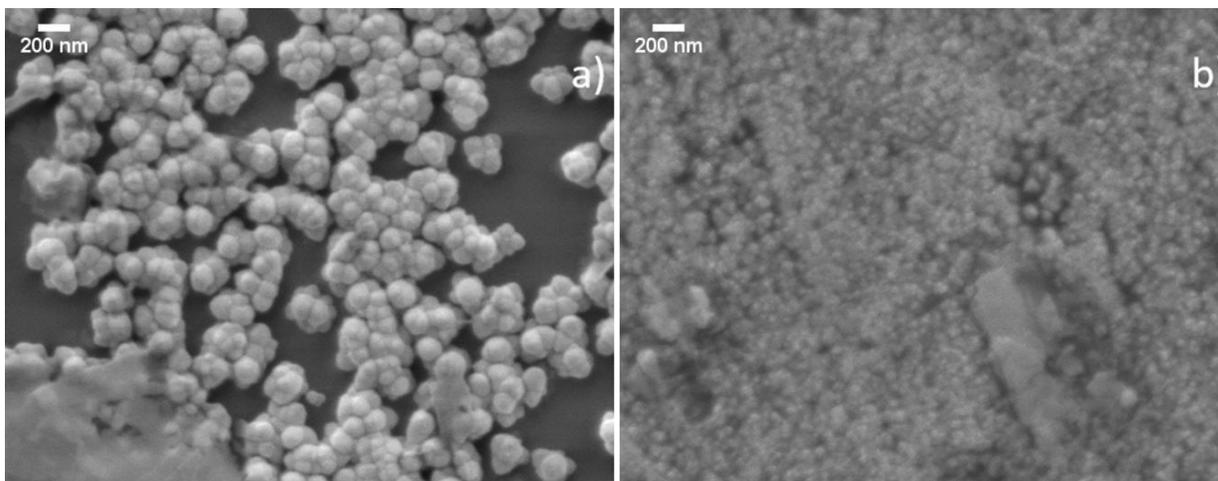


Figura 3.2. Micrográficas SEM de las muestras a) S0 y b) S1

La Figura 3.3 muestra los espectros de fluorescencia de rayos-X de las películas delgadas S0 y S1. Para ambos casos se pueden observar las líneas de emisión $K\alpha$ y $K\beta$ del azufre con energías de 2.30 y 2.46 keV respectivamente. También se observan las líneas de emisión $L\alpha$ y $L\beta$ del cadmio en 3.12 y 3.31 keV respectivamente. Para el caso de la muestra impurificada con cobre (S1) se pueden distinguir las líneas de emisión $L\alpha_1$, $K\alpha$ y $K\beta$ del cobre con energías de 0.94, 8.04 y 8.98 keV. Se detectaron los elementos silicio, calcio, sodio, magnesio, aluminio y hierro, los cuales son esperados, ya que forman parte del sustrato de vidrio “*soda lime glass*” en donde está depositado el material semiconductor, la débil señal de estaño puede relacionarse con el proceso de fabricación (vidrio flotado) de los sustratos de vidrio. Estas señales serán omitidas en análisis de la composición elemental. En la Tabla 3.1 se presentan las fracciones molares efectivas de los elementos de interés (Cd, S, Cu).

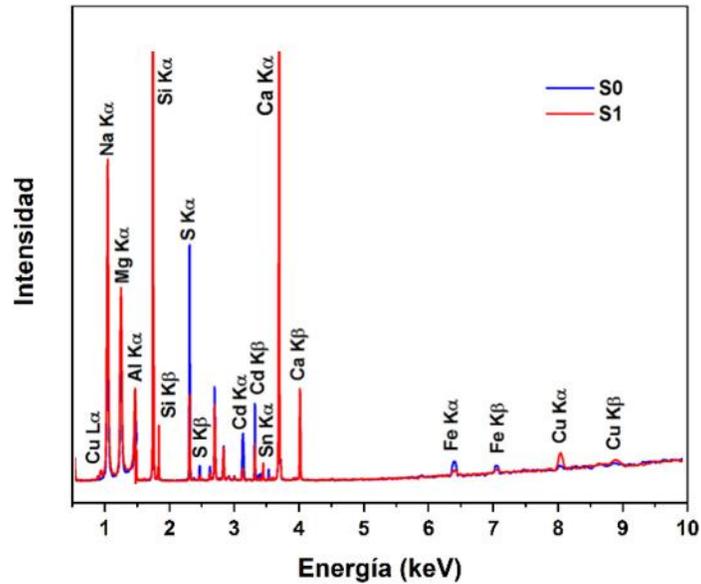


Figura 3.3. Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos-X de las películas delgadas S0 y S1

Tabla 3.1. Composición efectiva de las muestras S0 y S1

Elemento	Fracción molar S0 (%)	Fracción molar S1 (%)
Cd	61.77	61.03
S	38.23	37.23
Cu	-	1.74

La Tabla 3.1 muestra una reducción de la fracción molar de cadmio de la muestra impurificada respecto a la matriz CdS, pasando de 61.77 % en S0 a 61.03 % en S1. Esto podría explicarse por la posible sustitución de átomos de cadmio por cobre, que fue detectado con una fracción molar de 1.74 %. Cabe destacar que en ambos casos se obtuvieron películas delgadas con proporciones Cd/S mayores a 1.6, lo que permite mantener la conductividad tipo n [136] en la muestra impurificada con cobre para su aplicación como material ventana en celdas fotovoltaicas, pero al mismo tiempo explotando las modificaciones estructurales provocadas con la impureza, que pueden crear nuevos centros luminiscentes [137] en el material, cuyas emisiones pueden ser aprovechadas por el material absorbente (CdTe) de una celda CdS/CdTe.

Al iniciar el análisis de caracterización XPS se observó el primer efecto superficial de la impurificación con cobre en la muestra S1. La Figura 3.4 muestra el espectro de carbono de las muestras S0 y S1 que se utilizan como referencia comparándose con el valor de carbono adventicio 1s (284.8 eV) para compensar el efecto de carga presente en ambas muestras. Se obtuvieron valores de corrección de efecto de carga de 3.89 eV para la matriz CdS y 2.69 eV en la muestra impurificada. Esto pudiera estar asociado con un cambio en la conductividad de la película delgada impurificada con cobre a raíz de la impurificación.

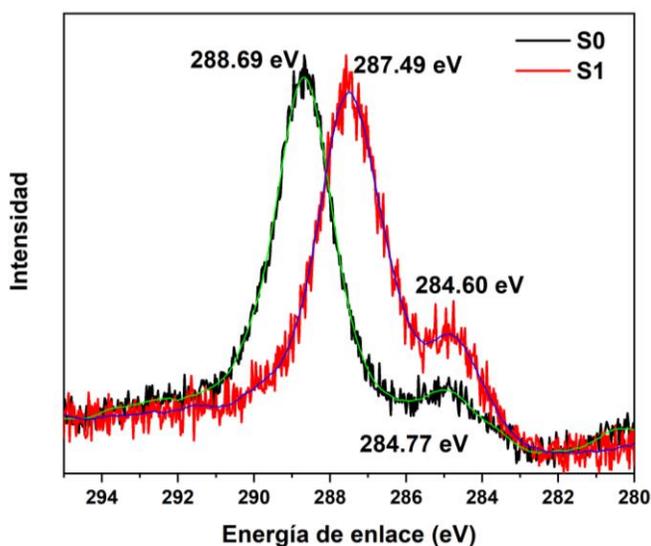


Figura 3.4. Efecto de carga de C 1s (284.8 eV) en muestras S0 y S1

La Figura 3.5 muestra el análisis de alta resolución en el rango de energías de enlace de interés de las muestras S0 y S1. La matriz de CdS (S0) exhibe señales fuertes y limpias del doblete de cadmio 3d (Figura 3.5a) con energías de enlace de 411.69 y 404.94 eV para fotoelectrones $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ respectivamente, también se detectó el típico ensanchamiento del doblete Cd 3d presente en el binario II-VI CdS [138]. El espectro XPS del doblete de azufre 2p mostrado en la Figura 3.5b muestra un corrimiento químico de las energías de enlace con una magnitud de -2.4 eV en los picos fotoelectrónicos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, obteniéndose valores de 162.67 y 161.52 eV respectivamente, también típicos de CdS [139]. Se encontraron iones de

cobre en la superficie de la película impurificada (S1), donde se detectó la interacción cobre-azufre con la formación de posibles compuestos CuS caracterizados con un doblete de cobre 2p con energías de enlace de fotoelectrones $2p_{1/2}$ (953.25 eV) y $2p_{3/2}$ (933.27 eV) mostrados en la Figura 3.5c.

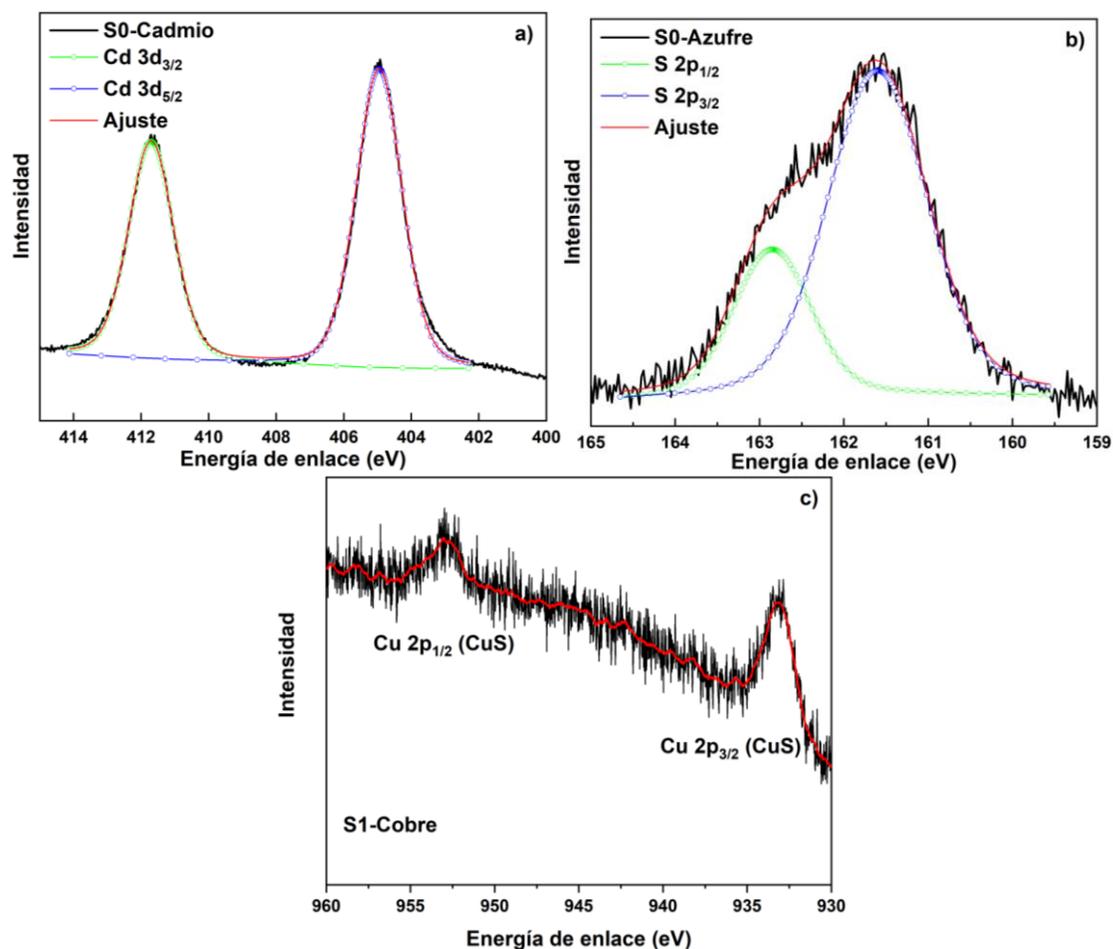


Figura 3.5. Espectros de alta resolución de los rangos de energía de enlace de a) cadmio en S0, b) azufre en S0 y c) cobre en S1.

El espectro de difracción de rayos-X de la película delgada de CdS sin impurificar (Figura 3.6) muestra un alto grado de cristalinidad con el plano preferencial de crecimiento cúbico (111) del sulfuro de cadmio con entrada (COD#1011251) en la *crystallography open database* [116]. Cabe destacar que la señal ancha en el rango de posiciones de 15 - 40° es generada por el sustrato amorfo donde está depositada la película delgada [140]. La Figura

3.6 muestra una estructura policristalina de la muestra S1 por efecto de la impurificación *in-situ*, encontrándose los planos (110) y (001) del compuesto CuO_9S triclinico (COD#9014405) así como los planos (111) del CdS cúbico y (210) cúbico del compuesto CuS_2 (COD#9000742) confirmando la interacción Cu-S encontrada en XPS.

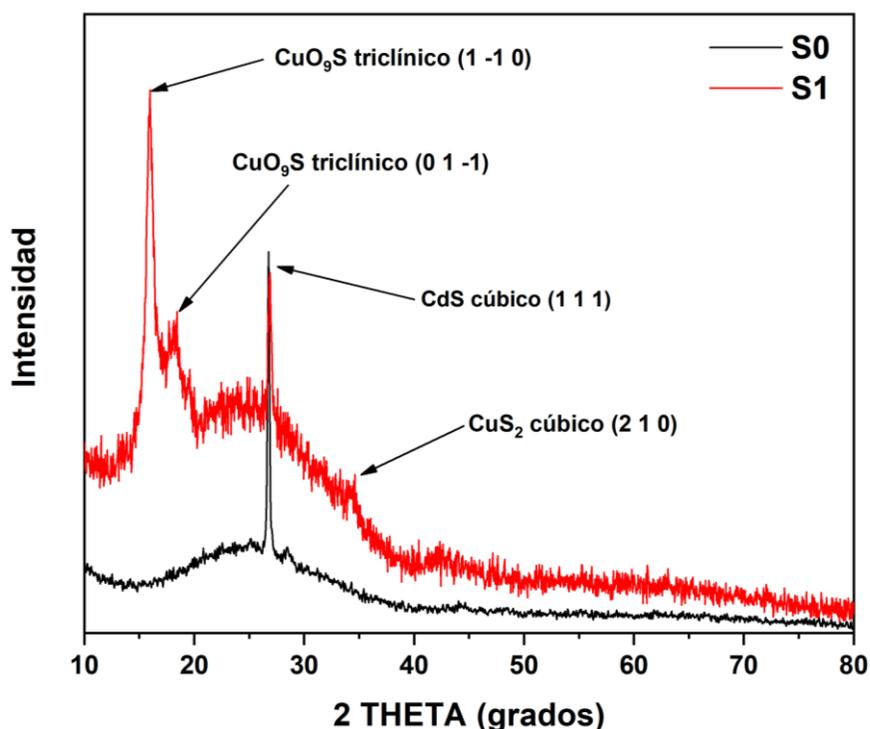


Figura 3.6. Difractogramas de las muestras S0 y S1

Los picos de difracción encontrados por debajo de $2\theta = 20^\circ$ están relacionados con la estructura Calcantita (CuO_9S), la cual es un producto que puede ser formado antes de la incorporación del ion Cu^{2+} en la matriz.

La estructura monocristalina de la muestra de CdS sin dopar (S0) es evidente en la micrografía TEM de alta resolución de la Figura 3.7a con un tamaño de partícula aproximado de 5.87 nm. La película delgada impurificada con cobre (S1) mostrada en la Figura 3.7b muestra la transición a una estructura policristalina y una reducción del tamaño de partícula a 4.76 nm, pero conservando el plano de crecimiento preferencial cúbico (111) del CdS

relacionado con la distancia interplanar de 3.35 Å encontrada en ambas muestras. La ley de Bragg relaciona la distancia interplanar d de un cristal con el ángulo de difracción θ donde ocurre la interferencia constructiva de los rayos-X incidentes con longitud de onda λ mediante la expresión.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

La distancia interplanar de 3.35 Å medida en las muestras S0 y S1 está relacionada mediante la Ecuación 3.1 con el valor de $2\theta = 26.59$ de la fase cubica (111) del CdS.

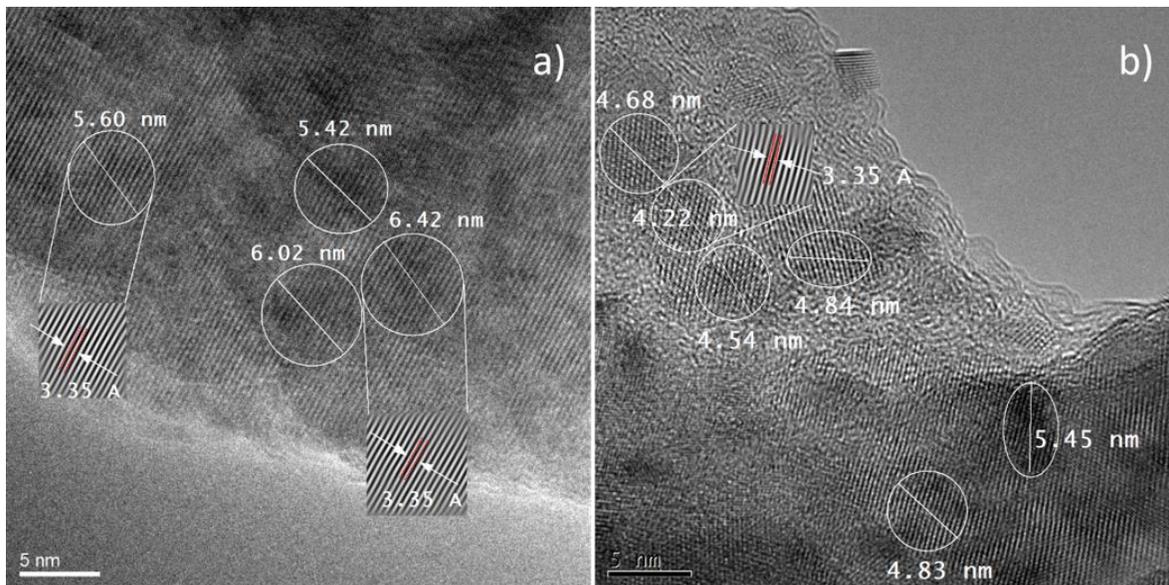


Figura 3.7. Micrografías TEM de las muestras a) S0 y b) S1. Se muestran las mediciones de distancia interplanar y el tamaño de los nanocristales.

La espectroscopía vibracional Raman es una técnica no destructiva que otorga información sobre la composición de un material y su calidad cristalográfica. Las muestras cristalinas exhiben espectros Raman estrechos, mientras que las muestras policristalinas o amorfas tienen espectros más anchos. La Figura 3.8a muestra la deconvolución del espectro Raman de la muestra S0 utilizando distribución Lorentziana, en la cual se detectaron tres modos ópticos longitudinales del CdS de 306 cm^{-1} (1LO), 607 cm^{-1} (2LO) y 913 cm^{-1} (1LO + 2LO) [141]. El pequeño pico con número de onda 156 cm^{-1} puede asociarse con las vibraciones del

azufre molecular [142], adicionalmente se observa a la izquierda de los dos modos LO principales de CdS las frecuencias 273 cm^{-1} (1LO) y 546 cm^{-1} (2LO) asociadas a una población de nanopartículas de CdS [143][144]. La Figura 3.8b muestra la deconvolución del espectro Raman de la muestra S1, pudiéndose observar una disminución de la frecuencia vibracional de los modos ópticos longitudinales de CdS con valores de 302 cm^{-1} (1LO), 599 cm^{-1} (2LO) y 899 cm^{-1} (1LO + 2LO), que puede atribuirse a una mayor densidad en la red cristalina provocado por la reducción del tamaño de la partícula [145]. También se detectó en la muestra impurificada con cobre la presencia de los modos ópticos longitudinales de CuS con valores de 255 cm^{-1} (1LO) y 558 cm^{-1} (2LO) [146] así como CuO con los modos de simetría B_{1g} en 344 y 631 cm^{-1} [141].

