

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

## **Incremento en la Eficiencia de Celdas Solares de Silicio Mediante el Uso de Puntos Cuánticos**

Tesis que como requisito para obtener el grado de:

Doctor en Nanotecnología

Presenta:

**M. F. Rosendo Lopez Delgado**

Teniendo como directores a:

Director: **Dr. Arturo A. Ayón Ballesteros**

Codirector: **Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos**

# 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

# Índice

<b>Índice</b> .....	<b>I</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>III</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 Introducción</b> .....	<b>3</b>
1.1 Motivación: Demanda Energética Global .....	3
1.1.1 <i>Situación energética actual</i> .....	3
1.1.2 <i>Motivación</i> .....	9
1.2 Dispositivos Fotovoltaicos .....	10
1.2.1 <i>Características básicas de celdas solares</i> .....	11
1.2.2 <i>Fotocorriente y eficiencia cuántica externa</i> .....	13
1.2.3 <i>Voltaje de circuito abierto</i> .....	14
1.2.4 <i>Eficiencia de una celda solar</i> .....	16
1.2.5 <i>Resistencias en dispositivos reales</i> .....	18
1.3 Limitaciones de las Tecnologías Fotovoltaicas .....	20
1.3.1 <i>Pérdida de energía en celdas solares</i> .....	20
1.4 Procesos Luminiscentes para Aplicaciones en Celdas Solares.....	25
1.4.1 <i>Conversión ascendente</i> .....	26
1.4.2 <i>Conversión descendente</i> .....	27
1.4.3 <i>Conversión ascendente y descendente en celdas solares</i> .....	28
1.5 Descripción General del Proyecto .....	30
<b>Capítulo 2 Incremento en la Eficiencia Fotovoltaica Utilizando Puntos Cuánticos de Silicio Fotoluminiscentes</b> .....	<b>33</b>
Resumen. ....	33
2.1 Introducción .....	34
2.2 Materiales and Métodos .....	35
2.2.1 <i>Síntesis de puntos cuánticos de silicio</i> .....	36
2.2.2 <i>Fabricación de celdas solares de silicio</i> .....	37
2.3 Caracterización .....	39
2.3.1 <i>Caracterización de puntos cuánticos de silicio</i> .....	39
2.3.2 <i>Caracterización de celdas solares</i> .....	46
2.4 Conclusiones y Perspectivas.....	52
<b>Capítulo 3 Efecto de Puntos Cuánticos de CdSe/CdS fotoluminiscentes en el desempeño de celdas solares de silicio</b> .....	<b>54</b>
Resumen .....	54
3.1 Introducción .....	55
3.2 Materiales y Métodos .....	57

3.2.1 Síntesis de puntos cuánticos de CdSe/CdS núcleo/coraza .....	58
3.2.2 Fabricación de celdas solares de silicio cristalino. ....	59
3.3 Caracterización .....	61
3.3.1 Caracterización de puntos cuánticos de CdSe/CdS.....	61
3.3.2 Caracterización de celdas solares .....	65
3.4 Conclusiones y Perspectivas.....	71
<b>Capítulo 4 Conclusiones y Perspectivas Futuras .....</b>	<b>72</b>
<b>Apéndice A Desempeño de Dispositivos Fotovoltaicos con Materiales</b>	
<b>de Banda Prohibida Grande .....</b>	<b>75</b>
Resumen .....	75
A.1 Introducción .....	76
A.2 Desarrollo Experimental .....	76
A.3 Resultados y Discusión.....	79
A.4 Conclusiones.....	81
<b>Apéndice B Aumento en la Eficiencia de Celdas Solares Utilizando</b>	
<b>Películas Dopadas con Tierras Raras .....</b>	<b>83</b>
Resumen .....	83
B.1 Introducción .....	83
B.2 Películas de SiO <sub>2</sub> :TMSPM Dopadas. ....	84
B.3 Caracterización de Celdas Solares. ....	84
B.4 Resultados y Discusión.....	85
B.5 Conclusiones.....	90
<b>Apéndice C Contribución Científica .....</b>	<b>92</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>94</b>

## Lista de Figuras

Figura 1.1 Consumo de energía total de 1990 a 2016 incluyendo todas las fuentes de energía.....	3
Figura 1.2 Distribución del consumo energético global de 1991 a 2016.....	5
Figura 1.3 Distribución del consumo energético global (arriba) y mexicano (abajo) por tipo de producción. ....	6
Figura 1.4 Consumo de energía renovable de 1990 a 2016. ....	7
Figura 1.5 Consumo de energía solar de 1990 a 2016. ....	7
Figura 1.6 Emisiones de dióxido de carbono de 1990 a 2016.....	9
Figura 1.7 Celda solar actuando como una batería en un circuito simple. ...	12
Figura 1.8 Características Corriente – Voltaje de una celda solar en presencia de luz (aproximación de diodo ideal). ....	15
Figura 1.9 Circuito equivalente a una celda solar ideal.....	16
Figura 1.10 Características Corriente – Voltaje (línea negra) y densidad de potencia (línea roja) de una celda solar ideal. La potencia máxima se alcanza en $V_{max}$ y $J_{max}$ (cuadro interno). La potencia máxima hipotética es $J_{sc}V_{oc}$ (cuadro externo). ....	17
Figura 1.11 Circuito equivalente a una celda solar considerando resistencias en serie y en paralelo.....	18
Figura 1.12 Características Corriente – Voltaje de una celda solar considerando la influencia de resistencia en serie (superior) y en paralelo (inferior). ....	19
Figura 1.13 Espectro solar AM 1.5G en el que se muestra la absorción de una celda solar de silicio y las regiones disponibles para corrimiento ascendente y descendente. ....	20
Figura 1.14 Mecanismos de pérdida en una celda solar de unión única: termalización, transmisión de fotones de baja energía, recombinación, desfase en la unión n – p y pérdidas en los contactos eléctricos [20]. ....	21
Figura 1.15 Perdidas intrínsecas y potencia generada en función del valor de la banda prohibida [23]. ....	23

Figura 1.16 Respuesta espectral de una celda solar de silicio cristalino común [26].	25
Figura 1.17 Representación esquemática de una celda solar utilizando un material de conversión ascendente en la parte posterior del dispositivo.	29
Figura 1.18 Representación esquemática de una celda solar utilizando un material de conversión descendente en la parte frontal del dispositivo.	30
Figura 2.1 Fabricación de celdas solares de silicio cristalino y deposición de puntos cuánticos de silicio: 1) Limpieza RCA extendida de sustratos de silicio, 2) Difusión de los dopantes para la capa emisora y BSF, 3) Deposición de contactos metálicos por evaporación térmica de aluminio y 4) Depósito de Si-QDs por centrifugado.	39
Figura 2.2 Espectros de absorbancia (línea continua) y fotoluminiscencia (línea punteada) de los Si-QDs variando la cantidad de APTES.	40
Figura 2.3 Espectros de absorbancia (línea continua) y fotoluminiscencia (línea punteada) de los Si-QDs variando la concentración de SA.	41
Figura 2.4 Espectros de absorbancia (línea continua) y fotoluminiscencia (línea punteada) de los Si-QDs variando el tiempo de reacción.	41
Figura 2.5 Representación gráfica del método de Tauc ( $B1A_{hv}$ vs $h\nu$ ): Variación de la cantidad de APTES.	42
Figura 2.6 Representación gráfica del método de Tauc ( $B1A_{hv}$ vs $h\nu$ ): Variación de la concentración de SA.	43
Figura 2.7 Representación gráfica del método de Tauc ( $B1A_{hv}$ vs $h\nu$ ): Variación del tiempo de reacción.	43
Figura 2.8 Distribución de tamaño utilizando dispersión dinámica de luz (DLS) para Si-QDs variando la cantidad de APTES.	44
Figura 2.9 Distribución de tamaño utilizando dispersión dinámica de luz (DLS) para Si-QDs variando la concentración de SA.	45
Figura 2.10 Distribución de tamaño utilizando dispersión dinámica de luz (DLS) para Si-QDs variando el tiempo de reacción.	45

Figura 2.11 Características Corriente – Voltaje para celdas solares de silicio antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 2.0 mL de APTES. ....	47
Figura 2.12 Características Corriente – Voltaje para celdas solares antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 0.1M de SA. ....	47
Figura 2.13 Características Corriente – Voltaje para celdas solares antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 40 min de reacción. ....	48
Figura 2.14 Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 2.0 mL de APTES. ....	50
Figura 2.15 Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 0.1M de SA. ....	51
Figura 2.16 Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 40 min de reacción. ....	51
Figura 3.1 Esquema del proceso de fabricación de celdas solares de silicio: Difusión de dopantes, depósito de contactos metálicos y depósito de CdSe/CdS-QDs. ....	60
Figura 3.2 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y distribución de tamaños de los puntos cuánticos de CdSe/CdS. ....	61
Figura 3.3 Espectro de absorbancia y fotoluminiscencia de CdSe/CdS-QDs. Las mediciones de fotoluminiscencia fueron realizadas con excitación de 420 nm. ....	62
Figura 3.4 Método de Tauc: $B1Ahv^2$ vs $h\nu$ para determinar la energía de la banda prohibida. ....	63

Figura 3.5 Decaimiento de la fotoluminiscencia de CdSe/CdS-QDs en solución y en película depositada. ....	64
Figura 3.6 Caracterización Corriente – Voltaje de celdas solares de silicio con y sin la influencia de una película de CdSe/CdS-QDs. ....	66
Figura 3.7 Eficiencia cuántica externa (línea sólida) y el cálculo de la densidad de corriente de corto circuito (línea punteada) para las celdas solares con y sin la presencia de una película de CdSe/CdS-QDs.....	67
Figura 3.8 Reflectancia de la superficie de las celdas solares de silicio antes y después del depósito de la película de puntos cuánticos. El efecto antirreflejante se presenta en todo el rango de interés. ....	68
Figura 3.9 Histograma de la distribución de (a) densidad de corriente de corto circuito y (b) eficiencia de fotoconversión de las muestras caracterizadas. .	70



## Resumen

La tecnología de celdas solares basada en silicio ha capturado la mayor parte del mercado fotovoltaico principalmente debido a su relativamente alta eficiencia a precios competitivos. Durante años recientes, el incremento en la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos ha sido un objeto de investigación mediante métodos de nanotexturizado, recubrimientos antirreflejantes, nuevos esquemas de pasivación superficial, entre otros. Sin embargo, el silicio, como cualquier otro material, presenta ciertas limitantes en la eficiencia de conversión de energía debido principalmente al rango de absorción de luz. Las razones de esto se deben a que, en principio, solo los fotones que tienen suficiente energía (igual o más energía que la banda prohibida) pueden ser absorbidos por el material, permitiendo que fotones de baja energía sean transmitidos y perdidos sin exhibir un efecto fotovoltaico. Por otro lado, los fotones con energía mucho mayor al de la banda prohibida tienen una probabilidad de interactuar con modos vibracionales del material en un proceso conocido como termalización, lo que provoca que una cantidad de fotones de alta energía sean perdidos sin generar pares electrón-hueco.

Estas pérdidas de fotones de alta y baja energía pueden ser reducidas mediante el uso de materiales luminiscentes. En el caso de fotones de baja energía, se pueden utilizar materiales que produzcan una conversión de energía tipo corrimiento de anti-Stokes. En este proceso, se tiene la absorción de fotones de baja energía (menor a la banda prohibida) y emisión de fotones de mayor energía, suficiente para generar pares electrón-hueco. Por otro lado, cuando los fotones son demasiado energéticos y tienden a producir termalización del material, la alternativa propuesta es la utilización de materiales capaces de realizar una conversión de energía de tipo corrimiento de Stokes, de modo que se tenga absorción de fotones de alta energía (que normalmente producirían termalización) y una subsecuente emisión de fotones de baja energía, pero a su vez con suficiente energía para lograr ser

absorbido por la celda solar. En este trabajo de tesis, se realizó la síntesis de puntos cuánticos semiconductores para su posterior aplicación en dispositivos fotovoltaicos como películas luminiscentes de conversión de energía de tipo corrimiento de Stokes (conversión descendente en analogía a la terminología en inglés). Otros estudios se han enfocado en el uso de puntos cuánticos en tecnologías fotovoltaicas como componentes activos incluyendo el transporte de portadores de carga. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los materiales y/o métodos utilizados podrían representar un problema al intentar escalarlos a manufactura en gran escala debido a los costos y tiempos de producción involucrados. En cambio, en el presente trabajo, se realizaron síntesis mediante técnicas no costosas y utilizando materiales cuyas propiedades han sido bien caracterizadas como lo son el silicio (Si), seleniuro de cadmio (CdSe) y sulfuro de cadmio (CdS) entre otros. Los métodos aquí propuestos representan una alternativa prometedora para alcanzar mayores eficiencias en dispositivos fotovoltaicos. Los estudios realizados mediante el depósito de películas de puntos cuánticos demostraron incrementos de hasta 12% en la eficiencia de celdas solares. Estos resultados comprueban que la aplicación de materiales con propiedades de conversión descendente representa una estrategia viable para el aumento en la eficiencia de celdas solares basadas en silicio que además podría ser compatible con esquemas de producción a mayor escala logrando promover de esta manera la utilización de la técnica propuesta.

# Capítulo 1 Introducción

## 1.1 Motivación: Demanda Energética Global

### 1.1.1 Situación energética actual

En el año 2016, el consumo global de energía aumentó un 1% respecto al consumo en el año anterior. El consumo total fue de alrededor de  $154 \times 10^3 TWh$  ( $2.17 \times 10^3 TWh$  en México) (Figura 1.1) el cual puede ser visto como un promedio de  $17.61 TW$  ( $0.25 TW$  en México) de potencia. 2016 fue el tercer año consecutivo con un incremento igual o menor que 1% (1% en 2014 y 0.9% en 2015), el cual se encuentra por debajo del 1.8% que representa el promedio de crecimiento en la década anterior (2005-2010). Se cree que el decrecimiento de los años recientes se puede deber a las tendencias globales hacia el incremento de eficiencia energética así como al cambio hacia el uso de energías renovables [1].

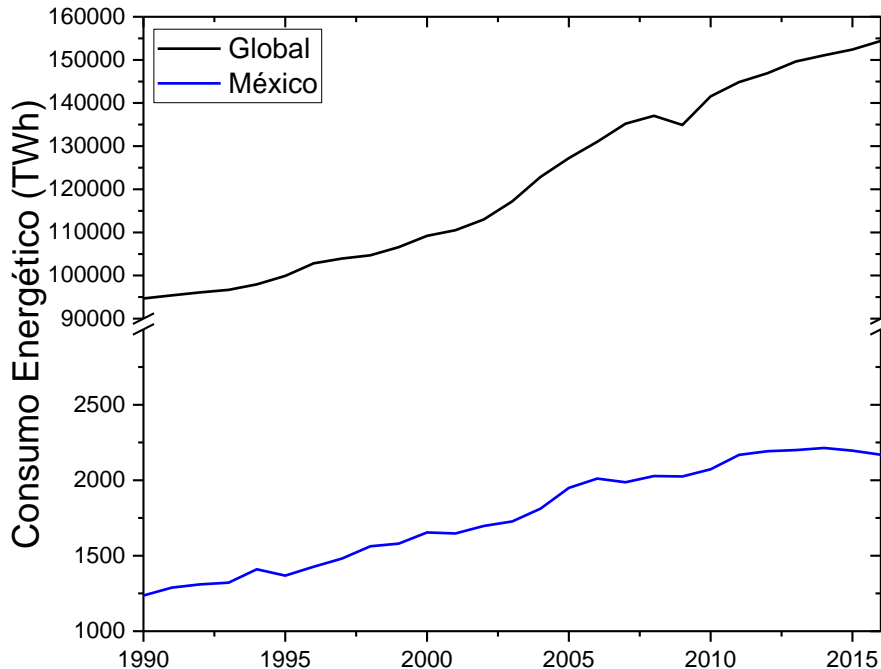


Figura 1.1 Consumo de energía total de 1990 a 2016 incluyendo todas las fuentes de energía.