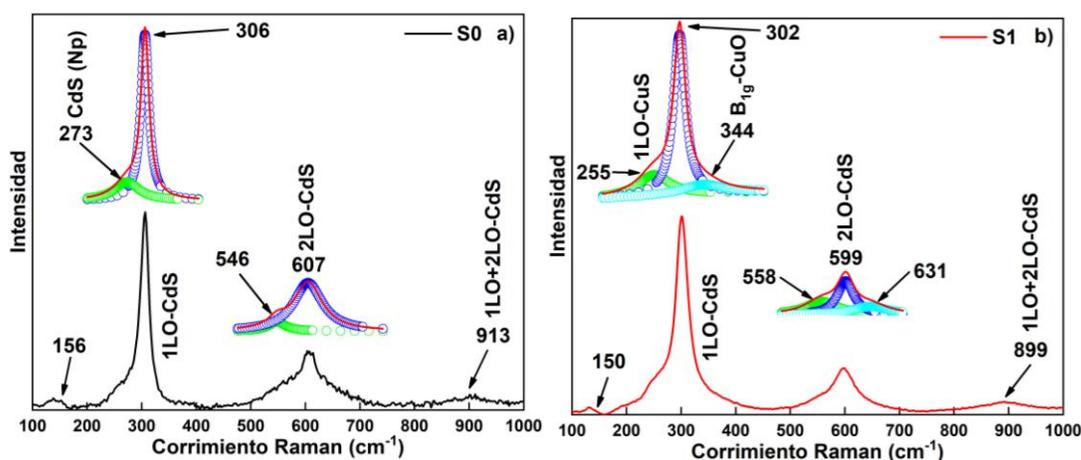


Figura 3.8. Espectro Raman de las muestras a) S0 y b) S1

Los espectros Raman sin procesamiento de fondo de las muestras S0 y S1 (Figura 3.9) muestran un efecto similar a la espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS por sus siglas en inglés) que podría ser atribuido a la presencia de átomos de cobre en la superficie de la película delgada.

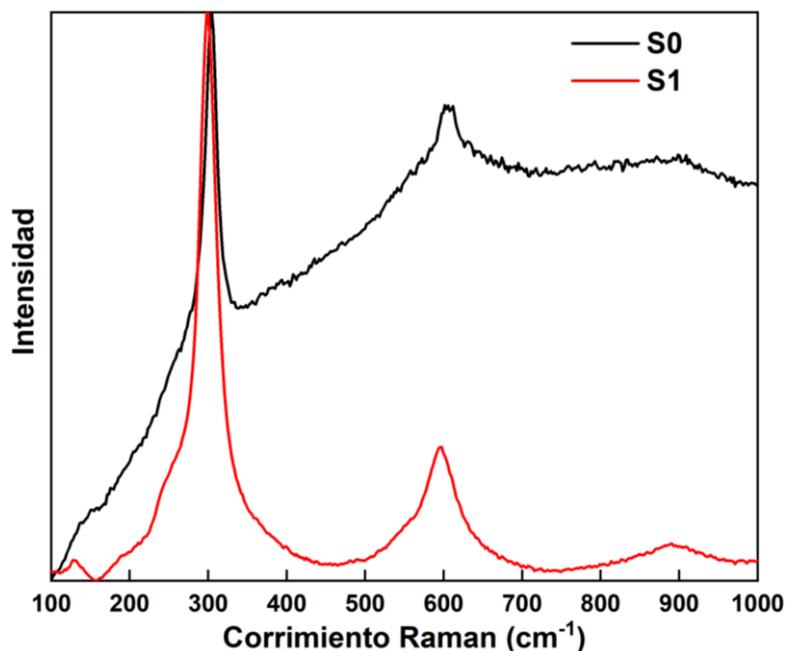


Figura 3.9. Espectro Raman sin procesamiento de fondo de las películas S0 y S1.

Debido a la reducción del tamaño de las partículas observadas en TEM con una reducción del radio promedio de 2.94 nm para la muestra S0 a 2.38 nm para S1. La muestra impurificada con cobre alcanzó el régimen de confinamiento cuántico fuerte por tener un radio menor al radio de excitón de Bohr del CdS de 2.8 nm [147] llevando a un corrimiento al azul de sus propiedades ópticas.

La Figura 3.10 muestra la medición del espectro de fotoluminiscencia de las muestras S0 y S1 en un rango de temperaturas entre 258 y 298 K. Comparando las emisiones de ambas muestras, se puede observar en la Figura 3.10b una notable estimulación en las emisiones de fotoluminiscencia para la muestra S1, que a diferencia de la muestra S0 (Figura 3.10a) se mantienen relativamente estables en todo el rango de temperatura, con la excepción de la emisión centrada alrededor de 2.55 eV asociada a la recombinación excitónica del CdS [141]. Las emisiones más energéticas de la muestra impurificada (S1) pueden explicarse por la creación de nuevas barreras de potencial atribuidas a las fronteras de grano resultantes de la

transición a una estructura policristalina y han sido observadas en películas delgadas de semiconductores II-VI con tamaños de grano reducidos [148].

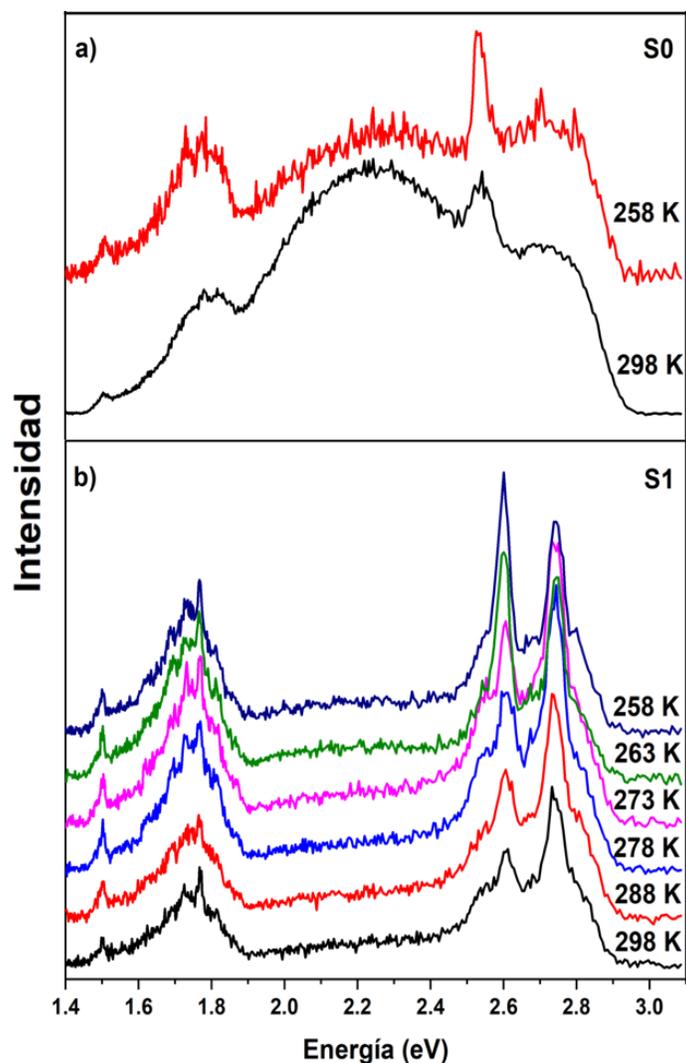


Figura 3.10. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras a) S0 y b) S1 obtenidas en el rango de temperaturas 258 - 298 K.

En la deconvolución de las emisiones a baja temperatura (258 K) de las películas S0 y S1 (Figura 3.11) se observan emisiones con una energías centradas entre 1.58 y 1.63 eV que se pueden asociar con vacancias de azufre (V_S^{2-}) [149] provocadas por la estequiometría rica en cadmio en ambas muestras, tal como se observó en fluorescencia de rayos-X. Las emisiones con energías de 1.75 eV para S0 y S1 pueden atribuirse a las recombinaciones de

trampas superficiales provocadas por la interacción electrón-fonón y a la distribución de tamaños de las nanopartículas [150][151]. Las emisiones centradas a 2.09 y 2.32 eV, atribuidas a defectos como el cadmio intersticial (I_{Cd}^{2+}) y oxígeno intersticial (I_O^{2-}) respectivamente [149], y observadas en ambas películas, son significativamente más importantes en la muestra S0, la atenuación de estas emisiones se podría explicar por la existencia de otros tipos de defectos en la muestra impurificada con cobre (S1) con mecanismos de relajación más favorables. La recombinación excitónica (D^0X) del sulfuro de cadmio con una energía típica de 2.55 eV se detectó en ambas muestras. Para el caso particular de la película sin impurificar (S0), se detectó una emisión excitónica adicional a 2.73 eV posiblemente promovida por la existencia de una cierta población de partículas en régimen de confinamiento fuerte debido a la naturaleza nanoestructurada de las películas crecidas por baño químico. El efecto de confinamiento cuántico es más evidente en la muestra impurificada con cobre (S1), donde se encuentra la emisión excitónica típica de 2.55 eV con una menor intensidad, favoreciéndose las emisiones excitónicas de partículas confinadas con energías de 2.6, 2.75 y 2.84 eV. Cabe señalar que los nuevos centros luminiscentes y la buena respuesta óptica de la muestra impurificada con cobre (S1) podría permitir su aplicación en dispositivos fotónicos como diodos emisores de luz con emisiones en el rango azul del espectro visible o como convertidores espectrales [152] integrados dentro del material ventana de celdas fotovoltaicas CdS/CdTe.

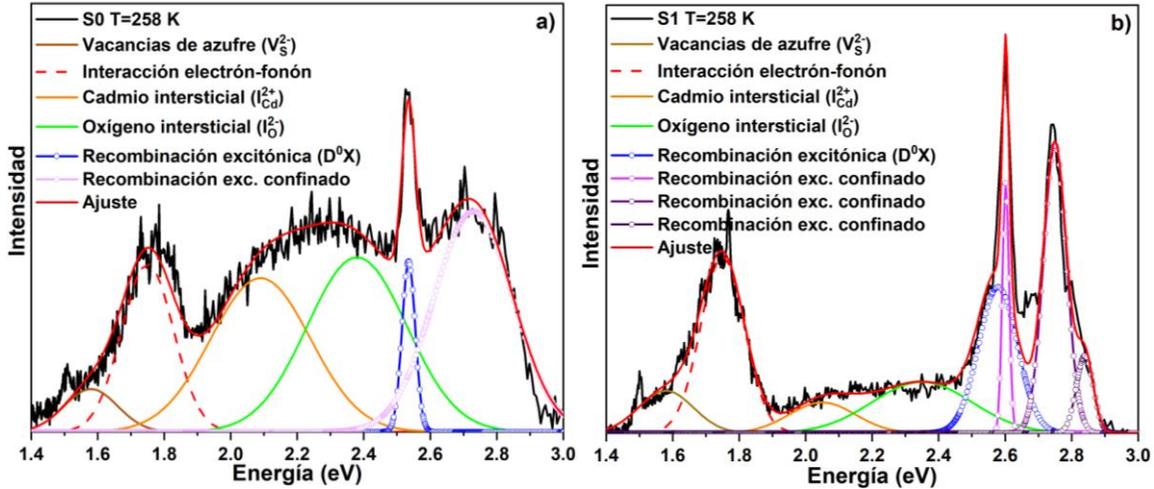


Figura 3.11. Deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras a) S0 y b) S1 obtenidos a 258 K.

3.2 Puntos cuánticos de CdTe recubiertos con sílice (CdTe@SiO₂)

La Figura 3.12 muestra los espectros FTIR de las muestras CdTe y CdTe@SiO₂. El polvo de los QDs de CdTe sin recubrir exhibe las bandas de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo -COO⁻ (1564 y 1382 cm⁻¹, respectivamente) que están asociadas a la forma doblemente desprotonada del TGA [153]. También se detecta el estiramiento C-C (970 cm⁻¹) del ion acetato [154]. La modificación superficial de la muestra CdTe@SiO₂ se hace evidente con la presencia del estiramiento Si-O-Si (1064 cm⁻¹) [155], el estiramiento asimétrico Si-OH (960 cm⁻¹) [156][157] y la flexión Si-O (801 cm⁻¹), estando estos tres últimos modos asociados con partículas de sílice. De manera adicional, se encontraron las bandas de estiramiento C-H asimétricas y simétricas (2925 y 2943 cm⁻¹, respectivamente) relacionadas con el surfactante catiónico (CTAB) [158] utilizado en el proceso de recubrimiento con sílice.

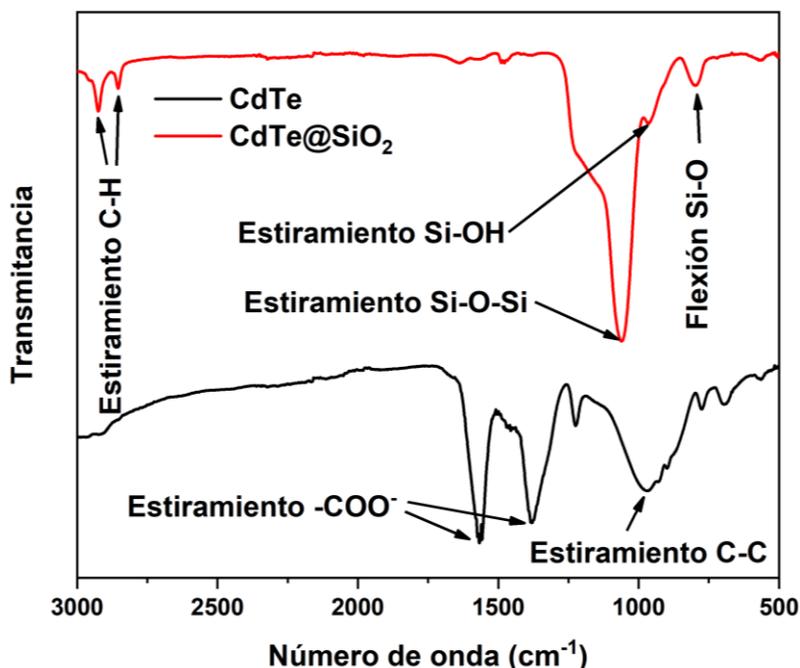


Figura 3.12. Espectros FTIR de polvos de CdTe y CdTe@SiO₂.

Los espectros de emisión normalizados de las muestras CdTe y CdTe@SiO₂ bajo iluminación UV ($\lambda = 320$ nm) mostrados en la Figura 3.13a muestran emisiones centradas dentro del rango de color rojo del espectro visible (647 nm para CdTe y 632 nm para CdTe@SiO₂). El corrimiento al azul observado en las muestras recubiertas con sílice ha sido reportado previamente [159][160] y puede atribuirse a un cambio en la constante dieléctrica en el ambiente que rodea a las nanopartículas [161]. De manera adicional se puede observar en los espectros de excitación de ambas muestras de la Figura 3.13b, tres bandas de excitación anchas centradas alrededor de 320, 412 y 480 nm que para el caso de la muestra CdTe@SiO₂ se distingue de la muestra sin recubrir por exhibir una mayor intensidad relativa de excitación entre 300 y 400 nm.

La sensibilización del espectro de excitación en el rango de iluminación ultravioleta de la muestra recubierta puede ser explicado por una transferencia de energía radiativa entre la emisión de la muestra de SiO₂ puro hacia los puntos cuánticos CdTe observándose el traslape

del espectro de emisión del SiO₂ iluminado a 325 nm con un láser He-Cd con uno de los picos de excitación de los QDs de CdTe centrado alrededor de 420 nm (Figura 3.13c), aumentando de manera efectiva la respuesta a la radiación en este rango de longitud de onda.

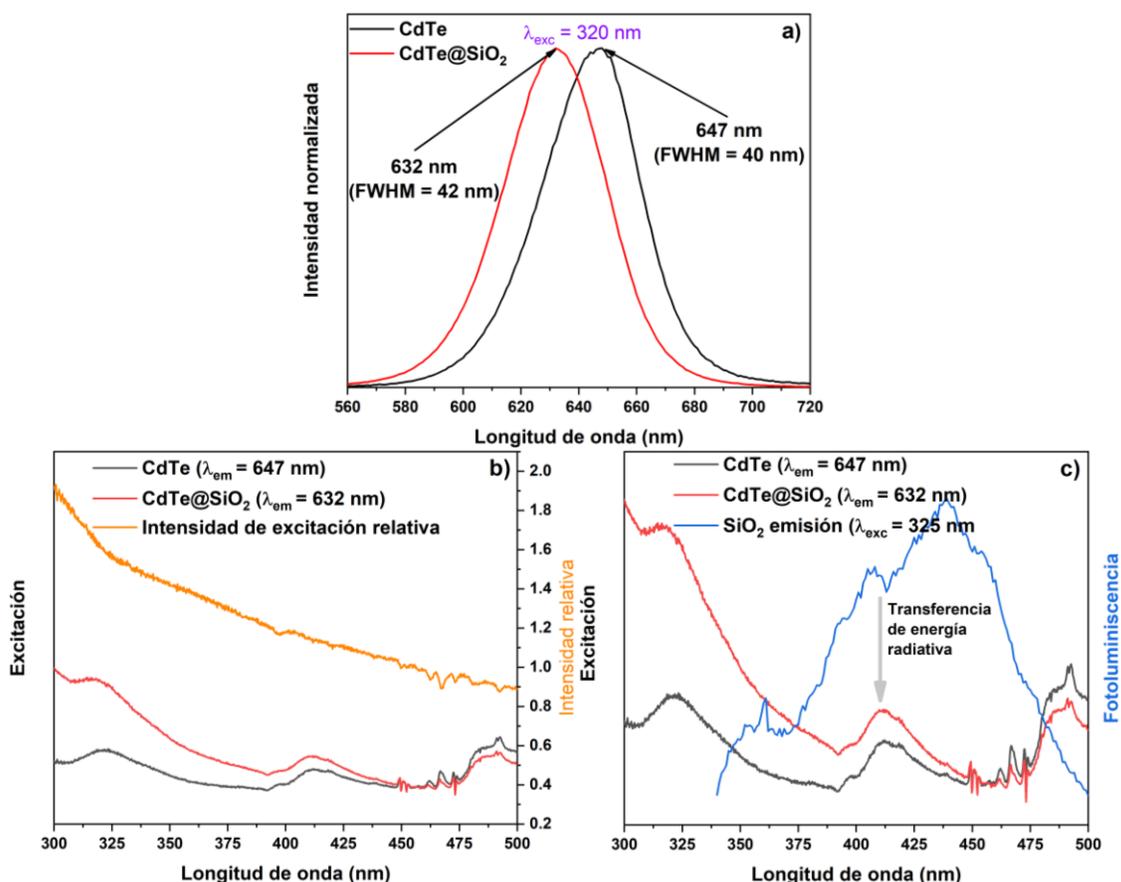


Figura 3.13. Espectros de a) emisión de polvos de CdTe y CdTe@SiO₂, b) comparativa relativa de los espectros de excitación de ambas muestras y c) la influencia del recubrimiento de SiO₂ en el espectro de emisión de la muestra CdTe@SiO₂.