El petróleo permaneció como el combustible más utilizado del planeta, contando la tercera parte del consumo total de energía y siendo el segundo año consecutivo ganando porcentaje del mercado, después de 15 años en declive (de 1999 hasta 2014). El consumo de petróleo aumento un 1.6%, siendo el segundo año consecutivo con un crecimiento por encima del 1.2% que representa el crecimiento en la década anterior. El consumo de gas natural también aumento un 1.5%, quedando por debajo del 2.3% promedio de crecimiento en la década previa, logrando además permanecer como el tercer combustible más usado del planeta, contando con un 24.1% del consumo energético total. En una situación diferente, el consumo de carbón disminuyo un 1.7%, siendo el segundo año consecutivo en declive y alcanzando el menor porcentaje de contribución al consumo global desde 2004 (representando 28.1% del consumo global) (Figura1.2).

Por otro lado, el consumo de energías renovables (excluyendo hidroenergía) se incrementó un 14.1%, quedándose por debajo del promedio de la década anterior, pero a su vez, generando el mayor incremento en energía renovable registrada, con un aumento de 616.4TWh.

Aproximadamente un 85% del consumo global de energía (93% en México) es extraída de combustibles fósiles (Figura 1.3).

### Consumo Energético Global (Millones de Toneladas Equivalentes de Petróleo)

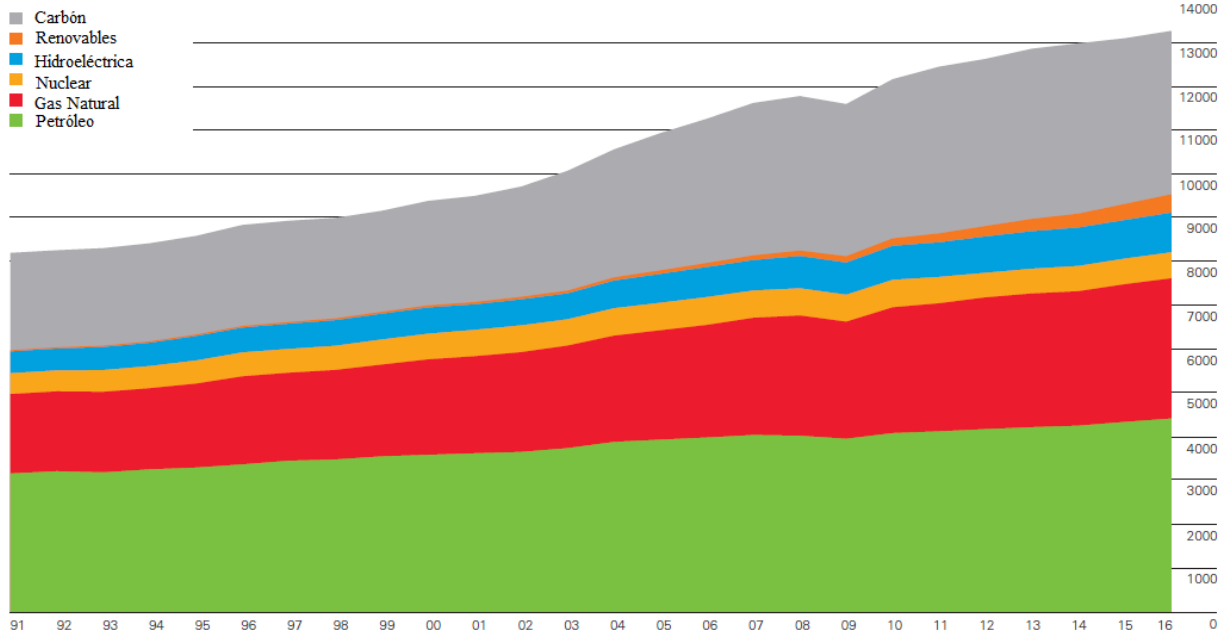


Figura 1.2 Distribución del consumo energético global de 1991 a 2016.

Más de la mitad de la energía renovable utilizada fue generada por tecnología eólica, mientras que las tecnologías solares contribuyeron con un 18%, representando solo una tercera parte del aporte eólico. A pesar de que las energías renovables lograron ser la producción con mayor crecimiento (Figura 1.4), su contribución al consumo global de energía solo representa un 3% (2% en México) y las tecnologías de producción de energía solar lograron aportar menos del 0.6% al consumo global (Figura 1.5).

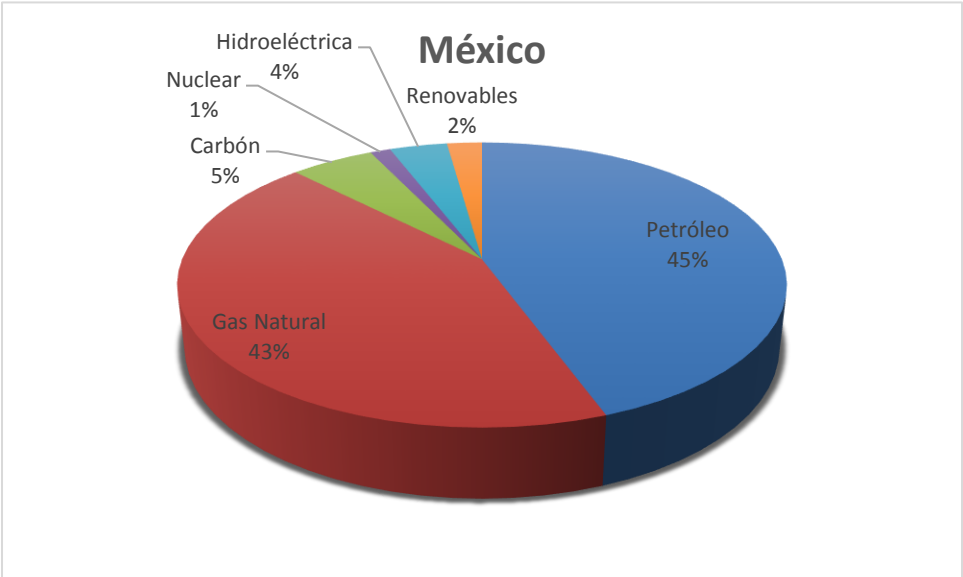
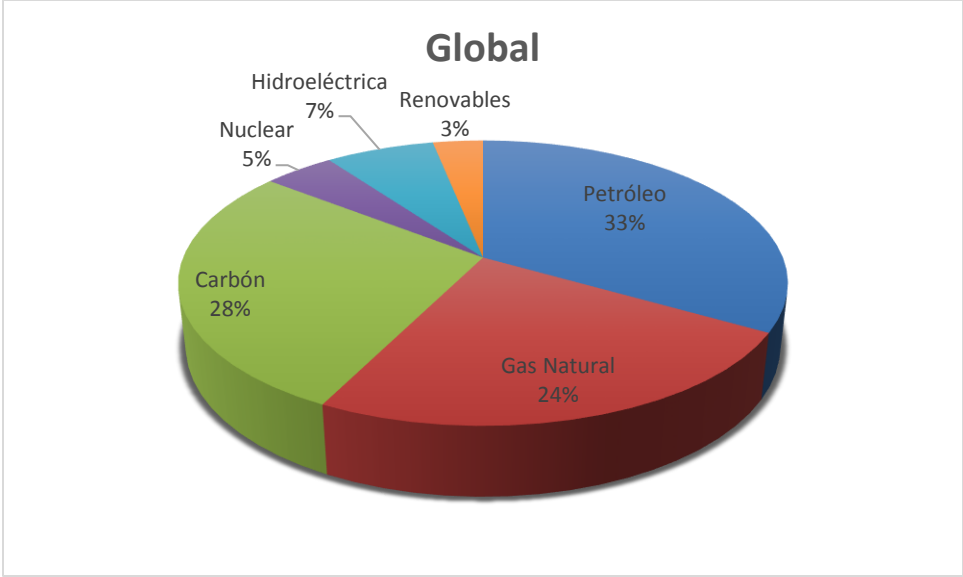


Figura 1.3 Distribución del consumo energético global (arriba) y mexicano (abajo) por tipo de producción.