Como se observa en la Figura 3.13, los puntos cuánticos semiconductores de CdTe se caracterizan por un espectro de excitación ancho y emisiones relativamente angostas. Para evaluar si existe alguna modificación dependiente de la longitud de onda de excitación en el espectro de emisión consecuencia del recubrimiento de sílice, se caracterizó la emisión de ambas muestras en diferentes longitudes de onda de excitación (320, 420 y 480 nm). La Figura 3.14 muestra esta evaluación para las muestras de CdTe y CdTe@SiO₂. Para ambos

casos solo existe variación en la intensidad relativa (acorde al espectro de excitación) sin ningún corrimiento notable en la longitud de onda de las emisiones. El largo y eficiente corrimiento Stokes (~312 nm) de la muestra CdTe@SiO₂ excitada con 320 nm (Figura 3.14b) puede ser explotado en convertidores espectrales para mejorar el desempeño de celdas fotovoltaicas [92] [103].

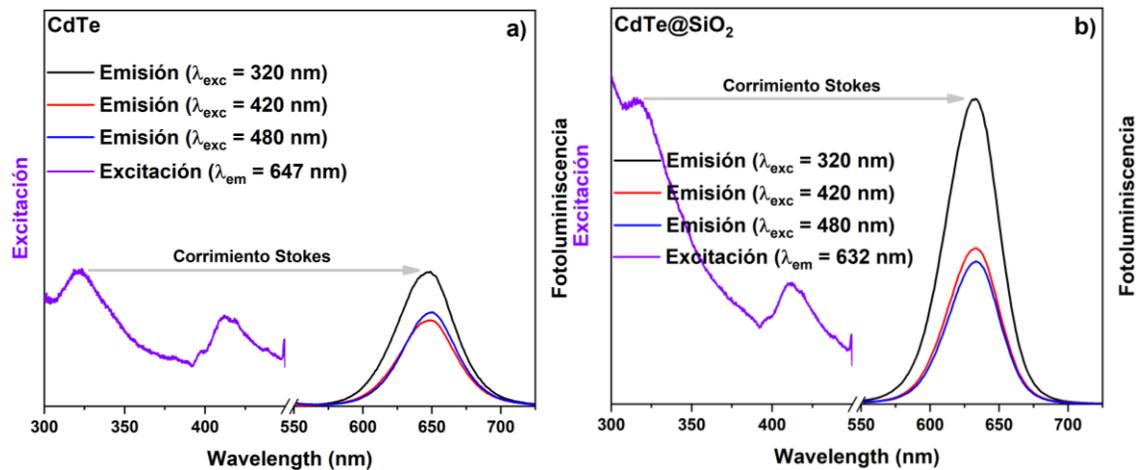


Figura 3.14. Espectros de emisión de polvos de a) CdTe y b) CdTe@SiO₂ bajo diferentes longitudes de onda de excitación.

La micrografía STEM de la muestra de QDs de CdTe sin recubrir (Figura 3.15a) muestra partículas esferoidales con diámetros menores a 5 nm. El atrapamiento de las nanopartículas de CdTe en la sílice porosa se observa en la Figura 3.15b con la formación de cúmulos de puntos cuánticos rodeados con una capa de sílice de baja densidad.

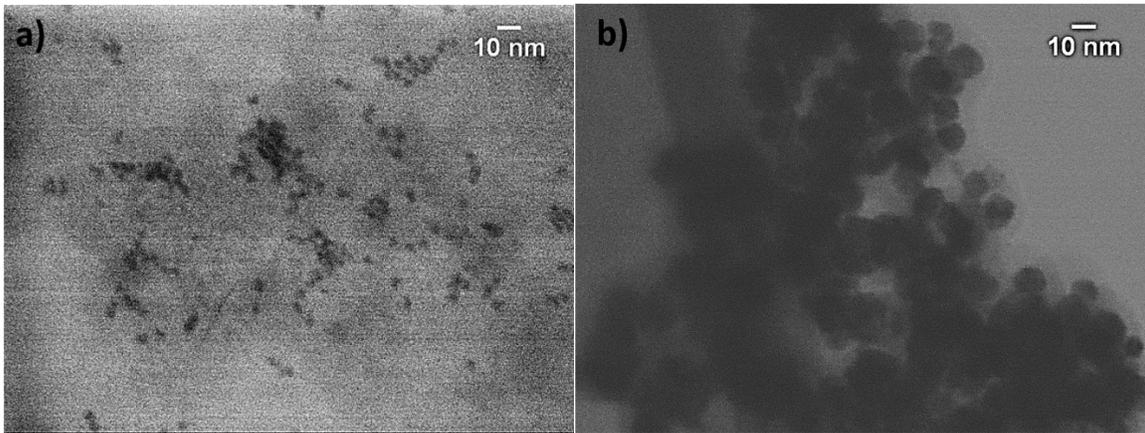


Figura 3.15. Micrografías STEM de muestras a) CdTe y b) CdTe@SiO₂.

Para la fabricación de dispositivos fotónicos de estado sólido en película delgada basados en PMMA se requiere que los puntos cuánticos luminiscentes se dispersen de manera adecuada en un solvente no polar. En este trabajo en particular se evaluó la dispersabilidad de las muestras CdTe y CdTe@SiO₂ en cloroformo mediante la evolución temporal de la turbiedad de las soluciones.

La turbiedad de una solución provoca que la luz sea absorbida o dispersada [162]. La intensidad del haz de luz transmitido se reduce de acuerdo con la expresión

$$I = I_0 e^{-\tau l} \quad (3.2)$$

donde I es la intensidad del haz transmitido, I_0 la intensidad inicial, l el camino óptico y τ la turbiedad de la solución. Los valores de τ utilizados se extrajeron de la Ecuación (3.2) a partir de la evolución temporal de los espectros de transmisión de cada muestra en la línea D del sodio (589 nm). Al graficar la evolución de la turbiedad relativa en función del tiempo (τ_t/τ_0) de ambas muestras (Figura 3.16) se observa un menor decremento de (τ_t/τ_0) en la muestra de CdTe@SiO₂ en cloroformo. El inserto de la Figura 3.16 muestra de manera cualitativa la diferencia en dispersabilidad de ambas muestras en cloroformo. Después de agitar brevemente ambas muestras, las nanopartículas de CdTe@SiO₂ se dispersan

completamente en el solvente y permanecen suficiente tiempo suspendidas para la preparación del compósito con PMMA. Las partículas de CdTe@SiO₂ pueden dispersarse adecuadamente en un solvente no polar como el cloroformo por la posible formación de una monocapa de moléculas de agua unidas por puentes de hidrógeno al grupo silanol (Si-OH) que se localiza en la superficie de las partículas de sílice [42].

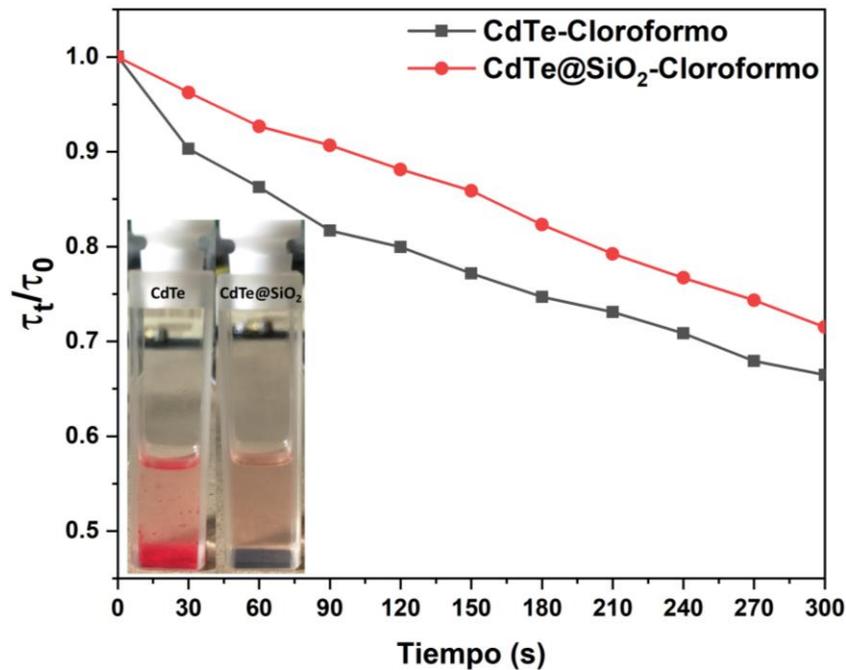


Figura 3.16. Evolución temporal de la turbiedad relativa de las muestras de CdTe y CdTe@SiO₂ dispersadas en cloroformo. El inserto muestra de manera cualitativa la dispersabilidad de ambas muestras.

La micrografía SEM de la película delgada del compósito PMMA/CdTe (Figura 3.17a) muestra una distribución no uniforme de cúmulos de partículas de CdTe además de defectos pronunciados en la matriz de PMMA de la película delgada. Para el caso de la película delgada del compósito PMMA/CdTe@SiO₂ (Figura 3.17b), se aprecian cúmulos de tamaños menores a 20 μm ($14.93 \pm 5 \mu\text{m}$) con una evidente mejora en la distribución de las partículas y sin afectar la calidad de la película de PMMA.

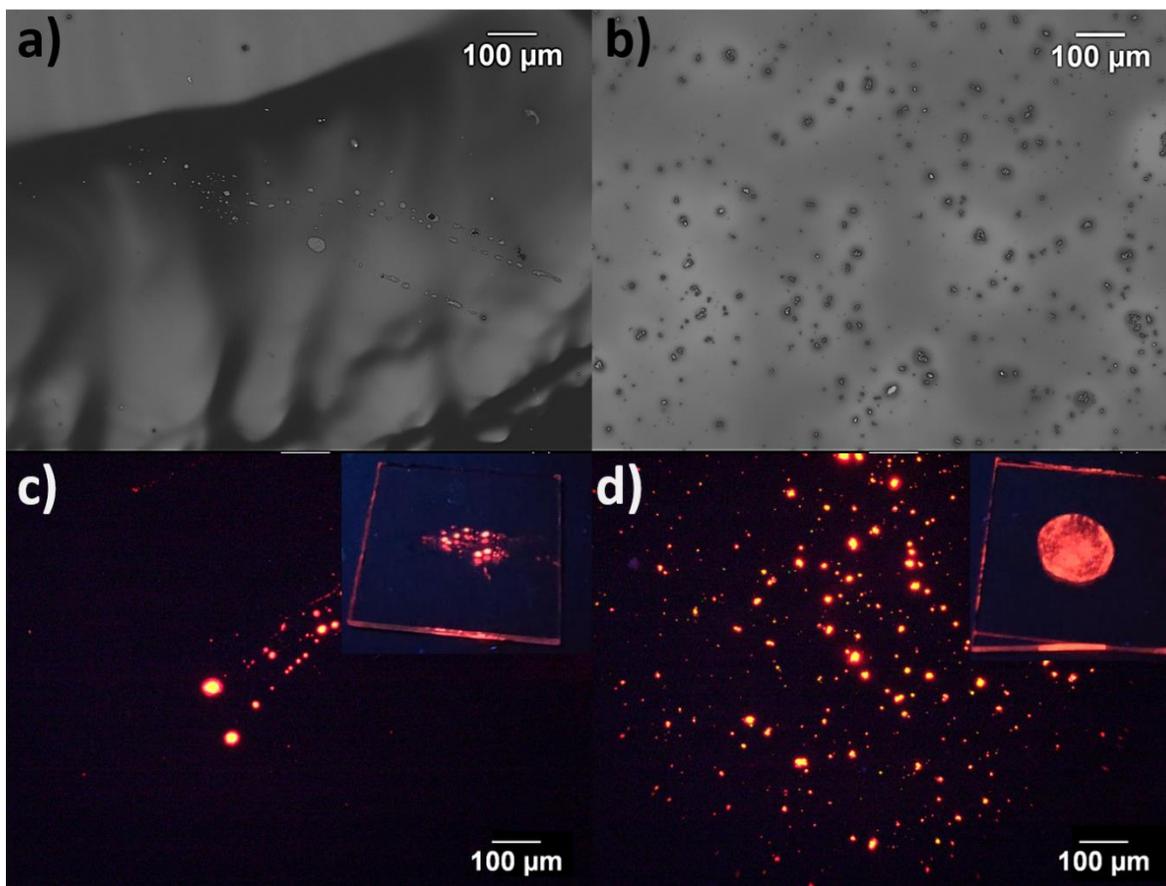


Figura 3.17. Micrografías SEM de películas delgadas de a) PMMA/CdTe y b) PMMA/CdTe@SiO₂ depositadas en silicio. Imágenes de epifluorescencia de películas delgadas c) PMMA/CdTe y d) PMMA/CdTe@SiO₂. Los insertos en c) y d) muestran la emisión de películas gruesas depositadas por goteo de las mismas muestras bajo iluminación UV.

La marcada diferencia en la distribución de las partículas observada entre las dos muestras también es fácilmente apreciable en las imágenes de microscopía de epifluorescencia (Figuras 3.17c y 3.17d) en donde se puede observar la emisión de los cúmulos de partículas bajo iluminación UV. El tipo de distribución de microesferas luminiscentes de CdTe@SiO₂ en PMMA se ha reportado anteriormente utilizando otra ruta de funcionalización [163]. El efecto macroscópico de la solubilidad mejorada de los puntos cuánticos de CdTe recubiertos con sílice es evidente comparando los insertos de las Figuras 3.17c y 3.17d, en donde capas gruesas de los compósitos PMMA/CdTe y PMMA/CdTe@SiO₂ depositadas por goteo fueron iluminadas con una fuente de luz ultravioleta.

Además de la posible aplicación de los compósitos PMMA/CdTe@SiO₂ como películas delgadas de conversión espectral para celdas fotovoltaicas de silicio, el polvo obtenido de las nanopartículas CdTe@SiO₂ desecadas puede ser utilizado como nano-fósforo en aplicaciones de iluminación donde se requiera un componente rojo. Tanto la muestra de puntos cuánticos sin recubrir (CdTe) y los recubiertos con sílice (CdTe@SiO₂), cuentan con coordenadas de cromaticidad CIE 1931 en el rango del rojo ($x = 0.69$, $y = 0.29$) para CdTe y ($x = 0.67$, $y = 0.31$) para CdTe@SiO₂ (Figura 3.18). Los QDs de CdTe tienen un amplio espectro de excitación y gracias al recubrimiento de SiO₂ una buena respuesta a la iluminación entre 300 – 400 nm con la ventaja de seguridad adicional del recubrimiento de sílice como aislante de los compuestos de cadmio de los puntos cuánticos.

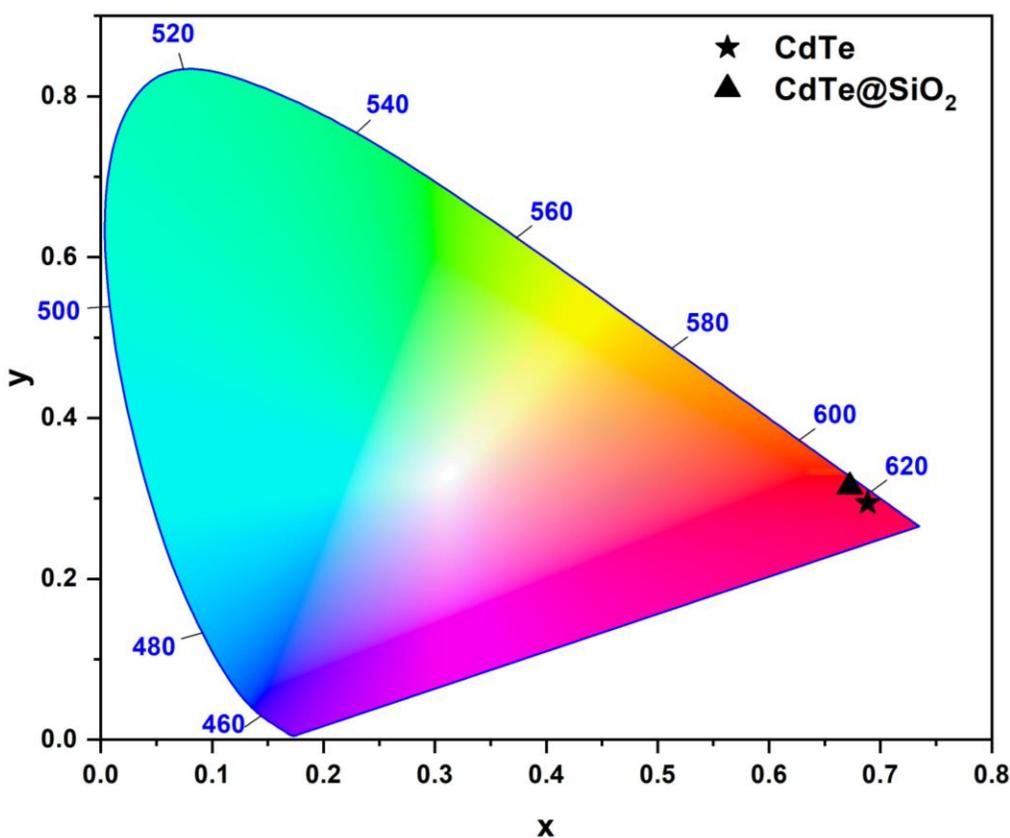


Figura 3.18. Diagrama de cromaticidad CIE 1931 de polvos CdTe y CdTe@SiO₂.

3.3 Puntos cuánticos de ZnO aplicados en celdas de silicio cristalino

La Figura 3.19a muestra los espectros de absorción y emisión de los puntos cuánticos de ZnO. La intensidad del espectro se incrementa rápidamente en longitudes de onda menores a 350 nm, llegando el espectro a saturación alrededor de 320 nm. El espectro de fotoluminiscencia está centrado alrededor de 510 nm. Existe una separación de ~ 160 nm entre el inicio de la absorción y la emisión (corrimiento Stokes) que minimiza las pérdidas por reabsorción convirtiendo a los QDs de ZnO en convertidores espectrales adecuados para celdas fotovoltaicas.