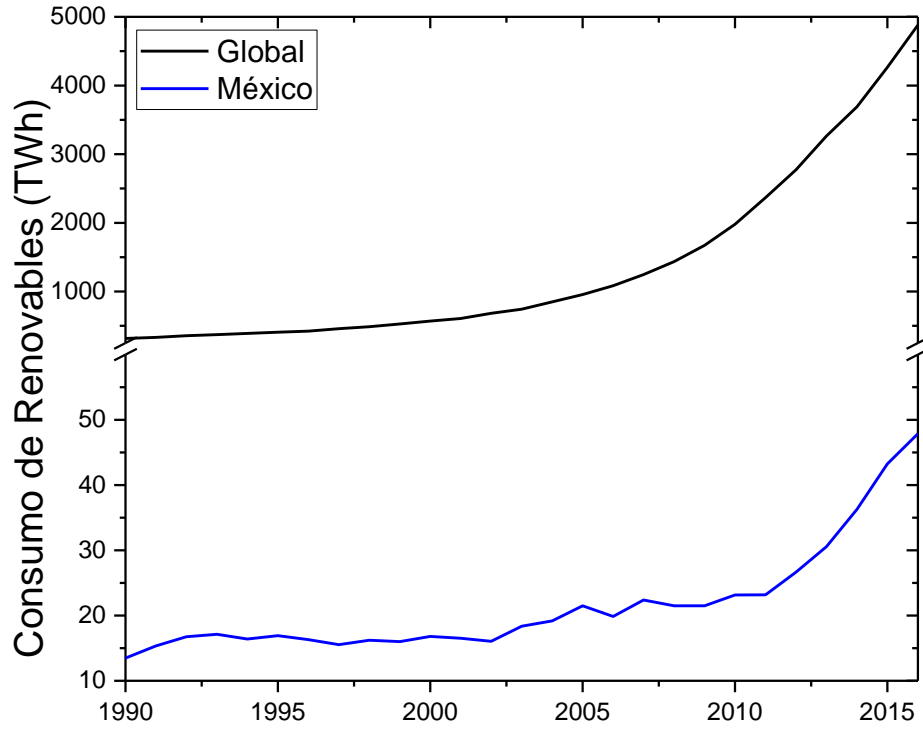


Figura 1.4 Consumo de energía renovable de 1990 a 2016.

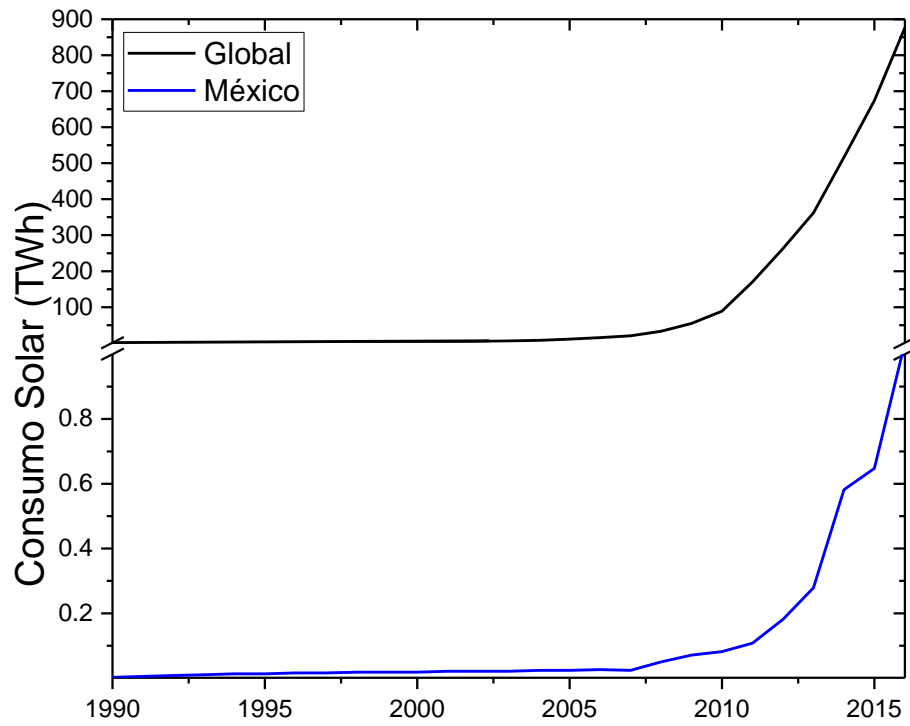


Figura 1.5 Consumo de energía solar de 1990 a 2016.

En los últimos años, la crisis energética y el cambio climático han sido temas de conversación tanto en los medios noticieros como en la comunidad científica. Entre las razones por las que estos temas han tenido tanta atención se encuentran la propuesta sobre la posible disminución de los combustibles fósiles, así como las posibles amenazas naturales consecuencias del cambio climático. De acuerdo con estudios realizados por “the statistical review of world energy” (Figura 1.6), existe un evidente incremento en la producción de gases de carbono lo que ha provocado preocupación por los posibles efectos que esto conlleva. Dichas preocupaciones han llevado a la investigación y desarrollo de energías renovables que además no contribuyan de manera considerable a las emisiones de carbón. Debido a esto, la producción de energías renovables se ha convertido en una de las industrias de generación de energía con mayor índice de crecimiento. Sin embargo, únicamente las tecnologías solares tienen el potencial de generar energía suficiente para satisfacer la demanda global, por lo que los dispositivos fotovoltaicos han atraído gran atención de los sectores científicos e industriales.



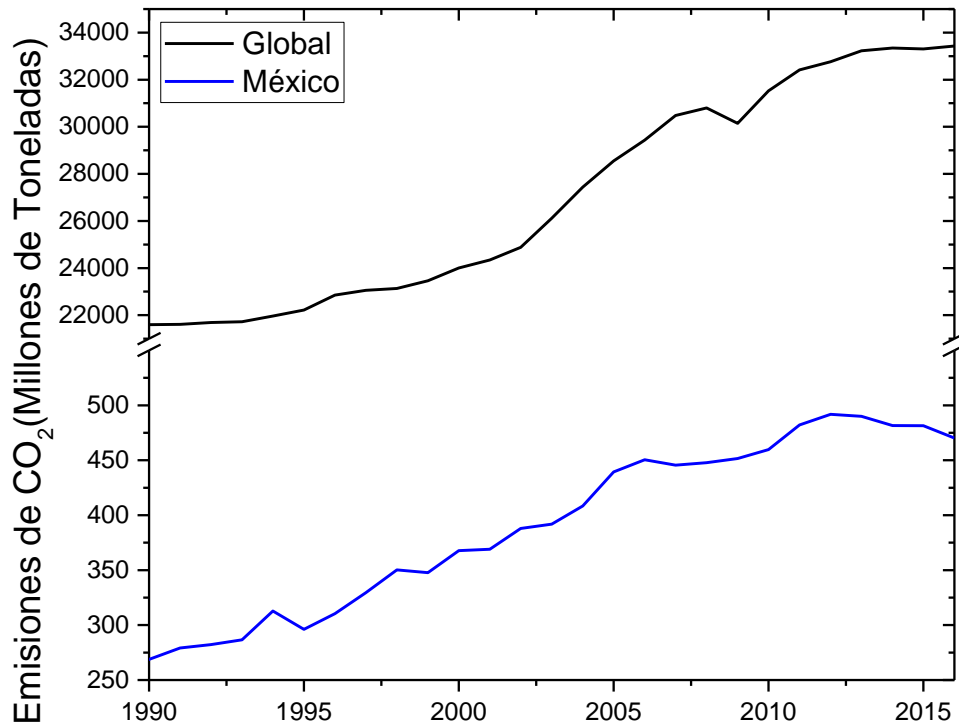


Figura 1.6 Emisiones de dióxido de carbono de 1990 a 2016.