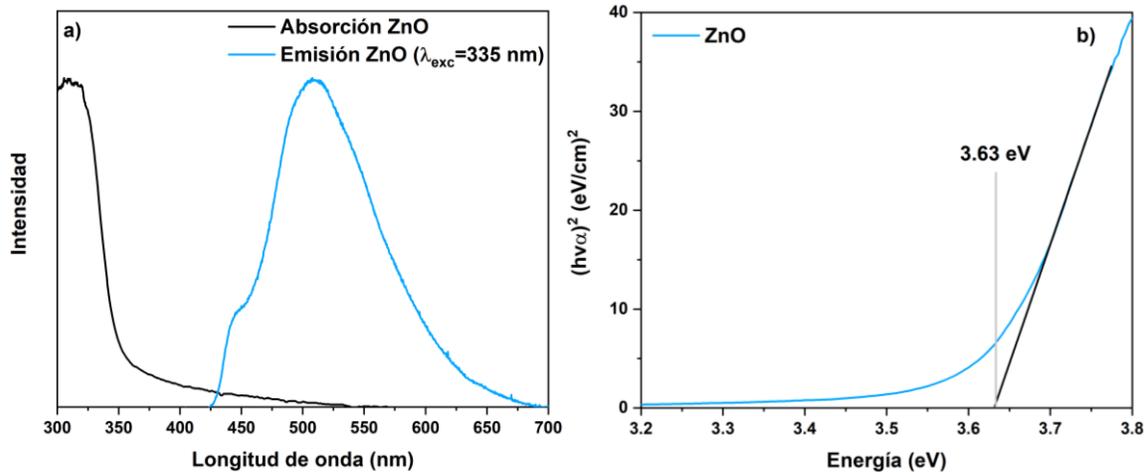


Figura 3.19. Espectros de a) absorción y fotoluminiscencia de puntos cuánticos de ZnO. b) cálculo de energía de banda prohibida por método gráfico de Tauc.

El espectro de absorción de los QDs de ZnO (Figura 3.19a) puede ser utilizado para estimar el valor de la banda prohibida utilizando el método gráfico sugerido por Tauc *et al.* [164] y complementado por Davis y Mott [165]. La intensidad de la absorción depende de la diferencia entre la energía del fotón incidente $h\nu$ y la banda prohibida del semiconductor E_g

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (3.3)$$

siendo h la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón, α el coeficiente de absorción del semiconductor y B una constante de proporcionalidad. El valor del exponente representa la

naturaleza de la transición electrónica. El óxido de zinc es un semiconductor con transiciones permitidas directas, por lo que tiene un valor de $n = 1/2$. Cerca del valor de la banda prohibida, la absorción se vuelve más pronunciada y exhibe una región lineal en el gráfico de Tauc. La extrapolación de esta zona lineal en la Figura 3.19b al valor $(\alpha h\nu)^2 = 0$ arroja un valor de banda prohibida de 3.63 eV.

El corrimiento al azul en la energía de banda prohibida del semiconductor es indicativo del régimen de confinamiento fuerte, por lo que se puede utilizar el modelo de Brus para calcular el radio de las nanopartículas. Utilizando los parámetros $E_g = 3.37 \text{ eV}$, $m_e^* = 0.26 m_0$, $m_h^* = 0.59 m_0$, y $\epsilon = 8.5\epsilon_0$ propios del ZnO [127] y el valor calculado de energía de banda prohibida de los puntos cuánticos $E_{QD} = 3.63 \text{ eV}$ en la Ecuación (1.11) se obtuvo un radio de los QDs de ZnO obtenidos de 2.27 nm ($D = 4.54 \text{ nm}$).

La Figura 3.20a muestra la deconvolución de la emisión asociada a defectos de los QDs de ZnO bajo iluminación UV (335 nm) que pueden ser aprovechados para mejorar la respuesta espectral de celdas fotovoltaicas de silicio. En la Figura 3.20b se muestran los diferentes mecanismos de recombinación que conforman el espectro de emisión. Las transiciones identificadas ocurren desde el nivel de impureza superficial donadora Zn_i (Zn intersticial) a diferentes niveles aceptores: aceptor superficial por vacancias de zinc (V_{Zn}) a 445 nm, vacancias de oxígeno (V_O) a 492 nm, aceptor profundo por vacancias de zinc (V_{Zn}) a 530 nm y oxígeno intersticial (O_i) a 587 nm [166].

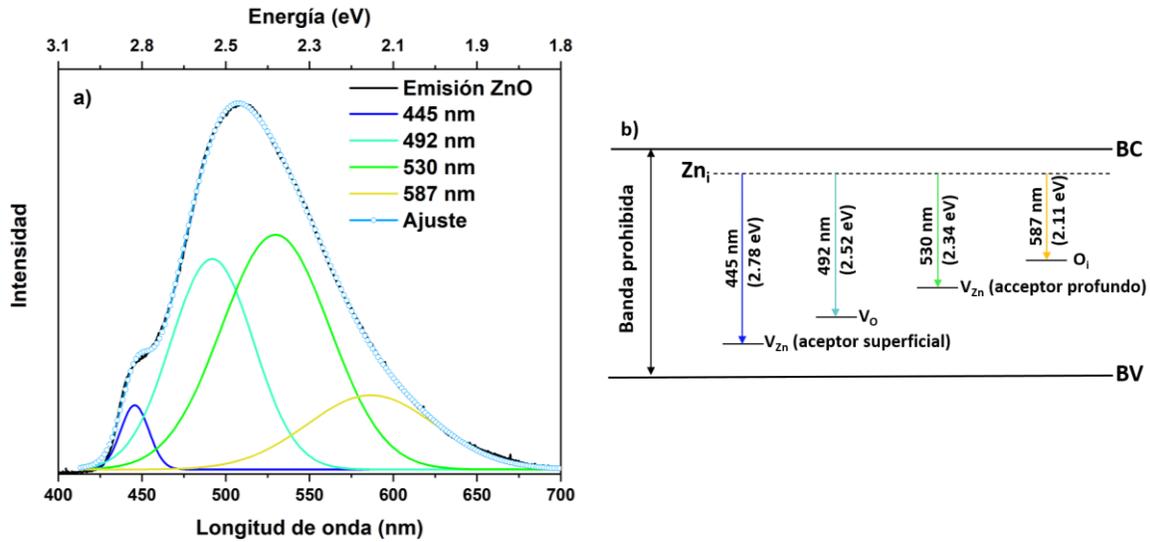


Figura 3.20. a) Deconvolución de la emisión asociada a defectos de los QDs de ZnO. b) Diagrama esquemático de las transiciones radiativas identificadas.

El difractograma del polvo de QDs ZnO (Figura 3.21a) muestra los picos de difracción correspondientes a la estructura hexagonal del óxido de zinc indexado en la entrada COD#9011662 de la *Crystallography Open Database* [116]. El ensanchamiento de los picos de difracción es indicativo de la formación de materiales nanoestructurados, siendo en este caso particular nanopartículas esféricas de ZnO [167].

La micrografía TEM de la Figura 3.21b muestra la distribución de tamaños de los puntos cuánticos de ZnO, con un tamaño promedio de 4.42 ± 0.65 nm. Adicionalmente, el patrón de difracción puede ser utilizado para estimar el tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer [168]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.4)$$

donde D es el tamaño del cristalito en nanómetros, K es un factor de forma con un valor aproximado de 0.9 para cristales con forma esférica [169], λ es la longitud de onda de la fuente de rayos-X (1.5406 Å del Cu K α), β es el semi-ancho (FWHM) del pico de difracción

en radianes y θ la posición angular del pico de difracción. El resultado de la evaluación de la Ecuación (3.4) con los picos obtenidos en la Figura 3.21a se muestran en la Tabla 3.2.

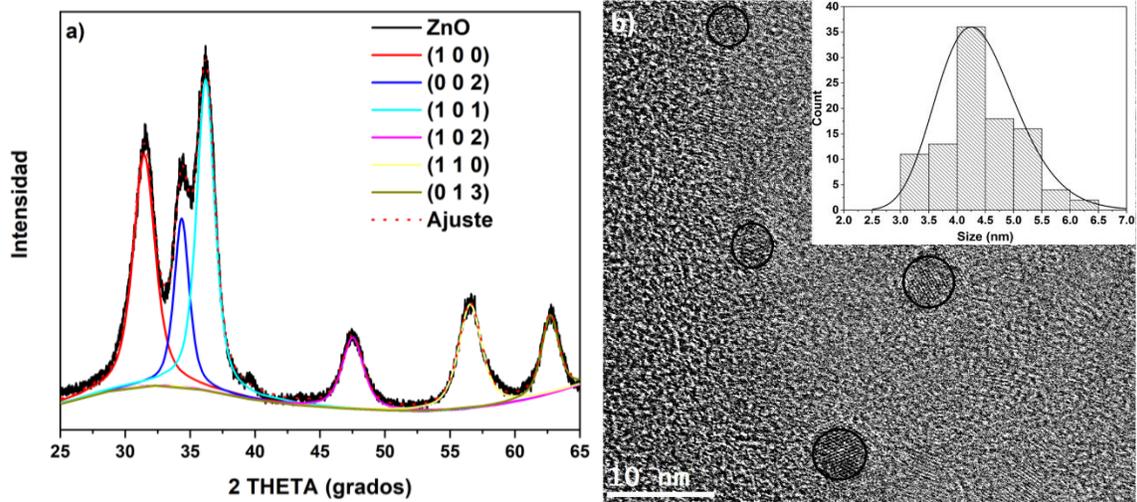


Figura 3.21. a) Deconvolución del patrón de difracción de rayos-X de polvo de QDs de ZnO. b) Micrografía HRTEM de los puntos cuánticos, en el inserto se muestra de la distribución de tamaño de las nanopartículas obtenidas.

Tabla 3.2. Tamaño de partícula ZnO

2θ (grados)	(h k l)	β (radianes)	D (nm)
31.4616	(1 0 0)	0.03518	4.10
34.3528	(0 0 2)	0.02944	4.93
36.1973	(1 0 1)	0.03426	4.26
47.5237	(1 0 2)	0.03633	4.17
56.5555	(1 1 0)	0.03716	4.23
62.7230	(0 1 3)	0.03478	4.67

El tamaño promedio del cristalito ($D = 4.39 \pm 0.33$ nm) obtenido de la Tabla 3.2 es cercano al diámetro calculado con el modelo de Brus ($D = 4.54$ nm) y el tamaño promedio de 4.42 nm medido con TEM.

El depósito de capas antirreflejantes es una técnica ampliamente utilizada en celdas comerciales para mejorar la absorción del silicio en el rango de longitudes de onda entre 500 y 700 nm. Se puede reducir la reflectancia de un sustrato aplicando un recubrimiento delgado con índice de refracción mayor al del aire y menor al del sustrato. Tal como se muestra en la

Figura 3.22, si la capa tiene un grosor de un cuarto de la longitud de onda de la luz incidente $\lambda/4$, la radiación reflejada habrá recorrido una distancia adicional $\lambda/2$, equivalente a un desfase de 180° (π), esto provocará interferencia destructiva, por lo que la energía del haz tendrá que transmitirse, incrementando la probabilidad de absorción por el material del sustrato, en este caso, silicio cristalino.

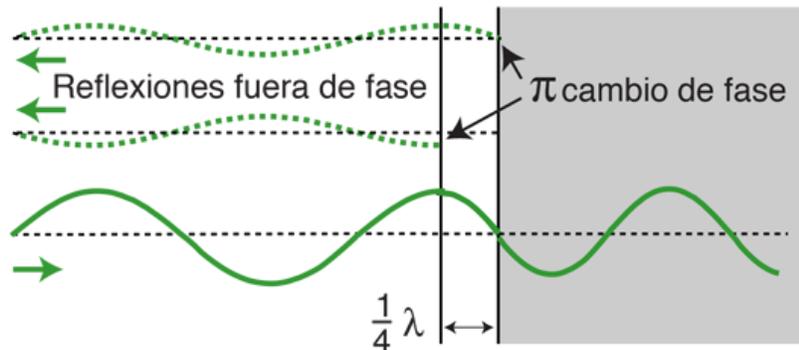


Figura 3.22. Revestimiento antirreflejante de una sola capa.

El grosor de la capa antirreflejante t está determinado por la anterior condición y el índice de refracción n_{ARC} del material utilizado como recubrimiento.

$$t = \frac{\lambda}{4n_{ARC}} \quad (3.5)$$

El índice de refracción de cualquier material está en función de la longitud de onda, afortunadamente el índice de refracción del PMMA, tiene mínimas variaciones en torno al valor $n = 1.5$ en el rango entre 500 y 700 nm [49].

En general, el grosor t de las películas delgadas aplicadas mediante *spin-coater* es proporcional al inverso de raíz cuadrada de la velocidad angular ω

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (3.6)$$

La Figura 3.23 muestra la dependencia del efecto antirreflejante en función de la longitud de onda de películas delgadas de PMMA con grosores desde 75 a 93 nm controlados por la velocidad de depósito. Se observa un corrimiento importante del máximo efecto antirreflejante de 420 a 500 nm variando la velocidad del *spin-coater* de 1500 a 1000 R.P.M. Bajo esta última condición, la radiación solar con longitudes de onda cercanas a 500 nm puede ser absorbida más eficientemente por la celda fotovoltaica de silicio. Los puntos cuánticos de ZnO serán embebidos en las soluciones de PMMA y serán depositados a 1000 R.P.M para aprovechar el efecto antirreflejante de la película delgada de PMMA y las características de conversión espectral de los puntos cuánticos.

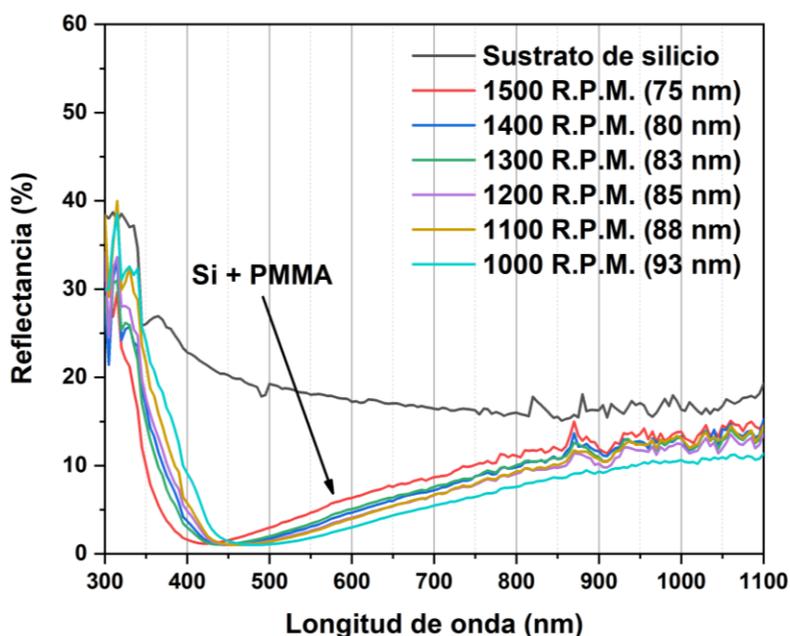


Figura 3.23. Dependencia de la reflectancia de capas de PMMA en función de la velocidad de depósito comparada con silicio puro.

La Figura 3.24 muestra las curvas J-V de las celdas fotovoltaicas de silicio fabricadas antes y después de la aplicación de las capas de ZnO/PMMA obtenidas de soluciones de PMMA con tres diferentes concentraciones de polvo de ZnO (0.125, 0.25 y 0.5 mg/ml). De la Figura

3.24a a la 3.24c se puede apreciar el efecto positivo en la eficiencia de conversión de las celdas fotovoltaicas al incrementar la concentración de puntos cuánticos de ZnO. Los valores cuantitativos de esta observación se muestran en la Tabla 3.3, encontrándose mejoras relativas en la eficiencia de conversión (PCE) de 10.44, 14.50 y 19.22 % para concentraciones de puntos cuánticos de 0.125, 0.25 y 0.5 mg/ml respectivamente.

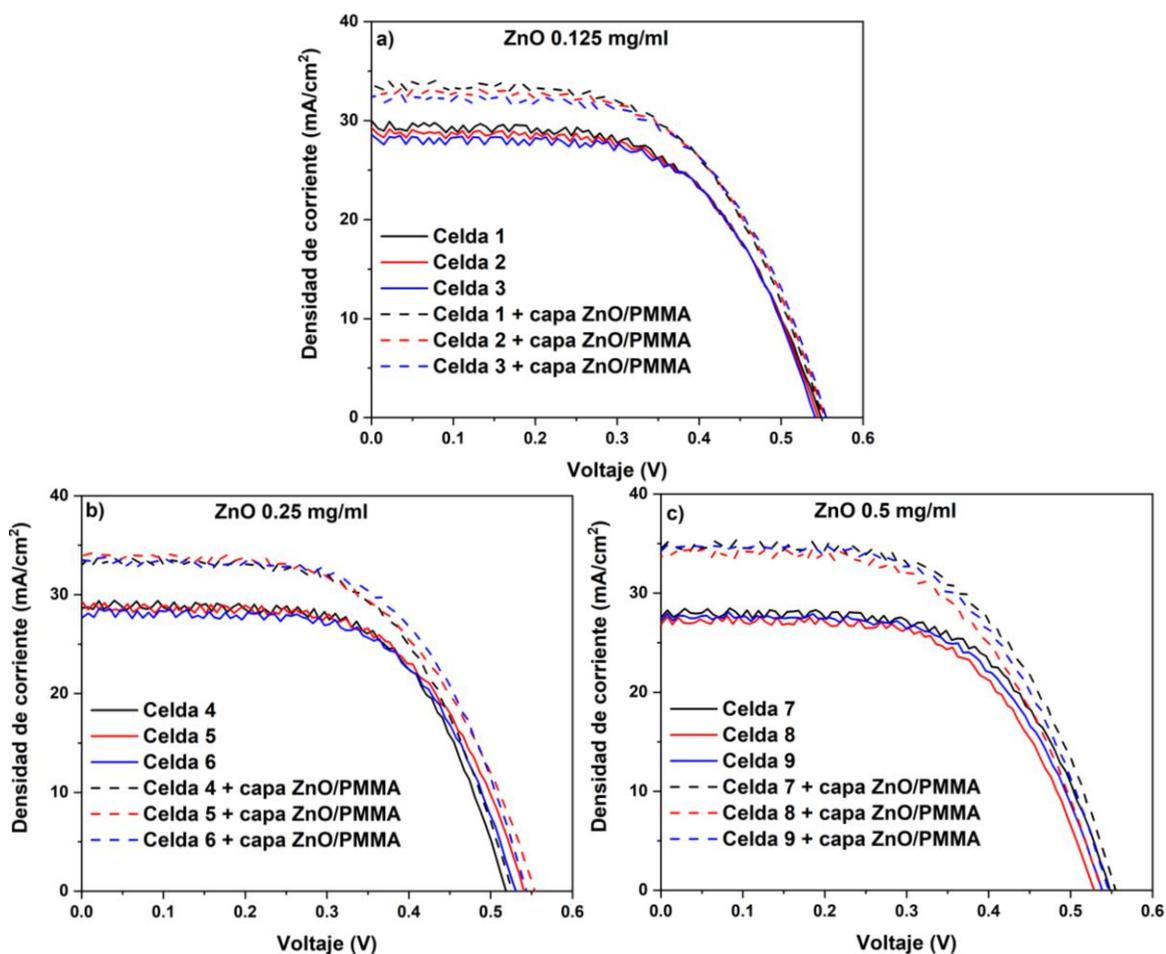


Figura 3.24. Curvas J-V de celdas cristalinas de silicio antes (líneas continuas) y después (líneas punteadas) de la aplicación de capas de ZnO/PMMA en concentraciones de a) 0.125 mg/ml, b) 0.25 mg/ml y c) 0.5 mg/ml.

La generación de fotocorriente depende de la respuesta espectral de las celdas fotovoltaicas, medida con la eficiencia cuántica externa (EQE). Para la concentración más baja de puntos cuánticos de 0.125 mg/ml (Figura 3.25a) no es apreciable el incremento en EQE esperado

entre 300 y 400 nm por el efecto de conversión espectral de los QDs de ZnO y solo se observa un aumento general por efecto antirreflejante. Al aumentarse la concentración a 0.25 mg/ml (Figura 3.25b), se empieza a observar un efecto más pronunciado del aumento de EQE respecto a la celda sin recubrimiento en el rango de longitudes de onda de 300 a 400 nm, que se puede asociar a la absorción de radiación en estas longitudes de onda y su remisión en un rango más favorable (~ 510 nm) para la celda fotovoltaica de silicio. Finalmente, para la concentración 0.5 mg/ml (Figura 3.25c) hay un notable incremento en la respuesta espectral en longitudes de onda menores a 450 nm, que en adición al efecto antirreflejante antes mencionado mejora de manera considerable la generación de fotocorriente.

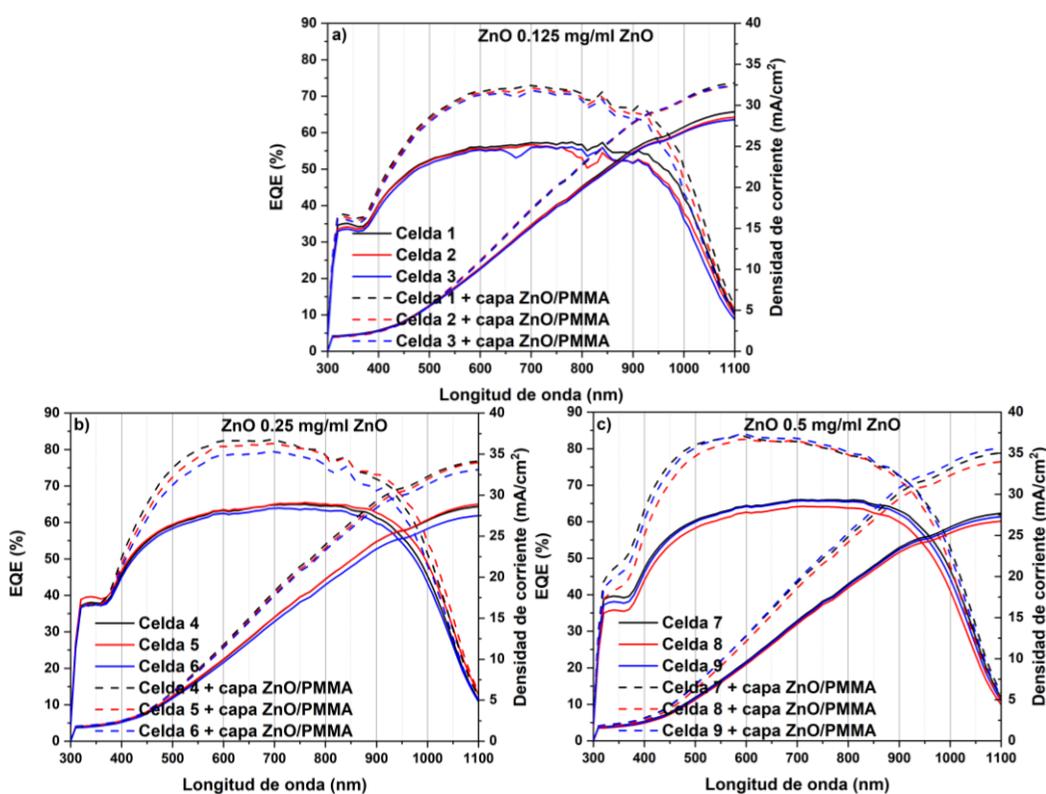


Figura 3.25. Respuesta espectral y corriente de corto circuito calculada de celdas cristalinas de silicio antes (líneas continuas) y después (líneas punteadas) de la aplicación de capas de ZnO/PMMA en concentraciones de a) 0.125 mg/ml, b) 0.25 mg/ml y c) 0.5 mg/ml.

Los valores de EQE pueden utilizarse para determinar la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} sin necesidad de medir el área de la celda, que es requerido en el proceso de caracterización de curvas J-V, eliminando posibles errores de medición del área. El valor de J_{sc} puede ser calculado combinando el flujo de fotones dado por el espectro AM 1.5G $b_s(\lambda)$ con el espectro $EQE(\lambda)$ e integrado en el rango de longitudes de onda relevantes.

$$J_{sc} = -q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} b_s(\lambda)EQE(\lambda)d\lambda \quad (3.7)$$

Los valores de J_{sc} obtenidos con la Ecuación (3.7) para todas las muestras se muestran en la Figura 3.25. Los valores de J_{sc} calculados con el espectro de EQE son una medida independiente de la densidad de corriente, y se incorporaron a la Tabla 3.3 como indicador de consistencia de los valores medidos.

Tabla 3.3. Parámetros de desempeño de celdas fotovoltaicas de silicio antes y después de la aplicación de capas de ZnO/PMMA

Muestra	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	Jsc de EQE	FF (%)	PCE (%)	Δ PCE (%)
Conjunto de celdas 1	541.40	29.09	28.68	59.52	9.37	
Conjunto 1 + 0.125 mg/ml ZnO	552.32	32.59	32.51	57.50	10.35	10.44 ± 0.14
Conjunto de celdas 2	530.20	29.49	28.93	61.71	9.64	
Conjunto 2 + 0.25 mg/ml ZnO	543.05	34.94	34.72	58.22	11.04	14.50 ± 0.05
Conjunto de celdas 3	540.43	28.42	27.57	62.32	9.57	
Conjunto 3 + 0.5 mg/ml ZnO	549.04	36.21	36.25	57.40	11.41	19.22 ± 0.06

El máximo incremento relativo de la eficiencia de conversión, con un valor promedio de 19.22 % alcanzado con de películas de ZnO/PMMA con concentración de ZnO 0.5 mg/ml puede ser atribuido al efecto sinérgico del efecto antirreflejante de la matriz de PMMA y la conversión espectral por corrimiento Stokes de los puntos cuánticos de ZnO que mejora la respuesta espectral de las celdas fotovoltaicas. El conjunto de efectos mencionados se muestra en la Figura 3.26.

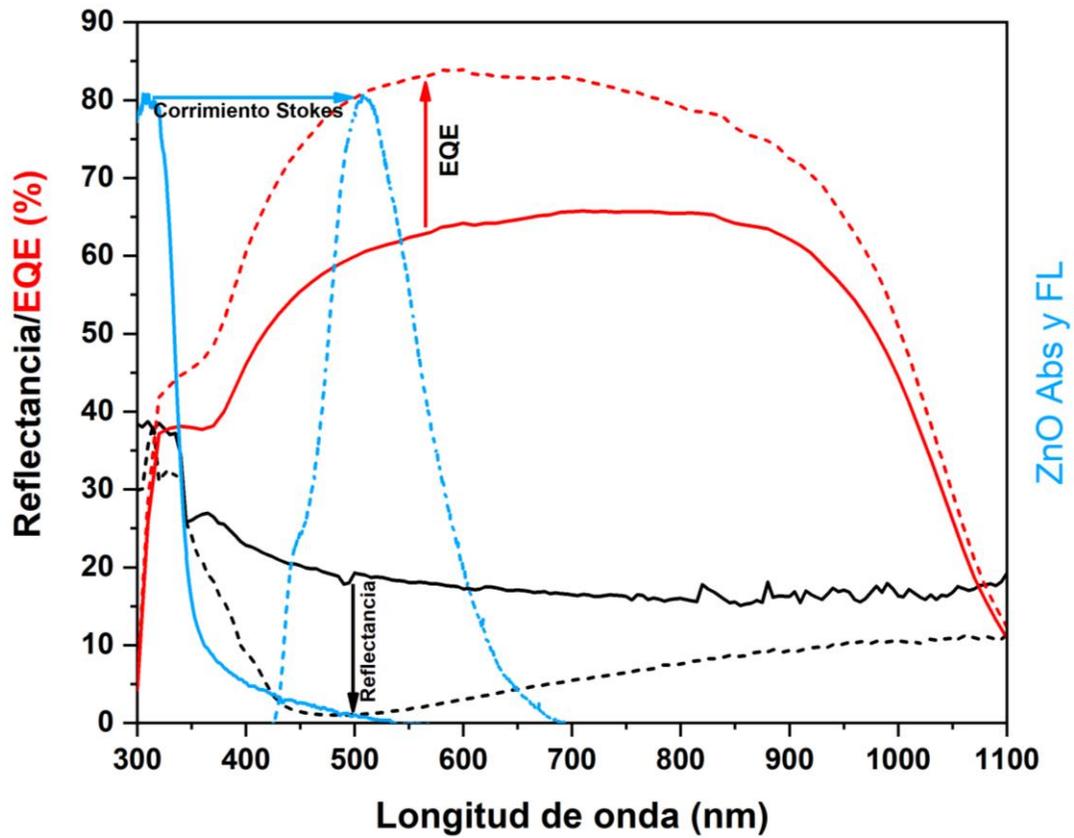


Figura 3.26. Mecanismo de conversión espectral de QDs de ZnO (líneas azules). Efecto antirreflejante (líneas negras) y el efecto de la capa ZnO/PMMA efectos en el espectro EQE (líneas rojas).

4 Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) impurificadas con cobre por la técnica *in-situ*. La influencia del ion metálico Cu^{2+} fue evidente en la modificación de las características estructurales y ópticas de la matriz de CdS, encontrándose la transición de una estructura monocristalina cúbica a una estructura policristalina y la reducción del tamaño de partícula. Estos cambios estructurales provocaron defectos cristalinos promotores de nuevos centros luminiscentes y una mejor respuesta óptica por efecto del confinamiento cuántico. Esto abre la posibilidad de aplicaciones en la fabricación de dispositivos fotónicos como diodos emisores de luz con emisiones en el rango azul del espectro visible o convertidores espectrales dentro del material ventana de celdas fotovoltaicas CdS/CdTe obtenidos mediante una técnica de síntesis con bajo consumo energético y reproducible como lo es el depósito por baño químico (CBD).

Se obtuvieron puntos cuánticos de CdTe y se recubrieron con sílice (CdTe@SiO_2) con una variación del método de Stöber. La modificación de la superficie de puntos cuánticos de CdTe mediante recubrimiento con sílice aumentó la respuesta a la iluminación ultravioleta y mejoró la dispersión en cloroformo de estas nanopartículas, lo cual permitió la fabricación de compósitos PMMA/CdTe@SiO₂ altamente luminiscentes adecuados para aplicaciones fotónicas de estado sólido como los conversores espectrales para celdas fotovoltaicas. Adicionalmente el polvo de CdTe@SiO₂ obtenido tiene potenciales aplicaciones como nanofósforo de emisión roja para aplicaciones de iluminación.

Se sintetizaron y caracterizaron puntos cuánticos de ZnO y se incorporaron en películas delgadas de PMMA depositadas por *spin-coating* con un grosor optimizado para efecto antirreflejante. Se fabricaron celdas fotovoltaicas de silicio cristalino y se aplicaron capas de ZnO/PMMA con diferentes concentraciones de puntos cuánticos. Se alcanzó un incremento máximo relativo de eficiencia de conversión de 19.22 % de las celdas solares de silicio con capas de ZnO/PMMA con una concentración de QDs de ZnO de 0.5 mg/ml gracias al efecto sinérgico del efecto antirreflejante de la matriz polimérica de PMMA y los efectos de conversión espectral (emisión con corrimiento Stokes de la radiación absorbida) de los puntos cuánticos de ZnO, lo cual mejoró la respuesta espectral global de las celdas fotovoltaicas fabricadas. Estos resultados experimentales muestran la posibilidad de aplicar las películas delgadas de ZnO/PMMA en la superficie de celdas solares de silicio para mejorar el rendimiento de la foto-generación.

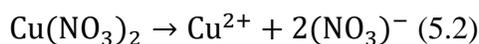
5 Anexos

5.1 Ruta de síntesis propuesta de películas delgadas impurificadas con cobre

La ruta de reacción propuesta [170] para el crecimiento de las películas de CdS inicia con la reacción del cloruro de cadmio (CdCl_2) con hidróxido de sodio (NaOH), obteniéndose hidróxido de cadmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$).



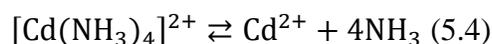
El proceso de impurificación *in-situ* para las películas de CdS impurificadas con cobre se inicia al agregar el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a la solución precursora justo antes que el agente acomplejante. Al disociarse el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se liberan iones Cu^{2+} .



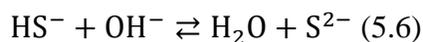
Al agregar el agente acomplejante (NH_4NO_3), el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ obtenido en la reacción anterior forma el ion complejo tetramincadmio (II) ($[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). Para el caso de las películas impurificadas con cobre, existe la posibilidad de formación de complejos de coordinación similares con los iones Cu^{2+} disponibles.



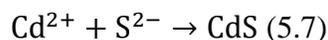
La liberación de los iones Cd^{2+} del ion complejo $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es una reacción reversible con valor de $\text{pK}_a = 6.6$, por lo que manteniendo un pH entre neutro y básico es posible favorecer el lado derecho de la ecuación, pero liberando los iones de cadmio de manera lenta y controlada.



Al agregar la solución acuosa de tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) a la solución precursora y aumentar la temperatura en el recirculador se inician las siguientes reacciones:



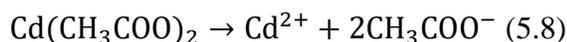
Cabe señalar que la disociación de la tiourea es un proceso complejo de múltiples pasos, por lo que la liberación de iones S^{2-} también es controlada, favoreciendo un crecimiento ordenado de las películas delgadas de CdS en el sustrato.



Los iones Cu^{2+} disponibles en la solución precursora para la película impurificada perturbarán el cristal de la matriz de CdS, pudiéndose formar sulfuros y óxidos de cobre con los átomos disponibles en la solución precursora.

5.2 Ruta de síntesis propuesta de puntos cuánticos de CdTe y su recubrimiento con sílice (CdTe@SiO₂)

La ruta de reacción propuesta inicia con la disociación del acetato de cadmio en agua



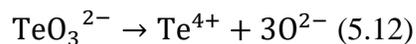
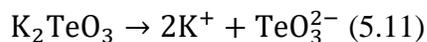
Al agregar el TGA a la solución con el acetato de cadmio, el valor de pH es de aproximadamente 6, por lo que se supera la primera constante de disociación ácida del TGA ($\text{pK}_{\text{aCOOH}} = 3.67$) [153]



Al llevar el valor del pH hasta 10.5 con el NaOH, se supera la segunda constante de disociación del TGA ($\text{pK}_{\text{aSH}} = 10.31$) [153]



Se disocia el telurito de potasio en agua en la otra solución



Se mezclan las soluciones que contienen los iones de Cd y Te, pero todavía no se forman los núcleos de CdTe. Para esto se requiere que el NaBH₄ se disocie y reduzca el Te⁴⁺ a Te²⁺. A partir de ese momento el proceso de nucleación del CdTe inicia. Con la energía adicional obtenida al subir la temperatura a 100 °C en el recirculador, el crecimiento del CdTe se realiza de manera más eficiente, pero es detenida debido a que el telurio es el reactivo limitante. El TGA se sigue descomponiendo a esta temperatura y libera iones S²⁻, que pueden reaccionar con los iones restantes Cd²⁺ y es posible la formación una capa de CdS (Figura 5.1).

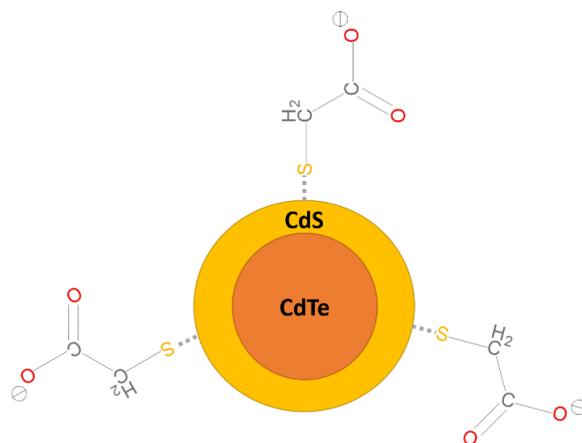
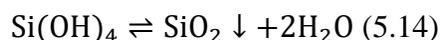


Figura 5.1. Estructura núcleo/coraza propuesta para QDs de CdTe funcionalizados con TGA.

El proceso de crecimiento de la red de sílice utilizado como recubrimiento para los puntos cuánticos inicia con el ataque del ion OH⁻ a la molécula de TEOS (Si(OC₂H₅)₄) por un mecanismo nucleófilo [171].



El ácido silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) se convierte en núcleos de SiO_2 y el crecimiento de la red (gel) se lleva a cabo por adición de capas de $\text{Si}(\text{OH})_4$ y la posterior conversión y condensación del SiO_2 .



La unidad mínima de la red de sílice es el tetraedro de SiO_4 , de la cual se forma una red amorfa con relación efectiva 1:2 entre sílice y oxígeno (SiO_2), quedando enlaces libres que serán ocupados por iones OH^- en la superficie de las partículas (Figura 5.2).

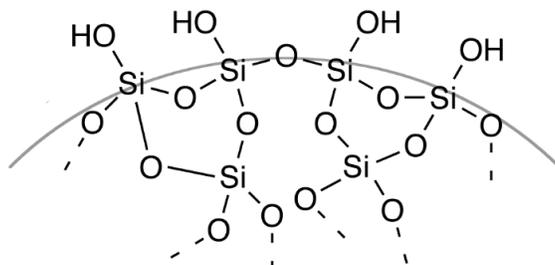


Figura 5.2. Estructura superficial de la red de sílice.

El crecimiento de las partículas de sílice porosas gracias al andamiaje creado por el surfactante (CTAB) permite tener cúmulos de puntos cuánticos embebidos en las partículas de sílice.

La Figura 5.3 muestra la emisión de las muestras CdTe y CdTe@SiO₂ después de haber sido desecadas por 24 horas. En la parte superior se observa la emisión de ambas muestras iluminadas con una lámpara UV Steren LAM-150 UV cuya emisión pasó a través de un filtro pasa banda con máxima transmitancia centrada alrededor de 365 nm. La parte inferior de la Figura 5.3 muestra la emisión de ambas muestras bajo la lampara UV Steren sin filtro. El color rosa observado en la muestra CdTe@SiO₂ en la parte inferior de la Figura 5.3 es

consecuencia de la emisión roja de los QDs sumada con la dispersión del componente azul de la lámpara provocada por las partículas de sílice.