### 1.1.2 Motivación

Diferentes estudios han demostrado que el consumo global de energía ha ido en incremento a lo largo de los años debido tanto al crecimiento en la población como al incremento en la economía. La proyección del consumo energético mundial predice que para el año 2050, el consumo energético podría incrementarse hasta 27TWh [2]. Para lograr satisfacer la demanda energética sin incrementar los riesgos potenciales representados por las emisiones de carbón debidas al uso de combustibles fósiles, se espera que la producción de energías renovables (principalmente energía solar) vaya en aumento y logre contribuir con una mayor proporción del consumo global [2, 3].

El sol irradia a nuestro planeta cada hora con aproximadamente la misma cantidad de energía que la que se consume en un año a nivel mundial. Debido a esto, la luz solar representa la fuente de energía más abundante disponible

en la tierra, irradiando con un promedio de 150 000 TW de potencia cada año, lo cual comparado con el consumo global de 17.6 TW significa que se tienen más de 8 000 veces la energía que consumimos gracias a la irradiación solar [4]. Teniendo esta abundancia de energía solar, resulta lógico tener tendencias en la búsqueda de tecnologías para aprovechar la energía que el sol brinda, y en el caso de dispositivos fotovoltaicos, convertirla directamente en energía eléctrica [5, 6]. La habilidad que tienen los dispositivos fotovoltaicos de convertir energía solar directamente en electricidad los hace ser uno de los mejores prospectos para el aprovechamiento de energía solar. Desafortunadamente, en la actualidad, el alto costo que se tiene por kWh introduce una limitación en la producción a gran escala [7]. En este sentido, el problema que se tiene resulta ser que para lograr tener un mayor porcentaje de producción de energía solar, es necesario producir sistemas fotovoltaicos más eficientes y con costos más competitivos [8-16].

Existen dos alternativas principales para lograr una mayor explotación de energía solar; la primera es enfocar esfuerzos de investigación en la reducción de los precios de producción, de modo que el número de dispositivos aumente y como consecuencia la producción de energía solar aumentaría; la otra alternativa es lograr un incremento en la eficiencia de celdas solares, lo que llevaría a una mayor producción de energía con un menor número de dispositivos. Actualmente, la tecnología fotovoltaica basada en silicio tanto cristalino como policristalino, ocupan la mayor parte del mercado de dispositivos fotovoltaicos [17, 18].

## 1.2 Dispositivos Fotovoltaicos

Típicamente, una celda solar está compuesta de un material capaz de absorber fotones [19], cuando una onda electromagnética alcanza la superficie de dicho material, los fotones con suficiente energía interactúan con el material promoviendo transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda de

conducción, creando lo que se conoce como pares electrón-hueco. Estos portadores de carga en ambas bandas pueden ser dirigidos mediante un campo eléctrico generando así una corriente eléctrica. Las celdas solares más comunes son creadas a partir del dopaje de un semiconductor con impurezas ya sea de tipo-n o tipo-p. Cuando dos superficies semiconductoras con diferente dopaje son puestas en contacto, se crea lo que se conoce como unión n-p. Alrededor de esta unión, se crea a su vez una región conocida como región de depleción, la cual es responsable de dirigir a los portadores de carga creados mediante la absorción de fotones solares, creando así una corriente eléctrica o fotocorriente. El parámetro más importante en la caracterización de una celda solar es la eficiencia (o PCE por sus siglas en ingles), la cual es definida como la cantidad de potencia generada por la celda, dividida entre la cantidad de potencia aplicada a la celda. La eficiencia de una celda solar es directamente proporcional a la corriente de corto circuito ( $J_{sc}$  por sus siglas en ingles) y al voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) generados en presencia de luz. Estos parámetros serán definidos de manera más extensa en la siguiente sección.

### *1.2.1 Características básicas de celdas solares*

Una celda solar, cuando es irradiada por cierta cantidad de fotones, puede ser considerada como una batería en un circuito eléctrico simple (Figura 1.7). Cuando los fotones inciden en la celda solar en el circuito, esta genera un voltaje de manera similar al producido por una batería, pero en cambio, cuando no se tiene presente una onda electromagnética, la celda solar no produce ningún efecto en el circuito. La diferencia entre una celda solar y una batería se debe a que la potencia generada por una batería proviene de una diferencia de potencial electroquímico "permanente" entre dos fases de una celda, mientras que, en un dispositivo fotovoltaico, es generada por el flujo eléctrico generado por una presencia de fotones normalmente temporal. Por otro lado, la potencia entregada por una batería a una "carga resistiva" en un

circuito es prácticamente constante, llegando a su final cuando la batería se “descarga” completamente, mientras que, en el caso de una celda solar, la potencia entregada depende principalmente en la intensidad de la luz incidente, y en principio, podría nunca agotarse ya que la celda solar puede ser “recargada” por luz.

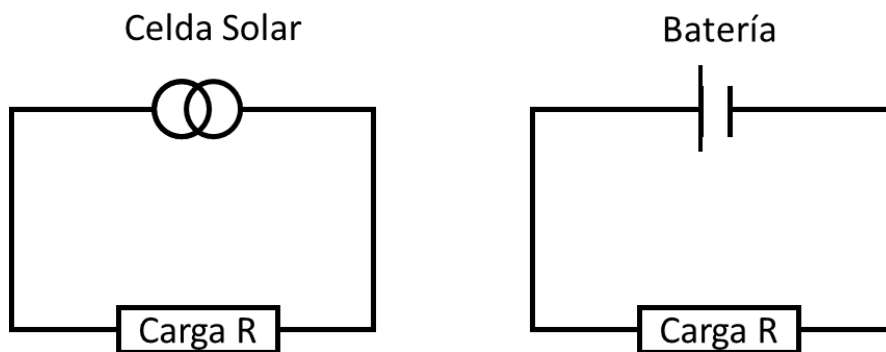


Figura 1.7 Celda solar actuando como una batería en un circuito simple.

Cuando las terminales de una celda solar no se encuentran conectadas a ningún circuito (circuito abierto) o se encuentran conectadas a un circuito cuya resistencia es infinita, el voltaje producido alcanza su valor máximo en un punto conocido como voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ). En la situación contraria, cuando las terminales están conectadas una a la otra (resistencia que tiende a cero) se alcanza el máximo flujo de corriente, a la cual se le conoce como corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ). Si la celda solar es conectada a cualquier otra resistencia  $R_L$  entre estos dos valores extremos, la celda entrega al circuito un voltaje  $V$  con valor entre 0 y  $V_{oc}$  y a su vez una corriente  $I$  con valor correspondiente al que dicta la ley de Ohm  $V=IR_L$ . En este sentido, la corriente entregada resulta ser una función del voltaje  $I(V)$  y se determina a partir de lo que se conoce como características corriente-voltaje de una celda solar en presencia de luz. Como se mencionará más adelante, tanto  $I$  como  $V$  actuando en un circuito eléctrico son determinados por la cantidad de iluminación, así como el valor de la resistencia de la carga resistiva. Tanto  $V_{oc}$  como  $I_{sc}$  representan dos de los parámetros más importantes para

caracterizar el desempeño de una celda solar, sin embargo, debido a que el valor de la corriente es proporcional al valor del área iluminada del dispositivo, resulta conveniente usar en su lugar a la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ). Como se mencionó anteriormente, tanto el voltaje como la corriente generados por una celda solar dependen directamente de la intensidad de la fuente para cada longitud de onda, estos deben ser caracterizados para una fuente con espectro electromagnético conocido.