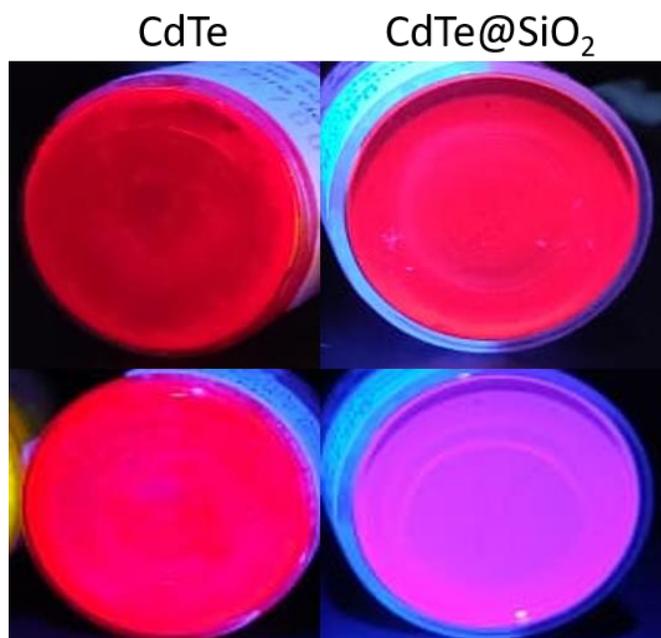
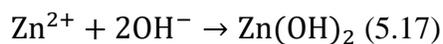
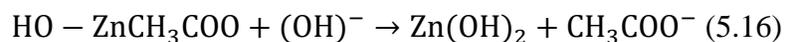
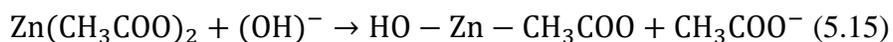


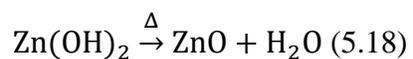
Figura 5.3. Emisión fotoluminiscente de polvos de muestras de CdTe y CdTe@SiO₂ bajo iluminación UV.

5.3 Ruta de síntesis propuesta de puntos cuánticos de ZnO

En un ambiente químico básico, los iones de Zn²⁺ del acetato de zinc reaccionan con los iones OH⁻ del solvente [172].



Al llevar la solución precursora a sonicación durante 3 horas, se realiza la conversión de Zn(OH)₂ a ZnO debido al aumento de temperatura generado por puntos cavitacionales promovidos por la energía de sonicación [173] obteniéndose las nanopartículas de ZnO.



5.4 Publicaciones

5.4.1 Películas delgadas de CdS impurificadas con cobre



Original Article

Enhanced photoluminescence effects in nanostructured cubic CdS matrix doped with Cu²⁺ obtained by chemical Bath deposition



J.I. Contreras-Rascón^a, J. Díaz-Reyes^{b,*}, A. Flores-Pacheco^c, L.E. Serrano-de la Rosa^d, P. del Ángel-Vicente^e, R. Lozada Morales^f, M.E. Álvarez Ramos^c, P. López-Salazar^g

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Complejo Regional Centro, Campus San José Chiapa. 2 Sur, Ciudad Modelo, Puebla 75010, Mexico

^b Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Instituto Politécnico Nacional. Ex-Hacienda de San Juan Molino. Km. 1.5. Tepetitla, Tlaxcala 90700, Mexico

^c Posgrado en Nanotecnología, Departamento de Física, Universidad de Sonora. Apdo. Postal 1626. Hermosillo, Sonora 83000, Mexico

^d Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Laboratorio Central. Ciudad Universitaria. Puebla, Puebla 72570, Mexico

^e Instituto Mexicano del Petróleo, Dirección de Investigación y Posgrado. Eje Central Lázaro Cárdenas 152. Ciudad de México 07730, Mexico

^f Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas. Av. San Claudio y Av. 18 Sur. Col. San Manuel, Ciudad Universitaria. Puebla, Puebla 72570, Mexico

^g Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Av. 14 Sur y San Claudio. Edif. IC5, Ciudad Universitaria. Puebla, Puebla 72570, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 May 2019

Accepted 24 October 2019

Available online 15 November 2019

Keywords:

CBD-Cds

Doping copper

Raman spectroscopy

XPS

XRD

Surface effects

Photoluminescence

ABSTRACT

In the present work, we highlight the enhancements of the photoluminescent properties of the binary II-VI nanocomposite thin film semiconductor cadmium sulphide (CdS) doped with the metallic ions Cu²⁺ obtained by low-temperature chemical bath deposition (CBD). The doping percentage of the CdS matrix was around 1.74% determined by X-ray fluorescence spectroscopy. The most intense photo-electronic transitions of Cd 3d_{5/2} (404.94 eV), S 2p_{3/2} (161.52 eV) and Cu 2p_{3/2} (933.27 eV) were detected by X-ray photoelectron spectroscopy. The crystallographic study shows that the preferential growth planes are cubic (111) both in the matrix and the doped samples. HRTEM micrographs exhibit the reduction of the particle size of the CdS matrix from 5.87 to 4.76 nm in the doped sample, which confirms the quantum confinement effect. The first optical effect of the doped CdS was noticed in Raman spectroscopy by a frequency shift of the first longitudinal optical mode (1LO-CdS) from 306 to 302 cm⁻¹, related with the shrinking of the nanoparticle, also a great improvement in the sensibility of the characterization by the surface effects of the Cu²⁺ metallic ion. Photoluminescence was measured in the temperature range of 258–298 K, which showed more recombination emissions of energetic excitons as consequence of the decrease in particle size and the defects created by the Cu²⁺ metallic ion in the doped sample in whole

* Corresponding author.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.065>

2238-7854/© 2019 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

5.4.2 Películas delgadas de CdS impurificadas con cobre (colaboración con NanoFAB)

Journal of Materials Science: Materials in Electronics
https://doi.org/10.1007/s10854-019-02690-2



Cu-doped CdS thin films by chemical bath deposition and ion exchange

O. I. Díaz-Grijalva¹ · D. Berman-Mendoza^{1,2} · A. Flores-Pacheco¹ · R. López-Delgado³ · A. Ramos-Carrasco² · M. E. Alvarez-Ramos¹

Received: 19 September 2019 / Accepted: 3 December 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

This work presents the synthesis and characterization of nanostructured cadmium sulfide thin films obtained by an ammonia-free chemical bath deposition process. Different levels of Cu ion doping were achieved by the ion exchange method of CdS at room temperature. The main objective was to control the energy band gap adjusting the copper concentration and to gather information about Cu-doped CdS thin films. Optical absorbance measurements were performed to obtain the band gap value through Tauc's plot method. XPS measurements were used to obtain the copper and cadmium concentration. In addition, SEM micrographs were collected to obtain information about surface and structural arrangement on Cu-doped CdS thin films. It was also found that the exchange of cadmium by Cu-ions promoted the formation of a hexagonal crystalline structure, which was different than the initial pure cubic structure. Through optical characterization, it is possible to evaluate the impact of the metallic dopant on the band gap value, finding that it can be controlled by the percentage of added copper, which opens the possibility of applying this material to the development of electronic devices such as field effect transistors. In addition, a prototype of a MOS structure was fabricated employing both the undoped and the Cu-doped CdS thin film to corroborate its possible application as a field effect transistor.

1 Introduction

It is known that the study of II–VI semiconductors has generated a lot of attention in the material science community over the past decades due to the possibility of structural and optical modifications given by the quantum confinement effect [1, 2] and the very interesting properties achieved by the metallic ion doping [3–5]. One of the most attractive II–VI-type semiconductors is cadmium sulfide (CdS), since it is a n-type photo-sensible semiconductor, with a direct band gap value of 2.4 eV at room temperature. Many

research groups have been investigating this material due to its optical and opto-electronical properties, which allow its use in applications such as solar cells [6, 7], thin film transistors [8, 9], photo diodes [10] and light-emitting diodes (LED) [11, 12]. CdS crystals can be grown in two distinct structural phases: cubic (Zinc-blende) and hexagonal (wurtzite) [13]. In addition, CdS thin films can be produced by different techniques including: sol–gel [14], close spaced vapor transport (CSVT) [15], pulsed laser deposition (PLD) [16], RF sputtering [17], chemical vapor deposition (CVD) [18, 19], spray pyrolysis (SP) [20, 21] and chemical bath deposition (CBD) [7, 8, 22]. The latter technique was chosen in the present work due to the fact that it does not require high vacuums nor high temperatures so there is no emission of toxic gases [23]. Chemical bath deposition employs a controlled chemical reaction to deposit nanostructured thin films through a complexing agent [24]. It is worth to mention that typical chemical bath deposition of CdS thin films employs ammonia as complexing agent for the cadmium ions in the reaction solution. It is evident that the large-scale fabrication of CdS thin films, employing great amounts ammonia, could rise some serious environmental issues due to its high volatility and toxicity. Furthermore, the high volatility of

✉ D. Berman-Mendoza
dainet.berman@unison.mx

¹ Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apartado Postal 5-088, Código Postal 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

² Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apartado Postal 5-088, Código Postal 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

³ Cátedras Conacyt, Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apartado Postal 5-088, Código Postal 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico



Down-shifting by quantum dots for silicon solar cell applications

Alvaro Flores-Pacheco^{1,2} Mario Enrique Álvarez-Ramos¹,
Arturo Ayón²

¹Posgrado en Nanotecnología, Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México

²MEMS Research Lab, Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX, United States



13.1 Introduction

Silicon is the second most abundant element available in the earth's crust, it has relatively low production costs, and the processing techniques for electronic applications are well established. These are some of the reasons underlying the fact that worldwide, silicon-based solar cells are still the most widely employed type for electrical current generation and are still in continuous development [1,2]. The seminal work of William Shockley and Hans J. Queisser [3] theoretically detailed the limits of single p–n junction solar cell that rendered the well-known upper efficiency limit of 30% in a semiconductor at room temperature with a 1.1 eV band gap. More recent calculations using the AM1.5G solar spectrum instead of the black body radiation approximation used in the Shockley's and Queisser's original work rendered an efficiency value of 32.23% with a 1.1 eV band gap, with maximum theoretical efficiency of 33.16% at 1.34 eV [4].

Crystalline silicon has an energy separation from the valence band to the conduction band of around 1.1 eV, value that corresponds to an approximate wavelength of 1100 nm. This band gap falls within the range suggested by the Shockley–Queisser limit for reaching the upper efficiency limit and makes silicon suitable for photovoltaic applications. When studying the losses associated with the radiation spectrum, it is important to mention that in addition to the transparency to wavelengths longer to 1100 nm, there are other important losses above the band gap energy. The excess energy of incoming photons from the solar irradiation with energy above the band gap is lost by the emission of phonons by the lattice in a process known as thermalization [5].

5.4.4 Puntos cuánticos CdTe recubiertos con sílice (CdTe@SiO₂)

Chemical Physics 544 (2021) 111102



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemphys



Enhanced Stokes-shift and dispersibility in non-polar PMMA solvent of CdTe quantum dots by silica coating

Alvaro Flores-Pacheco^a, Raúl Sánchez-Zeferino^a, Gerardo Saavedra-Rodríguez^a, Jorge Indalecio Contreras-Rascón^b, Joel Díaz-Reyes^c, Mario Enrique Álvarez-Ramos^{a,*}

^a Posgrado en Nanotecnología, Departamento de Física, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México

^b Posgrado en Energía Renovable, Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Chiapas, Suchiapa, Chiapas, México

^c Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Instituto Politécnico Nacional, Tepetitla, Tlaxcala, México

ARTICLE INFO

Keywords:
CdTe quantum dots
Luminescent films
Silica coating
Photonics

ABSTRACT

Silica-coated cadmium telluride quantum dots (CdTe@SiO₂) exhibit increased sensitivity to UV illumination within the 300–400 nm range, allowing long and efficient Stokes-shifted emissions with more than 300 nm of separation from the excitation source. In addition, the surface modification of water-soluble CdTe quantum dots promotes a better dispersibility in a non-polar solvent (chloroform), allowing the facile fabrication of a highly luminescent PMMA/CdTe@SiO₂ composite with uniformly distributed CdTe@SiO₂ clusters suitable for photonic applications.

1. Introduction

Colloidal semiconductor nanocrystals, particularly quantum dots (QDs) have become an important research subject due to their interesting optical properties given by the quantum confinement effect in all three spatial directions [1,2]. For most semiconductors, the confinement effects like higher band gap energy and the transition from continuous to quantized energy levels normally occurs when the particle size is reduced below a critical size known as the exciton Bohr radius [3]. Additionally, the nanometric dimensions increase the surface to volume ratio enhancing their photoelectronic properties. Cadmium telluride (CdTe) is a prominent II-VI semiconductor with a direct band gap of 1.475 eV [4] with important applications in high-efficiency thin-film solar cells [5–7], radiation detectors [8,9] and optical filters [10]. Nanostructured CdTe in the form of quantum dots, exhibit attractive features such as broad excitation spectra with narrow and intense emission peaks that are size-dependent [11]. This enables a new breed of applications like biological probes [12,13], non-linear optics [14] and light-emitting devices [15]. Thin films fabricated with small amounts of unmodified, water-soluble CdTe QDs embedded in PMMA applied on the surface of commercial silicon solar cells, exhibited relative increases in power conversion efficiency (PCE) up to 6.75% [16]. There is a possibility to achieve better PCE from silicon solar cells, increasing the sensitivity of CdTe QDs to UV illumination (300 – 400 nm) and

enhancing the dispersibility of CdTe QDs in the non-polar solution of PMMA. Silica particles obtained with the sol-gel method exhibited blue emission with excitation spectra below 400 nm [17]. Given this optical feature, a silica coating applied to the surface of CdTe QDs could act as a sensitizer for UV light by radiative energy transfer.

Additionally, the integration of colloidal quantum dots into a solid substrate is essential to the development of new photonic devices. Incorporation of oil-based colloidal QDs in polymers has been demonstrated to be a viable approach to obtain solid-state devices [18,19], unfortunately, most hydrophobic CdTe QDs require inert atmosphere conditions [20–22] given the high reactivity of some of the precursors with oxygen, increasing the complexity and cost of the synthesis processes. On the other hand, high-quality water-soluble CdTe QDs can be obtained under standard laboratory conditions [23] without using highly dangerous precursors like H₂Te, but having the disadvantage of being immiscible in non-polar solvents, which is needed to achieve dispersion in a polymeric matrix like poly(methyl methacrylate) (PMMA). PMMA is an important thermoplastic that is widely used as optical lenses and sheet glazing material because of its high weather resistance and transparency to wavelengths in the UV–visible range [24]. The surface modification of water-soluble CdTe QDs due to silica coating can increase the dispersibility of CdTe@SiO₂ nanoparticles in a non-polar solvent like chloroform [25]. To evaluate the structural and optical impact of the SiO₂ coating in the CdTe quantum dots, the surface

* Corresponding author.

E-mail address: mario@alvarez.uson.mx (M.E. Álvarez-Ramos).

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111102>

Received 21 September 2020; Received in revised form 5 January 2021; Accepted 5 January 2021

Available online 9 January 2021

0301-0104/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Optimization of ZnO down-shifting photoluminescent quantum dots thin film layers and their influence on single-crystal silicon solar cells.

Alvaro Flores-Pacheco
Posgrado en Nanotecnología
Universidad de Sonora
Hermosillo, México
a215290120@correo.uson.mx

Mario Enrique Álvarez-Ramos
Posgrado en Nanotecnología
Universidad de Sonora
Hermosillo, México
enrique.alvarez@fisica.uson.mx

Juan Adrián Zepeda-Galvéz
MEMS Research Lab
University of Texas at San Antonio
San Antonio, USA
juanadrian.zepeda-galvez@utsa.edu

Arturo A. Ayón
MEMS Research Lab
University of Texas at San Antonio
San Antonio, USA
Arturo.Ayon@utsa.edu

Abstract—In the present work, the synthesis and characterization of photoluminescent ZnO quantum dots (QDs) and their effect in the performance of in-house-fabricated single crystal silicon solar cells is detailed. The down-shifting effects of the colloidal quantum dots were characterized by collecting and analyzing their absorption and photoluminescence spectra. Additionally, the crystallographic analysis was performed employing X-ray diffraction (XRD). Results from previous reports employing pH 10 and pH 12 values during synthesis indicate average power conversion efficiency (PCE) improvements as high as 14.14 % when utilizing pH 12 ZnO + PMMA films [1]. Given the promising improvements achieved with pH 12 ZnO QDs, optimization of the ZnO/PMMA layers was performed. The performance parameters of the fabricated solar cells before and after the application of the ZnO QDs layers was evaluated by current density-voltage (J-V) curves and external quantum efficiency (EQE) characterization, resulting on average PCE improvements up to 19.22%.

Keywords—quantum dots, down-shifting, solar cells

I. INTRODUCTION

Silicon is the second most abundant element available on earth, it has relatively low production costs and the processing techniques are well-established. Additionally, silicon-based solar cells exhibit relatively high efficiencies. Therefore, silicon-based solar cells remain the most frequently used photovoltaic devices and are still under continuous development [2]. However, it is still considered critical to enhance their performance to promote their widespread utilization. When studying the losses associated with the radiation spectrum, it is important to mention that in addition to the transparency to wavelengths longer to 1100 nm there are other important losses above the band gap energy. The excess energy of incoming photons from the solar irradiation with energy above the band gap is lost by the emission of phonons by the lattice in a process known as thermalization [3]. In addition to the excess energy lost by thermalization, only a small fraction of light within the 300-400 nm range is converted in electron-hole pairs due superficial absorption of silicon. A viable approach to enhance the energy harvesting in the UV region has been

the use of spectral converting materials like down-shifting quantum dots (QDs). These semiconductor nanocrystals exhibit three-dimensional quantum confinement, where the energetic states of electrons, holes and excitons have discrete values, and are size-dependent. Additionally, the surface to volume ratio is increased, enhancing their photoelectronic properties. Quantum dots absorb high-energy photons and re-emit them at wavelengths more suitable for absorption by a silicon solar cell [4]. Particularly, ZnO is a II-VI wide direct-bandgap semiconductor (3.37 eV) with multiple optoelectronic applications ranging from blue lasers to solar cells [5][6]. Several mechanisms can be associated by the visible photoluminescence of ZnO QDs, including the recombination of confined excitons in nanostructured ZnO particles [7] and surface impurities or defects which generates electron and hole traps within the electronic levels [7][8].

II. QUANTUM DOT SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

In previous works [1][9] it has been concluded that pH 12 ZnO QDs exhibit the best absorption and emission features required for down-shifting applications on solar cells, therefore the present work will be focused on pH 12 ZnO QDs.

The Colloidal ZnO QDs solution was using a controlled-precipitation route [10]. Starting with a 0.02 M solution of Zinc Acetate, the pH is adjusted adding a 0.1 M LiOH solution dropwise under constant stirring until the targeted pH value of 12 was achieved. Zn²⁺ from zinc acetate react with OH⁻ ions in a basic chemical environment forming Zn(OH)₂. Afterwards, the precursor solutions were placed in an ultrasonic bath for 3 h. In this step the Zn(OH)₂ to ZnO conversion occurs by the microthermal heating generated by cavitation hot spots promoted by the sonication energy [11].