### *1.2.2 Fotocorriente y eficiencia cuántica externa*

Como se mencionó anteriormente, la corriente generada por un dispositivo fotovoltaico se conoce como fotocorriente y esta es totalmente dependiente de la naturaleza de la onda electromagnética incidente. De este modo, la relación entre el espectro de la onda incidente y la densidad de fotocorriente generada, se define a partir de la eficiencia cuántica externa del dispositivo (EQE). La eficiencia cuántica externa se define como la probabilidad de que un fotón de energía  $E$ , produzca la promoción de un electrón a la banda de conducción y que este a su vez sea colectado como corriente eléctrica. Debido a que el valor de EQE depende de la energía del fotón, este resulta ser una función de la energía  $EQE(E)$ . Con esto, se puede calcular que la máxima densidad de fotocorriente que se puede generar por un haz de fotones resulta ser:

$$J_{sc} = q \int b_s(E)EQE(E)dE \quad (1.1)$$

Donde  $q$  es la carga del electrón y  $b_s(E)$  es la densidad de flujo incidente de fotones, esto es, el número de fotones incidentes con energía  $E$  por unidad de área ( $cm^2$ ) por unidad de tiempo (s). Dado que el valor de  $EQE(E)$  depende del coeficiente de absorción del material, de la eficiencia en la separación y recolección de carga, de la energía del fotón incidente, pero no depende de la intensidad del espectro incidente, esta cantidad representa un buen parámetro para describir el desempeño de una celda solar,

independientemente de las condiciones de iluminación durante las mediciones.

### 1.2.3 Voltaje de circuito abierto

Cuando se conecta un dispositivo eléctrico a una celda solar, esta genera una diferencia de potencial o voltaje entre sus dos terminales, esta diferencia de potencial genera además una corriente interna que fluye en dirección opuesta a la fotocorriente generada, lo que provoca que la corriente neta entregada al circuito se ve reducida (de su valor máximo en corto circuito). Esta corriente "opuesta" se conoce normalmente como corriente de oscuridad ( $I_{dark}$ ). Cuando no se tiene iluminación, una celda solar se considera eléctricamente como un diodo rectificador. Tomando como consideración el caso de un diodo ideal, la corriente de oscuridad se expresa como:

$$J_{dark}(V) = J_0(e^{qV/k_B T} - 1) \quad (1.2)$$

Donde  $J_0$  es la densidad de corriente de saturación en oscuridad y  $k_B T$  son la constante de Boltzmann y la temperatura expresada en Kelvin respectivamente. Debido a que la corriente total entregada por una celda solar se ve afectada por la corriente de oscuridad, se pueden estimar las características corriente-voltaje de una celda solar mediante la aproximación de superposición:

$$J = J_{sc} - J_{dark} \quad (1.3)$$

Esta aproximación no es completamente correcta debido a que la corriente inversa generada en presencia de luz no es exactamente igual a la corriente que fluye en la oscuridad, sin embargo, dicha aproximación representa de manera bastante razonable el comportamiento de muchos materiales en celdas solares.

Utilizando la aproximación de superposición y considerando un diodo ideal, la densidad de corriente se puede expresar a partir de las ecuaciones 1.2 y 1.3 de modo que:

$$J = J_{sc} - J_0(e^{qV/k_B T} - 1) \quad (1.4)$$

El máximo valor de voltaje se logra obtener cuando las dos terminales de la celda solar están aisladas, es decir, cuando se tiene un circuito abierto. En esta situación, la corriente total entregada es cero, por lo tanto, de la ecuación 1.4 podemos observar que la corriente de corto circuito se puede expresar como:

$$J_{sc} = J_0(e^{qV_{oc}/k_B T} - 1) \quad (1.5)$$

A partir de esta ecuación, resulta directo observar que, para el caso de un diodo ideal, el voltaje de corto circuito se puede expresar como:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right) \quad (1.6)$$

En esta ecuación se puede observar que el voltaje de circuito abierto tiene una dependencia logarítmica respecto a la densidad de corriente de corto circuito, lo que a su vez representa una dependencia logarítmica con la intensidad de la luz incidente. En la Figura 1.8 se puede observar una gráfica típica de las características corriente-voltaje de una celda solar.

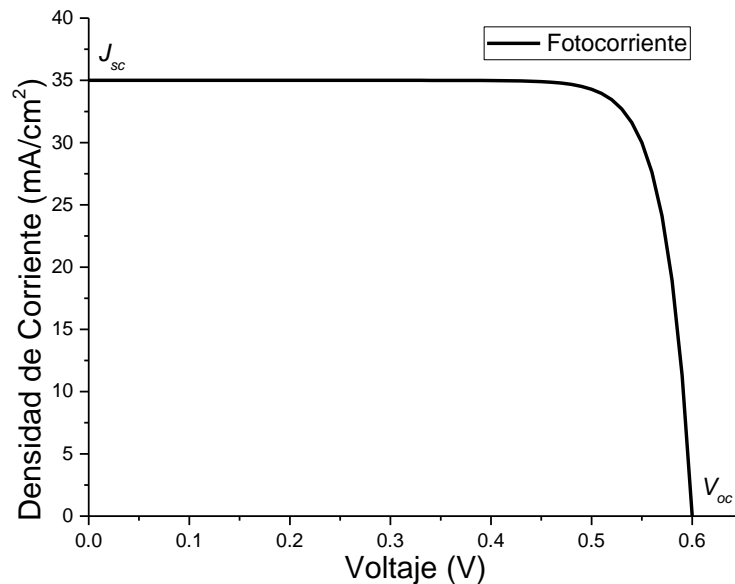


Figura 1.8 Características Corriente – Voltaje de una celda solar en presencia de luz (aproximación de diodo ideal).

En la Figura 1.8 se puede observar que la celda solar genera potencia cuando se tiene un voltaje entre 0 y  $V_{oc}$ . En el escenario ideal, una celda solar se puede modelar electrónicamente como un dispositivo generador de corriente (en presencia de luz) conectado en paralelo con un diodo (Figura 1.9).

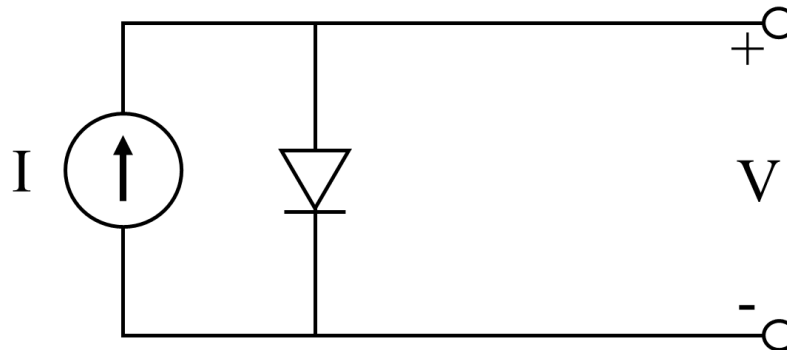


Figura 1.9 Circuito equivalente a una celda solar ideal.

#### 1.2.4 Eficiencia de una celda solar.

Como ya se mencionó anteriormente, una celda solar genera potencia cuando se encuentra ante cierta irradiación de luz, entregando un voltaje con valor entre 0 y  $V_{oc}$ . Dado que la manera usual de caracterizar el desempeño de celdas solares es a partir de la densidad de corriente entregada en lugar de únicamente la corriente, resulta conveniente definir una densidad de potencia tal que:

$$P = JV \quad (1.7)$$

El máximo de densidad de potencia  $P_{max}$  generado por la celda solar se alcanza en un punto con densidad de corriente  $J_{max}$  y voltaje  $V_{max}$  (Figura 1.10). Para tener una mejor noción de la caracterización de una celda solar resulta conveniente definir lo que se conoce como factor de forma (FF), el cual representa la razón entre la densidad de potencia máxima generada  $P_{max}$  y la potencia hipotética generada por el voltaje de circuito abierto y la densidad de corriente de corto circuito, de modo que el factor de forma se expresa:

$$FF = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.8)$$



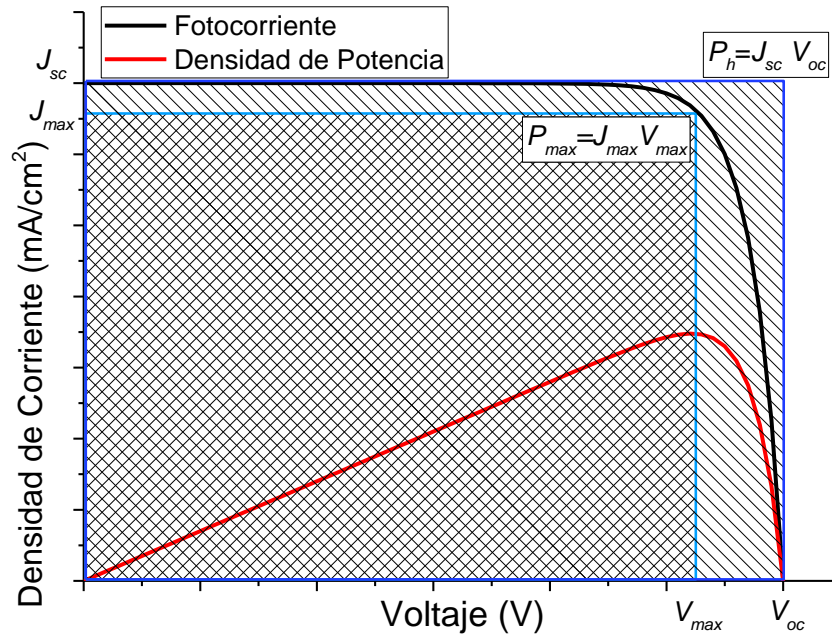


Figura 1.10 Características Corriente – Voltaje (línea negra) y densidad de potencia (línea roja) de una celda solar ideal. La potencia máxima se alcanza en  $V_{max}$  y  $J_{max}$  (cuadro interno). La potencia máxima hipotética es  $J_{sc}V_{oc}$  (cuadro externo).

La eficiencia de una celda solar  $\eta$  se define como la razón entre la densidad de potencia máxima generada por la celda  $P_{max}$  y la densidad de potencia de la luz incidente  $P_s$ :

$$\eta = \frac{J_{max}V_{max}}{P_s} \quad (1.9)$$

Usualmente, la eficiencia de una celda solar se expresa utilizando la definición del factor de forma, de modo que la eficiencia queda expresada en términos del voltaje de circuito abierto, la densidad de corriente de corto circuito y el factor de forma, de modo que se tiene:

$$\eta = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_s} \quad (1.10)$$

Como se mencionó anteriormente, los parámetros que definen el desempeño de una celda solar dependen en la intensidad de iluminación, por lo que dicha caracterización debe estar reportada incluyendo las condiciones de iluminación. Comúnmente, la caracterización de celdas solares se lleva a cabo

bajo condiciones estándar de iluminación y temperatura, las cuales son utilizando el espectro de iluminación "Air Mass 1.5 spectrum" (AM1.5) cuya densidad de potencia es  $1000 \text{ Wm}^{-2}$  a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

### 1.2.5 Resistencias en dispositivos reales

En la Figura 1.9, se muestra el circuito equivalente a una celda solar en el caso ideal, sin embargo, en un dispositivo real, una cantidad de energía se pierde debido a la presencia de resistencias con los contactos eléctricos y a "fugas" de corriente internas y/o cerca de los bordes de la celda. Estos dos mecanismos de pérdida de energía se pueden modelar eléctricamente como dos resistencias en el circuito equivalente y normalmente se le conocen como resistencia en serie ( $R_s$ ) y resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ) (Figura 1.11).

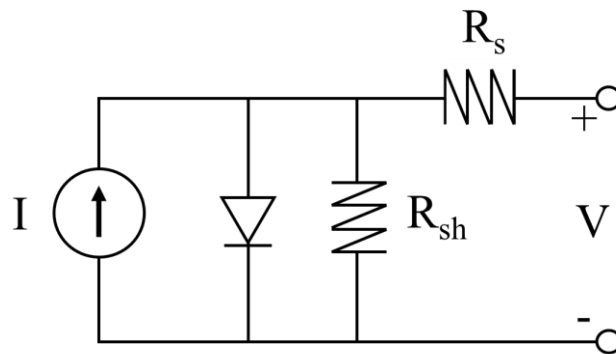


Figura 1.11 Circuito equivalente a una celda solar considerando resistencias en serie y en paralelo.

La primera de ellas ( $R_s$ ) se refiere a la resistencia eléctrica que presenta el material al flujo de corriente y a la resistencia que se crea en la unión entre el semiconductor de la celda solar y los contactos metálicos. La segunda ( $R_{sh}$ ), se refiere a la "fuga" de portadores de carga en las interfases de las capas que integran la celda solar así como en los bordes de la misma. Estas dos resistencias afectan el desempeño de una celda solar de manera negativa, produciendo un decremento en el factor de forma dependiendo del tipo de resistencia (Figura 1.12).

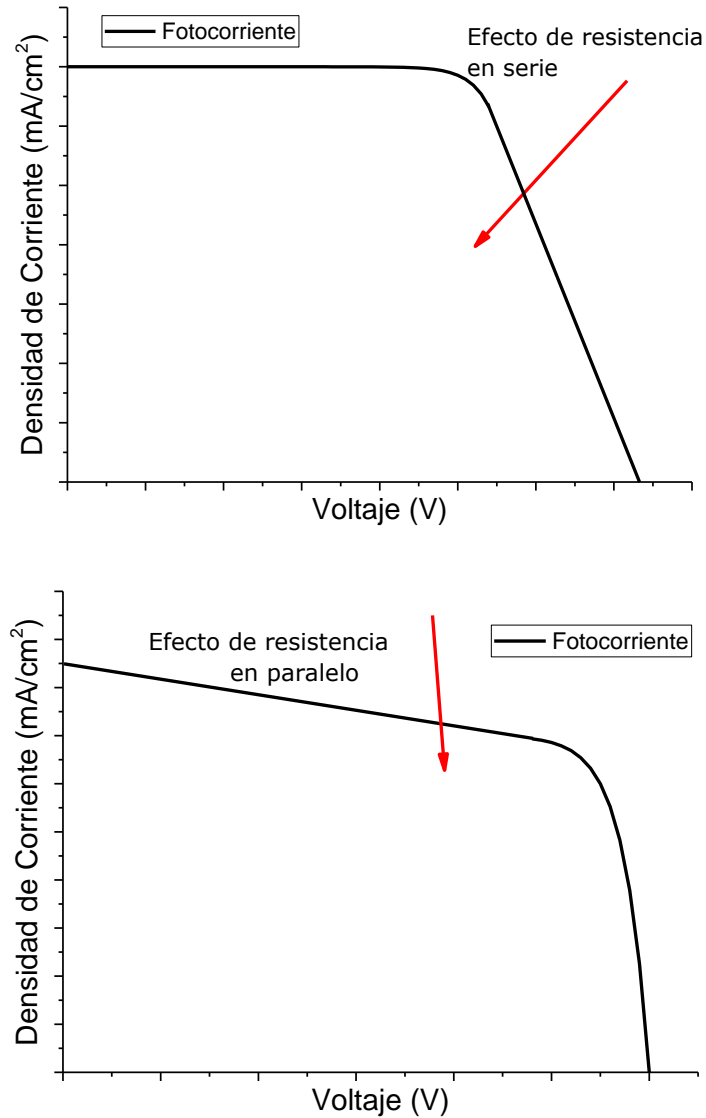


Figura 1.12 Características Corriente – Voltaje de una celda solar considerando la influencia de resistencia en serie (superior) y en paralelo (inferior).