Once the reaction in the ultrasonic bath was completed, the synthesized quantum dots were purified by extracting the unreacted products and collecting the nanoparticles from the ZnO solution. With this purpose a non-solvent (hexane)

5.5 Conferencias internacionales

- **Flores-Pacheco**, J.I. Contreras-Rascón, R.C. Carrillo-Torres, P. del Angel-Vicente, A.R. Rosas-Burgos, R. Sánchez-Zeferino, M.E. Álvarez-Ramos, Structural Modifications of Nanostructured Cubic CdS Thin-Films due Cu²⁺ Doping, *Microsc. Microanal.* 24 (2018) 1544–1545. <https://doi.org/10.1017/S1431927618008206>.
- 2018 College of Science Research Conference. Physics & Astronomy program, UTSA.
- **Flores-Pacheco**, J.R. Montes-Bojórquez, M.E. Álvarez-Ramos, A.A. Ayón, Evaluation of pH-tuned ZnO down-shifting photoluminescent quantum dots and their influence on single-crystal silicon solar cells, in: D.L. Huffaker, H. Eisele (Eds.), *Quantum Dots Nanostructures Growth, Charact. Model. XVI*, SPIE, 2019: p. 30. <https://doi.org/10.1117/12.2510970>.
- **Flores-Pacheco**, M.E. Alvarez-Ramos, J. Adrian Zepeda-Galvez, A.A. Ayon, Optimization of ZnO down-shifting photoluminescent quantum dots thin film layers and their influence on single-crystal silicon solar cells, in: 2019 Symp. Des. Test, Integr. Packag. MEMS MOEMS, IEEE, 2019: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/DTIP.2019.8752928>

Bibliografía

- Brotherton, S. (2013). *Introduction to Thin Film Transistors - Physics and Technology of TFTs*. Springer.
- Erdem, T., & Volkan Demir, H. (2019). *Color Science and Photometry for Lighting with LEDs and Semiconductor Nanocrystals*. Springer.
- Gaponenko, S. V. (2010). *Introduction to nanophotonics*. United States of America: Cambridge University Press.
- Kasap, S., & Capper, P. (2017). *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer.
- Liu, R.-S. (2016). *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications Vol. 2*. Springer.
- Mishra, U., & Singh, J. (2008). *Semiconductor Device Physics and Design*. Springer.
- Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D. (2013). *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer.

Referencias

- [1] G. Chen, J. Seo, C. Yang, and P. N. Prasad, “Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 21, pp. 8304–8338, 2013, doi: 10.1039/c3cs60054h.
- [2] D.-S. Chuu and C.-M. Dai, “Quantum size effects in CdS thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 20, pp. 11805–11810, May 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.11805.
- [3] S. J. Ikhmayies and R. N. Ahmad-Bitar, “Dependence of the photoluminescence of CdS:In thin films on the excitation power of the laser,” *J. Lumin.*, vol. 149, pp. 240–244, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2014.01.046.
- [4] A. Bosio, G. Rosa, and N. Romeo, “Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 175, no. October 2017, pp. 31–43, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.01.018.
- [5] J. F. Han *et al.*, “TEM and XPS studies on CdS/CIGS interfaces,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, no. 12, pp. 1279–1283, 2014, doi: 10.1016/j.jpcs.2014.06.002.
- [6] P. Jackson *et al.*, “New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 19, no. 7, pp. 894–897, Nov. 2011, doi: 10.1002/pip.1078.
- [7] M. a. Contreras *et al.*, “Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 204–211, 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01538-3.
- [8] M. Muthusamy and S. Muthukumar, “Effect of Cu-doping on structural, optical and photoluminescence properties of CdS thin films,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 126, no. 24, pp. 5200–5206, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.09.186.
- [9] P. J. Sebastian, “P-type CdS thin films formed by in situ Cu doping in the chemical bath,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 23, pp. 2956–2958, 1993, doi: 10.1063/1.109181.
- [10] R. Sharma *et al.*, “Polyelectrolyte multilayer-assisted fabrication of p-Cu₂S/n-CdS heterostructured thin-film phototransistors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 38, pp. 8012–8017, 2014, doi: 10.1039/c4tc01428f.
- [11] S. S. Boxi and S. Paria, “Effect of silver doping on TiO₂, CdS, and ZnS nanoparticles for the photocatalytic degradation of metronidazole under visible light,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 71, p. 37752, Aug. 2014, doi: 10.1039/C4RA06192F.
- [12] O. Vigil-Galán *et al.*, “Physical properties of Bi doped CdTe thin films grown by CSVT and their influence on the CdS/CdTe solar cells PV-properties,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15 SPEC. ISS., pp. 5819–5823, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.050.
- [13] E. A. Martín-Tovar, R. Castro-Rodríguez, and A. Iribarren, “Isoelectronic CdTe-doped ZnO thin films grown by PLD,” *Mater. Lett.*, vol. 139, pp. 352–354, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2014.10.068.

- [14] E. Hernández-Rodríguez, M. Loeza-Poot, I. Riech, V. Rejón, and J. L. Peña, “A comparative study of CdS:F and CdS:O thin films deposited by reactive RF-sputtering technique for window layer application in solar cells,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 25, p. 255102, 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/25/255102.
- [15] K. Matsune, H. Oda, T. Toyama, H. Okamoto, Y. Kudriavtsev, and R. Asomoza, “15% Efficiency CdS/CdTe thin film solar cells using CdS layers doped with metal organic compounds,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 18–19, pp. 3108–3114, 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2006.06.030.
- [16] S. Yilmaz, “The investigation of spray pyrolysis grown CdS thin films doped with fluorine atoms,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 873–879, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.098.
- [17] M. Panthakkal Abdul Muthalif, Y.-S. Lee, C. Damodharan Sunesh, H.-J. Kim, and Y. Choe, “Enhanced photovoltaic performance of quantum dot-sensitized solar cells with a progressive reduction of recombination using Cu-doped CdS quantum dots,” *Appl. Surf. Sci.*, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.10.200.
- [18] A. Mukherjee, M. Fu, and P. Mitra, “Influence of copper incorporation in CdS: Structural and morphological studies,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 82, pp. 50–55, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jpcs.2015.03.009.
- [19] P. O. Brien and J. Mcaleese, “bath deposition of ZnS and CdS,” *Technology*, vol. 8, no. 11, pp. 2309–2314, 1998, doi: 10.1039/a804692a.
- [20] J. I. Contreras-Rascón, J. Díaz-Reyes, J. E. Flores-Mena, M. Galvan-Arellano, L. A. Juárez-Morán, and R. S. Castillo-Ojeda, “Characterization of CBD-CdSe_{1-y}Sy deposited at low-temperature for photovoltaic applications,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 12, pp. 1568–1575, 2015, doi: 10.1016/j.cap.2015.09.018.
- [21] D. H. Rose *et al.*, “Fabrication procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 7, no. 5, pp. 331–340, Sep. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1099-159X(199909/10)7:5<331::AID-PIP257>3.0.CO;2-P.
- [22] P. Lemasson, “Free excitons at room temperature in cadmium telluride: A photoelectrochemical evidence,” *Solid State Commun.*, vol. 43, no. 8, pp. 627–631, Aug. 1982, doi: 10.1016/0038-1098(82)90478-1.
- [23] C. S. Ferekides *et al.*, “High efficiency CSS CdTe solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 520–526, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00824-X.
- [24] S. G. Kumar and K. S. R. K. Rao, “Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: Fundamental and critical aspects,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 45–102, 2014, doi: 10.1039/c3ee41981a.
- [25] M. A. Green *et al.*, “Solar cell efficiency tables (Version 53),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 27, no. 1, pp. 3–12, 2019, doi: 10.1002/pip.3102.
- [26] K. Prajwal *et al.*, “Development of Multifunctional Thin Film Based X-Ray Intensity Filters for Space-Based Payloads,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 28, no. 9, pp. 5820–5831, 2019, doi: 10.1007/s11665-019-04289-4.

- [27] Y. Lee, "Performance evaluation of patch group-based denoising algorithm using prior learning stage with K-edge imaging technique in CdTe photon counting spectral X-ray system: A Monte Carlo simulation study," *Optik (Stuttg.)*, vol. 174, no. June, pp. 173–177, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.08.065.
- [28] J. J. Wijnbergen and A. A. Kelly, "Far Infrared Transmission and Reflection of Irtran 1 through Irtran 6 at Low Temperatures," *Appl. Opt.*, vol. 13, no. 11, p. 2716, Nov. 1974, doi: 10.1364/AO.13.002716.
- [29] J. Wang, Y. Long, Y. Zhang, X. Zhong, and L. Zhu, "Preparation of highly luminescent CdTe/CdS core/shell quantum dots," *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 4, pp. 680–685, 2009, doi: 10.1002/cphc.200800672.
- [30] A. P. Alivisatos, W. Gu, and C. Larabell, "Quantum Dots as Cellular Probes," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 55–76, 2005, doi: 10.1146/annurev.bioeng.7.060804.100432.
- [31] T. J. Deerinck, B. N. G. Giepmans, and M. H. Ellisman, "Quantum Dots as Cellular Probes for Light and Electron Microscopy," *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no. S02, pp. 2004–2005, 2005, doi: 10.1017/s1431927605506597.
- [32] Y. Yin, R. Wang, and L. Zhou, "CdTe quantum dots and YAG hybrid phosphors for white light-emitting diodes," *Luminescence*, vol. 29, no. 6, pp. 626–629, 2014, doi: 10.1002/bio.2595.
- [33] A. Flores-Pacheco, M. E. Álvarez-Ramos, and A. Ayón, "Down-shifting by quantum dots for silicon solar cell applications," in *Solar Cells and Light Management*, Elsevier, 2020, pp. 443–477.
- [34] J. M. García, M. A. Mondragón, C. S. Téllez, A. Campero, and V. M. Castaño, "Blue emission in tetraethoxysilane and silica gels," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 1, pp. 15–17, 1995, doi: 10.1016/0254-0584(95)01498-5.
- [35] C. Dang, J. Lee, C. Breen, J. S. Steckel, S. Coe-Sullivan, and A. Nurmikko, "Red, green and blue lasing enabled by single-exciton gain in colloidal quantum dot films," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 5, pp. 335–339, 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.61.
- [36] J. Chang, L. Zang, D. Zhao, Q. Chang, and L. Sun, "Multifluorescent mats of electrospun PMMA/CdTe quantum dots composite ultrafine fibers," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 6, pp. 4036–4040, 2017, doi: 10.1166/jnn.2017.13084.
- [37] X. Y. Qi *et al.*, "Cadmium telluride nanocrystals: Synthesis, growth mode and effect of reaction temperature on crystal structures," *Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 109–115, 2008, doi: 10.1142/S1793292008000873.
- [38] J. Sun, L. W. Wang, and W. E. Buhro, "Synthesis of cadmium telluride quantum wires and the similarity of their effective band gaps to those of equidiameter cadmium telluride quantum dots," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 25, pp. 7997–8005, 2008, doi: 10.1021/ja800837v.
- [39] H. Shen, J. Niu, H. Wang, and L. S. Li, "One-pot synthesis of high quality CdE (E = Te, Te_xSe_{1-x}, Se) nanocrystals without using pyrophoric reagents," *Mater. Chem.*

- Phys.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 1122–1127, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.06.032.
- [40] S. Wu, J. Dou, J. Zhang, and S. Zhang, “A simple and economical one-pot method to synthesize high-quality water soluble CdTe QDs,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 29, p. 14573, 2012, doi: 10.1039/c2jm31409f.
- [41] E. H. El-Kalla, S. M. Sayyah, H. H. Afifi, and A. F. Saeed, “Ultraviolet-visible spectroscopic studies of poly(methyl methacrylate) doped with some luminescent materials,” *Acta Polym.*, vol. 40, no. 5, pp. 349–351, 1989, doi: 10.1002/actp.1989.010400512.
- [42] R. P. W. Scott, “The silica-gel surface and its interactions with solvent and solute in liquid chromatography,” *Faraday Symp. Chem. Soc.*, vol. 15, no. July, pp. 49–68, 1980, doi: 10.1039/FS9801500049.
- [43] Y. Chen *et al.*, “Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 7, pp. 3912–3918, 1998, doi: 10.1063/1.368595.
- [44] M. R. Wagner, P. Zimmer, A. Hoffmann, and C. Thomsen, “Resonant Raman scattering at exciton intermediate states in ZnO,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 1, no. 5, pp. 169–171, 2007, doi: 10.1002/pssr.200701106.
- [45] R. Pietruszka *et al.*, “New efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 143, pp. 99–104, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.042.
- [46] A. A. Mosquera *et al.*, “Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1038/srep01714.
- [47] D. W. Bahnemann, C. Kormann, and M. R. Hoffmann, “Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: A detailed spectroscopic study,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 14, pp. 3789–3798, 1987, doi: 10.1021/j100298a015.
- [48] L. Guo *et al.*, “Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 20, pp. 2901–2903, 2000, doi: 10.1063/1.126511.
- [49] M. N. Polyanskiy, “Refractive index database.” <https://refractiveindex.info>.
- [50] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, and G. Torres-Delgado, “Photoluminescence in cubic and hexagonal CdS films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 175–176, pp. 562–566, 2001, doi: 10.1016/S0169-4332(01)00115-5.
- [51] F. Ouachtari, “Influence of Bath Temperature, Deposition Time and S/Cd Ratio on the Structure, Surface Morphology, Chemical Composition and Optical Properties of CdS Thin Films Elaborated by Chemical Bath Deposition,” *J. Mod. Phys.*, vol. 02, no. 09, pp. 1073–1082, 2011, doi: 10.4236/jmp.2011.29131.
- [52] K. Takahashi, A. Yoshikawa, and A. Sandhu, *Wide Bandgap Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.

- [53] S. Deivanayaki, P. Jayamurugan, R. Mariappan, and V. Ponnuswamy, "Optical and structural characterization of CdTe thin films by chemical bath deposition technique," *Chalcogenide Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 159–163, 2010.
- [54] Y. Deng, J. Yang, R. Yang, K. Shen, D. Wang, and D. Wang, "Cu-doped CdS and its application in CdTe thin film solar cell," *AIP Adv.*, vol. 6, no. 1, 2016, doi: 10.1063/1.4939817.
- [55] A. P. Litvin, I. V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A. V. Baranov, A. V. Fedorov, and Y. K. Gun'Ko, "Colloidal quantum dots for optoelectronics," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 26, pp. 13252–13275, 2017, doi: 10.1039/c7ta02076g.
- [56] T. K. Nideep, M. Ramya, U. Sony, and M. Kailasnath, "MSA capped CdTe quantum dots for pH sensing application," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab35a0.
- [57] S. C. Mi, H. L. Wang, S. Y. Zhang, and Q. Gong, "Research of all-optical NAND gates based on quantum dot semiconductor optical amplifiers cascaded connection XGM and XPM," *Optik (Stuttg.)*, vol. 202, no. October 2019, p. 163551, 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163551.
- [58] L. E. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, pp. 4403–4409, 1984, doi: 10.1063/1.447218.
- [59] M. Califano, "Quantum dots," in *Quantum Wells, Wires and Dots*, vol. 1072, no. March, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 279–302.
- [60] R. Gill, L. Bahshi, R. Freeman, and I. Willner, "Optical Detection of Glucose and Acetylcholine Esterase Inhibitors by H₂O₂-Sensitive CdSe/ZnS Quantum Dots," *Angew. Chemie*, vol. 120, no. 9, pp. 1700–1703, 2008, doi: 10.1002/ange.200704794.
- [61] M. Tomasulo, I. Yildiz, S. L. Kaanumalle, and F. M. Raymo, "pH-sensitive ligand for luminescent quantum dots," *Langmuir*, vol. 22, no. 24, pp. 10284–10290, 2006, doi: 10.1021/la0618014.
- [62] Y. Zhao *et al.*, "In vivo biodistribution and behavior of CdTe/ZnS quantum dots," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 12, pp. 1927–1939, 2017, doi: 10.2147/IJN.S121075.
- [63] V. I. Klimov *et al.*, "Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots," *Science (80-.)*, vol. 290, no. 5490, pp. 314–317, 2000, doi: 10.1126/science.290.5490.314.
- [64] A. Kiraz, Q. Chen, and X. Fan, "Optofluidic Lasers with Aqueous Quantum Dots," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 6, pp. 707–713, 2015, doi: 10.1021/acsphotonics.5b00211.
- [65] H. J. Shin *et al.*, "High-field nonlinear conductivities of n- and p-type GaAs thin films in the terahertz region," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 7, pp. 793–798, 2016, doi: 10.1016/j.cap.2016.04.017.
- [66] J. a Switzer and G. Hodes, "Electrodeposition and chemical bath deposition of functional nanomaterials," *MRS Bull.*, vol. 35, no. 10, pp. 743–750, Oct. 2010, doi:

10.1557/S0883769400051253.

- [67] a Rivera-Marquez *et al.*, “Quantum Confinement and Crystalline Structure of CdSe Nanocrystalline Films,” *Phys. Status Solidi*, vol. 188, no. 3, pp. 1059–1064, 2001, doi: 10.1002/1521-396X(200112)188:3<1059::AID-PSSA1059>3.0.CO;2-5.
- [68] A. M. a. Al-Hussam and S. A.-J. Jassim, “Synthesis, structure, and optical properties of CdS thin films nanoparticles prepared by chemical bath technique,” *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 27–31, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.jaubas.2011.10.001.
- [69] A. Mukherjee, P. Ghosh, A. A. Aboud, and P. Mitra, “Influence of copper incorporation in CdS: Structural and morphological studies,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 184, pp. 101–109, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.030.
- [70] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, Eds., *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Vienna: Springer Vienna, 2013.
- [71] B. Yang, Y. Ishikawa, T. Miki, Y. Doumae, and M. Isshiki, “Aging behavior of some residual impurities in CdTe single crystals,” *J. Cryst. Growth*, vol. 179, no. 3–4, pp. 410–414, 1997, doi: 10.1016/S0022-0248(97)00179-6.
- [72] B. L. Williams *et al.*, “Challenges and prospects for developing CdS/CdTe substrate solar cells on Mo foils,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 124, pp. 31–38, May 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.01.017.
- [73] M. O. Schwartz, “Cadmium in Zinc Deposits: Economic Geology of a Polluting Element,” *Int. Geol. Rev.*, vol. 42, no. 5, pp. 445–469, May 2000, doi: 10.1080/00206810009465091.
- [74] V. M. Fthenakis, *Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production*, vol. 8, no. 4. 2004.
- [75] A. L. Efros and A. L. Efros, “Interband absorption of light in a semiconductor sphere,” *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 16, pp. 772–775, 1982, doi: Article.
- [76] U. Woggon and S. V. Gaponenko, “Excitons in Quantum Dots,” *Phys. status solidi*, vol. 189, no. 2, pp. 285–343, Jun. 1995, doi: 10.1002/pssb.2221890202.
- [77] M. L. Steigerwald *et al.*, “Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, no. 10, pp. 3046–3050, 1988, doi: 10.1021/ja00218a008.
- [78] A. I. Ekimov, A. L. Efros, and A. A. Onushchenko, “Quantum size effect in semiconductor microcrystals,” *Solid State Commun.*, vol. 56, no. 11, pp. 921–924, 1985, doi: 10.1016/S0038-1098(85)80025-9.
- [79] S. V. Nair, S. Sinha, and K. C. Rustagi, “Quantum size effects in spherical semiconductor microcrystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 8, pp. 4098–4101, 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.35.4098.
- [80] B. G. Potter, J. H. Simmons, P. Kumar, and C. J. Stanton, “Quantum-size effects on the band edge of CdTe clusters in glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 12, pp. 8039–

8045, 1994, doi: 10.1063/1.356544.

- [81] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993, doi: 10.1021/ja00072a025.
- [82] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 468–471, 1996, doi: 10.1021/jp9530562.
- [83] B. O. Dabbousi *et al.*, "(CdSe)ZnS Core - Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 97, pp. 9463–9475, 1997, doi: 10.1021/jp971091y.
- [84] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, "Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels," *Science (80-.)*, vol. 281, no. 5385, pp. 2013–2016, 1998, doi: 10.1126/science.281.5385.2013.
- [85] J. Ko *et al.*, "Chemically resistant and thermally stable quantum dots prepared by shell encapsulation with cross-linkable block copolymer ligands," *NPG Asia Mater.*, vol. 12, no. 1, 2020, doi: 10.1038/s41427-020-0200-4.
- [86] F. Qiao and Y. Xie, "Strategies for enhancing conductivity of colloidal nanocrystals and their photoelectronic applications," *J. Energy Chem.*, vol. 48, pp. 29–42, 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.12.022.
- [87] K. Masuko *et al.*, "Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell," *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1433–1435, 2014, doi: 10.1109/JPHOTOV.2014.2352151.
- [88] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (version 50)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 25, no. 7, pp. 668–676, 2017, doi: 10.1002/pip.2909.
- [89] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [90] S. Rühle, "Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells," *Sol. Energy*, vol. 130, pp. 139–147, 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.02.015.
- [91] W. A. Tisdale, K. J. Williams, B. A. Timp, D. J. Norris, E. S. Aydil, and X. Y. Zhu, "Hot-electron transfer from semiconductor nanocrystals," *Science (80-.)*, vol. 328, no. 5985, pp. 1543–1547, 2010, doi: 10.1126/science.1185509.
- [92] B. S. Richards, "Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2329–2337, 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2006.03.035.
- [93] W. H. Weber and J. Lambe, "Luminescent greenhouse collector for solar radiation," *Appl. Opt.*, vol. 15, no. 10, p. 2299, Oct. 1976, doi: 10.1364/AO.15.002299.
- [94] A. Goetzberger and W. Greube, "Solar energy conversion with fluorescent collectors," *Appl. Phys.*, vol. 14, no. 2, pp. 123–139, 1977, doi: 10.1007/BF00883080.

- [95] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, and A. Meijerink, “Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 1, p. 014119, Jan. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.014119.
- [96] X. Wei, S. Huang, Y. Chen, C. Guo, M. Yin, and W. Xu, “Energy transfer mechanisms in Yb^{3+} doped YVO_4 near-infrared downconversion phosphor,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 10, pp. 10–15, 2010, doi: 10.1063/1.3425794.
- [97] S. Ali, “Social and Environmental Impact of the Rare Earth Industries,” *Resources*, vol. 3, no. 1, pp. 123–134, 2014, doi: 10.3390/resources3010123.
- [98] B. Zhou, Z. Li, and C. Chen, “Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies,” *Minerals*, vol. 7, no. 11, p. 203, 2017, doi: 10.3390/min7110203.
- [99] W. G. J. H. M. Van Sark, A. Meijerink, R. E. I. Schropp, J. A. M. Van Roosmalen, and E. H. Lysen, “Enhancing solar cell efficiency by using spectral converters,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 395–409, 2005, doi: 10.1016/j.solmat.2004.07.055.
- [100] E. Pelayo, A. Zazueta, R. Lopez, E. Saucedo, R. Ruelas, and A. Ayon, “Silicon solar cell efficiency improvement employing the photoluminescent, down-shifting effects of carbon and CdTe quantum dots,” *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 5, no. 2, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1007/s40243-016-0070-4.
- [101] A. Zazueta-Raynaud, R. Lopez-Delgado, J. E. Pelayo-Ceja, M. E. Alvarez-Ramos, and A. Ayon, “Utilization of down-shifting photoluminescent ZnO quantum dots on solar cells,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 7, p. 076203, Jul. 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa7824.
- [102] U. Tronco-Jurado, E. Saucedo-Flores, R. Ruelas, R. López, M. E. Alvarez-Ramos, and A. A. Ayón, “Synergistic effects of nanotexturization and down shifting CdTe quantum dots in solar cell performance,” *Microsyst. Technol.*, vol. 23, no. 9, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1007/s00542-015-2748-4.
- [103] R. Lopez-Delgado *et al.*, “Enhanced conversion efficiency in Si solar cells employing photoluminescent down-shifting CdSe/CdS core/shell quantum dots,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 14104, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-14269-0.
- [104] R. Lopez-Delgado *et al.*, “Solar cell efficiency improvement employing down-shifting silicon quantum dots,” *Microsyst. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 495–502, Jan. 2018, doi: 10.1007/s00542-017-3405-x.
- [105] J. Si *et al.*, “Enhanced quantum efficiency and thermal stability in tunable yellow-emitting $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Ce}^{3+}$ phosphor,” *J. Alloys Compd.*, vol. 831, p. 154791, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154791.
- [106] S. Wang *et al.*, “Ammonium hydroxide modulated synthesis of high-quality fluorescent carbon dots for white LEDs with excellent color rendering properties,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 29, 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/29/295202.

- [107] S. Sapra, S. Mayilo, T. A. Klar, A. L. Rogach, and J. Feldmann, “Bright white-light emission from semiconductor nanocrystals: By chance and by design,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 4, pp. 569–572, 2007, doi: 10.1002/adma.200602267.
- [108] J. G. BETTS *et al.*, *Anatomy & Physiology*. Houston, Texas: OpenStax.
- [109] T. Erdem and H. V. Demir, “Color science of nanocrystal quantum dots for lighting and displays,” *Nanophotonics*, vol. 2, no. 1, pp. 57–81, 2013, doi: 10.1515/nanoph-2012-0031.
- [110] W. J. Yang, L. Luo, T. M. Chen, and N. S. Wang, “Luminescence and energy transfer of Eu- and Mn-coactivated CaAl₂Si₂O₈ as a potential phosphor for white-light UVLED,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 3883–3888, 2005, doi: 10.1021/cm050638f.
- [111] M. J. Bowers, J. R. McBride, and S. J. Rosenthal, “White-light emission from magic-sized cadmium selenide nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, pp. 15378–15379, 2005, doi: 10.1021/ja055470d.
- [112] C. C. Shen and W. L. Tseng, “One-step synthesis of white-light-emitting quantum dots at low temperature,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 18, pp. 8689–8694, 2009, doi: 10.1021/ic9006422.
- [113] S. Nizamoglu *et al.*, “White emitting CdS quantum dot nanoluminophores hybridized on near-ultraviolet LEDs for high-quality white light generation and tuning,” *New J. Phys.*, vol. 10, 2008, doi: 10.1088/1367-2630/10/2/023026.
- [114] V. Wood and V. Bulović, “Colloidal quantum dot light-emitting devices,” *Nano Rev.*, vol. 1, no. 1, p. 5202, 2010, doi: 10.3402/nano.v1i0.5202.
- [115] G. Saavedra Rodríguez, R. C. Carrillo Torres, R. Sánchez Zeferino, and M. E. Álvarez Ramos, “Stabilized blue emitting ZnS@SiO₂ quantum dots,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 89, no. December 2018, pp. 396–401, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.01.057.
- [116] S. Graulis *et al.*, “Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 42, no. 4, pp. 726–729, 2009, doi: 10.1107/S0021889809016690.
- [117] G. Strull, “Production of a P -Type CdS Rectifier by High Local Heating of N -Type Crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 11, pp. 1411–1411, Nov. 1953, doi: 10.1063/1.1721188.
- [118] R. S. Crandall, “Electrical Conduction in n-Type Cadmium Sulfide at Low Temperatures,” *Phys. Rev.*, vol. 169, no. 3, pp. 577–584, May 1968, doi: 10.1103/PhysRev.169.577.
- [119] O. Zelaya-Angel *et al.*, “Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on thermal annealing,” *Vacuum*, vol. 46, no. 8–10, pp. 1083–1085, 1995, doi: 10.1016/0042-207X(95)00111-5.
- [120] L. E. Brus, “A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites,” *J. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 11,

pp. 5566–5571, Dec. 1983, doi: 10.1063/1.445676.

- [121] S. V. Gaponenko, *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [122] S. Ninomiya and S. Adachi, “Optical properties of wurtzite CdS,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 2, pp. 1183–1190, 1995, doi: 10.1063/1.360355.
- [123] E. Deligoz, K. Colakoglu, and Y. Ciftci, “Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 373, no. 1, pp. 124–130, 2006, doi: 10.1016/j.physb.2005.11.099.
- [124] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, “Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 2, pp. 556–582, Jul. 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.14.556.
- [125] R. Romestain and C. Weisbuch, “Optical Detection of Cyclotron Resonance in Semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 25, pp. 2067–2070, Dec. 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.2067.
- [126] R. Ulbricht *et al.*, “Loosening quantum confinement: Observation of real conductivity caused by hole polarons in semiconductor nanocrystals smaller than the Bohr radius,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 4937–4942, 2012, doi: 10.1021/nl302517z.
- [127] E. M. Wong, P. G. Hoertz, C. J. Liang, B. M. Shi, G. J. Meyer, and P. C. Searson, “Influence of organic capping ligands on the growth kinetics of ZnO nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 17, no. 26, pp. 8362–8367, 2001, doi: 10.1021/la010944h.
- [128] K. F. Lin, H. M. Cheng, H. C. Hsu, L. J. Lin, and W. F. Hsieh, “Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 409, no. 4–6, pp. 208–211, 2005, doi: 10.1016/j.cplett.2005.05.027.
- [129] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, 1968, doi: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- [130] L. Maqueira-Espinosa, R. Q. Aucelio, A. R. da Silva, and A. Pérez-Gramatges, “Role of a cationic surfactant in mediating interaction of flavonoids with 3-mercaptopropanoic acid capped CdTe quantum dots (3MPA-CdTe QDs),” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 553, no. February, pp. 195–202, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.051.
- [131] X. Guo, Y. Deng, B. Tu, and D. Zhao, “Facile synthesis of hierarchically mesoporous silica particles with controllable cavity in their surfaces,” *Langmuir*, vol. 26, no. 2, pp. 702–708, 2010, doi: 10.1021/la9023647.
- [132] J. . Rodríguez-Paéz, a. . Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, and J. . Fernández, “Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 7, pp. 925–930, 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00283-1.
- [133] W. Kern, “The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology,” *J. Electrochem.*

Soc., vol. 137, no. 6, p. 1887, 1990, doi: 10.1149/1.2086825.

- [134] P. R. Pudasaini, F. Ruiz-Zepeda, M. Sharma, D. Elam, A. Ponce, and A. A. Ayon, “High efficiency hybrid silicon nanopillar-polymer solar cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 19, pp. 9620–9627, 2013, doi: 10.1021/am402598j.
- [135] G. F. V. Voort and J. Asensio-Lozano, “The Al-Si phase diagram,” *Microsc. Microanal.*, vol. 15, no. SUPPL. 2, pp. 60–61, 2009, doi: 10.1017/S1431927609092642.
- [136] M. Alzaid, M. Alwshih, M. N. Abd-el Salam, and N. M. A. Hadia, “Role of Cu dilute on microstructures, optical, photoluminescence, magnetic and electrical properties of CdS film,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 127, no. September 2020, p. 105687, 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105687.
- [137] Y. Shiraki, T. Shimada, and K. F. Komatsubara, “Optical studies of deep-center luminescence in CdS,” *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 8, pp. 3554–3561, 1974, doi: 10.1063/1.1663817.
- [138] Thermo-Fischer-Scientific, “XPS Reference Table of Elements.” <http://xpssimplified.com/elements/cadmium.php> (accessed Nov. 20, 2016).
- [139] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Second. Edein Prairie, Minnessota, USA: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.
- [140] A. Dey, R. Chakraborty, and A. K. Mukhopadhyay, “Nanoindentation of Soda Lime-Silica Glass: Effect of Loading Rate,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 144–155, 2011, doi: 10.1111/j.2041-1294.2011.00046.x.
- [141] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [142] R. T. Downs, “The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals,” *Progr. Abstr. 19th Gen. Meet. Int. Mineral. Assoc. Kobe, Japan*, no. III, p. 117, 2006.
- [143] D. Routkevitch, T. L. Haslett, L. Ryan, T. Bigioni, C. Douketis, and M. Moskovits, “Synthesis and resonance Raman spectroscopy of CdS nano-wire arrays,” *Chem. Phys.*, vol. 210, no. 1–2, pp. 343–352, Oct. 1996, doi: 10.1016/0301-0104(96)00171-1.
- [144] P. Nandakumar, C. Vijayan, M. Rajalakshmi, A. K. Arora, and Y. V. G. . Murti, “Raman spectra of CdS nanocrystals in Nafion: longitudinal optical and confined acoustic phonon modes,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 11, no. 4, pp. 377–383, Nov. 2001, doi: 10.1016/S1386-9477(01)00157-6.
- [145] M. P. Chamberlain, C. Trallero-Giner, and M. Cardona, “Theory of one-phonon Raman scattering in semiconductor microcrystallites,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 3, pp. 1680–1693, Jan. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.1680.
- [146] T. Hurma and S. Kose, “XRD Raman analysis and optical properties of CuS

- nanostructured film,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 127, no. 15, pp. 6000–6006, 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.04.019.
- [147] A. Abdolazadeh Ziabari and F. E. Ghodsi, “Growth, characterization and studying of sol-gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol: Effects of post-heat treatment,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 105, pp. 249–262, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.05.014.
- [148] S. Jiménez Sandoval, M. Meléndez Lira, and I. Hernández Calderón, “Crystal structure and energy gap of CdTe thin films grown by radio frequency sputtering,” *AIP J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 1992, p. 4197, 1992, doi: 10.1063/1.352230.
- [149] F. Gemain, I. C. Robin, S. Renet, and S. Bernardi, “Photoluminescence studies of CdS layers for solar cells,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 9, no. 8–9, pp. 1740–1743, 2012, doi: 10.1002/pssc.201100539.
- [150] K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering*. 2006.
- [151] P. Rodríguez, N. Muñoz-Aguirre, E. S. M. Martínez, G. Gonzalez, O. Zelaya, and J. Mendoza, “Formation of CdS nanoparticles using starch as capping agent,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 3, pp. 740–742, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.07.032.
- [152] S. Kalytchuk *et al.*, “Semiconductor Nanocrystals as Luminescent Down-Shifting Layers To Enhance the Efficiency of Thin-Film CdTe/CdS and Crystalline Si Solar Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 16393–16400, 2014, doi: 10.1021/jp410279z.
- [153] A. R. Attar, D. E. Blumling, and K. L. Knappenberger, “Photodissociation of thioglycolic acid studied by femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 2, 2011, doi: 10.1063/1.3526746.
- [154] K. Ito and H. J. Bernstein, “THE VIBRATIONAL SPECTRA OF THE FORMATE, ACETATE, AND OXALATE IONS,” *Can. J. Chem.*, vol. 34, no. 2, pp. 170–178, Feb. 1956, doi: 10.1139/v56-021.
- [155] C. Moore, T. S. Perova, B. J. Kennedy, K. Berwick, I. I. Shaganov, and R. A. Moore, “Study of structure and quality of different silicon oxides using FTIR and Raman microscopy,” *Opto-irel. 2002 Opt. Photonics Technol. Appl.*, vol. 4876, p. 1247, 2003, doi: 10.1117/12.464024.
- [156] A. BEGANSKIENE, V. SIRUTKAITIS, M. KURTINAITIENE, R. JUSKENAS, and A. KAREIVA, “FTIR, TEM and NMR Investigations of Stöber Silica Nanoparticles,” *Mater. Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. 287–290, 2004, [Online]. Available: http://internet.ktu.lt/lt/mokslas/zurnalai/medz/pdf/medz0-79/02_Beganskiene_287-290.pdf.
- [157] F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, “A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS),” *Spectrosc. Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 199–219, Jan. 1998, doi: 10.1080/00387019808006772.
- [158] R. B. Viana, A. B. F. Da Silva, and A. S. Pimentel, “Infrared spectroscopy of anionic, cationic, and zwitterionic surfactants,” *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2012, no. May, 2012,

doi: 10.1155/2012/903272.

- [159] Q. Ma, I. Castelló Serrano, and E. Palomares, “Multiplexed color encoded silica nanospheres prepared by stepwise encapsulating quantum dot/SiO₂ multilayers,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 25, pp. 7071–7073, 2011, doi: 10.1039/c1cc11070e.
- [160] Y. Zhao, W. Gao, X. Ge, S. Li, D. Du, and H. Yang, “CdTe@SiO₂ signal reporters-based fluorescent immunosensor for quantitative detection of prostate specific antigen,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 1057, pp. 44–50, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.aca.2019.01.019.
- [161] M. Royo, J. I. Climente, J. L. Movilla, and J. Planelles, “Dielectric confinement of excitons in type-I and type-II semiconductor nanorods,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 1, 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/1/015301.
- [162] D. . Lawler, “Turbidity, Turbidimetry, and Nephelometry,” in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2016, pp. 152–163.
- [163] Y. Huang, J. Liu, Y. Yu, and S. Zuo, “Preparation and multicolored fluorescent properties of CdTe quantum dots/polymethylmethacrylate composite films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 578–584, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.230.
- [164] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,” *Phys. status solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [165] A. Ibrahim and S. K. J. Al-Ani, “Models of optical absorption in amorphous semiconductors at the absorption edge — A review and re-evaluation,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 44, no. 8, pp. 785–797, Aug. 1994, doi: 10.1007/BF01700645.
- [166] Y. Xu *et al.*, “Identification of defect-related emissions in ZnO hybrid materials,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, p. 021902, 2015, doi: 10.1063/1.4926854.
- [167] T. Andelman *et al.*, “Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 30, pp. 14314–14318, 2005, doi: 10.1021/jp050540o.
- [168] P. Scherrer, “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse*, vol. 1918, pp. 98–100, Accessed: Feb. 13, 2016. [Online]. Available: <https://eudml.org/doc/59018>.
- [169] B. Ingham and M. F. Toney, *X-ray diffraction for characterizing metallic films*. 2013.
- [170] H. Lima-Lima and O. Portillo-Moreno, “Análisis de reacciones en la transición de CdS (semiconductor) a CdCO₃ (aislante) en formato de películas delgadas obtenidas mediante DBQ,” *Superf. y Vacío*, vol. 21, no. 2, pp. 21–26, 2008, [Online]. Available: http://www.fis.cinvestav.mx/~smcsyv/supyvac/21_2/SV2122108.pdf.
- [171] M. T. Harris, R. R. Brunson, and C. H. Byers, “The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions,” *J. Non. Cryst.*

Solids, vol. 121, no. 1–3, pp. 397–403, 1990, doi: 10.1016/0022-3093(90)90165-I.

- [172] A. H. Adl, P. Kar, S. Farsinezhad, H. Sharma, and K. Shankar, “Effect of sol stabilizer on the structure and electronic properties of solution-processed ZnO thin films,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 106, pp. 87007–87018, 2015, doi: 10.1039/c5ra18642k.
- [173] A. B. Pandit and A. U. Badnore, “Effect of pH on sonication assisted synthesis of ZnO nanostructures: Process details,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 122, no. September, pp. 235–244, 2017, doi: 10.1016/j.cep.2017.09.013.