Cuando estos mecanismos de pérdidas o resistencias se incluyen en las características corriente-voltaje de una celda solar, el desempeño de la celda solar (cuya área activa es  $A$ ) se puede expresar como:

$$J = J_{sc} - J_0 \left( e^{q(V + JAR_s)/k_B T} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}} \quad (1.11)$$

## 1.3 Limitaciones de las Tecnologías Fotovoltaicas

Una de las principales limitantes en la eficiencia de conversión de energía solar resulta de la insensibilidad que presentan los materiales a una gran parte del espectro solar. La distribución espectral de la luz solar en condiciones "Air Mass 1.5 global (AM 1.5G)" consiste en fotones con un amplio rango de longitudes de onda, yendo desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, o bien, aproximadamente desde 280 nm (4.4 eV) hasta 2500 nm (0.05 eV) aproximadamente. Sin embargo, las celdas solares solo utilizan una fracción relativamente pequeña del espectro completo [20] (Figura 1.13).

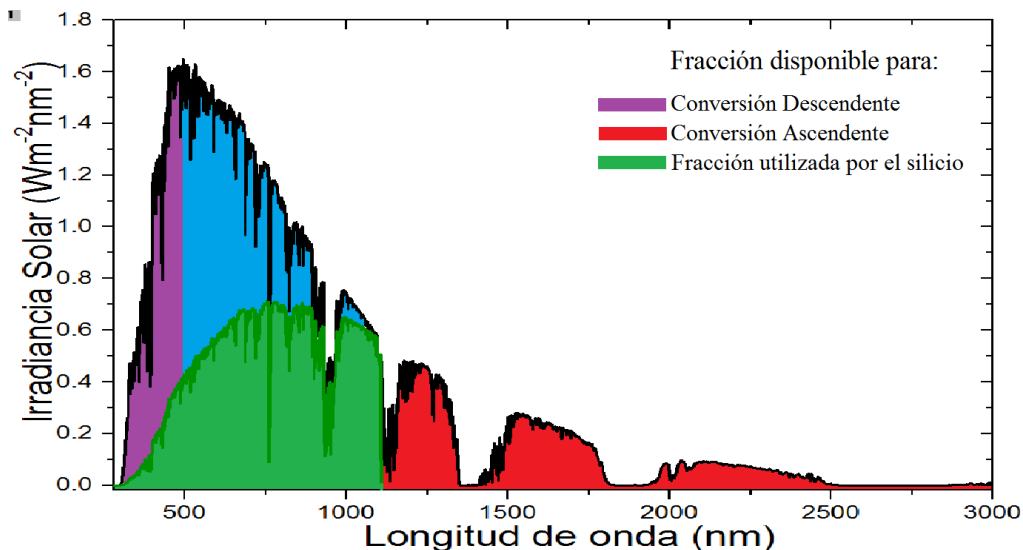


Figura 1.13 Espectro solar AM 1.5G en el que se muestra la absorción de una celda solar de silicio y las regiones disponibles para corrimiento ascendente y descendente.

### 1.3.1 Pérdida de energía en celdas solares

En una celda solar común, los pares electrones-huecos se generan a partir de la absorción de fotones con energía igual o mayor a la banda prohibida del material semiconductor con el que está fabricada [21]. Sin embargo, no todos los portadores de carga logran ser colectados y no contribuyen a la fotocorriente entregada por el dispositivo. Existen diferentes mecanismos de pérdida de energía en celdas solares que involucran la generación, transporte

y recolección de carga, los cuales contribuyen al decremento de la eficiencia de dichas celdas solares. En la figura 1.14 se puede observar un diagrama que contiene los principales mecanismos de pérdida que reducen la eficiencia de las celdas solares de unión única. Dichos mecanismos de pérdida en la conversión de energía fotovoltaica están relacionados con el rango de absorción de fotones, estos se pueden describir como: (1.) Pérdida de energía debida a la absorción de fotones “demasiado” energéticos (proceso 1 en la figura 1.14), donde el exceso de energía es disipado en forma de calor mediante el proceso llamado termalización. Este proceso ocurre principalmente cerca de la superficie del dispositivo, lo cual además, aumenta la probabilidad de recombinación de portadores de carga antes de ser recolectados. Este mecanismo tiene un mayor impacto en celdas solares basadas en semiconductores con una banda prohibida “pequeña”. (2.) La transmisión de fotones de “baja” energía que no logran interactuar con el dispositivo debido a que su energía se encuentra por debajo de la banda prohibida del material (proceso 2 en la figura 1.14). Este mecanismo de pérdida por transmisión tiene mayor impacto en celdas solares cuyo material tiene una banda prohibida “grande” [20].

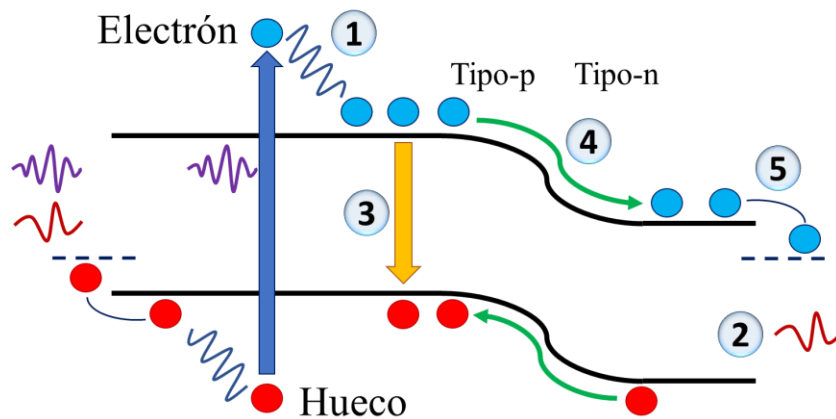


Figura 1.14 Mecanismos de pérdida en una celda solar de unión única: termalización, transmisión de fotones de baja energía, recombinación, desfase en la unión n – p y pérdidas en los contactos eléctricos [20].

Otros mecanismos de pérdida involucran la recombinación de pares electrón-hueco en el material, pérdida durante el movimiento de las cargas a través de la unión n-p y la transición entre el semiconductor y el contacto metálico (procesos 3, 4 y 5 de la figura 1.14). Estos últimos tres mecanismos de pérdida están relacionados principalmente con las propiedades del material y la calidad de fabricación del dispositivo. Shockley y Queisser desarrollaron un modelo para los límites teóricos en la eficiencia de una celda solar de unión única con banda prohibida igual a 1.1 eV, el cual resulta ser muy cercano al valor de la banda prohibida del silicio [22]. Este modelo determina que la máxima eficiencia que se puede obtener para dicho dispositivo podría llegar a ser de un  $\sim 31\%$ . Del 70 % que se considera como pérdida, la mayor parte está relacionada con los mecanismos 1 y 2 mencionados anteriormente, a lo que se le conoce como desfase espectral. En la figura 1.15 se muestran las pérdidas mencionadas en función del valor de la banda prohibida del material con el que se fabrica el dispositivo.

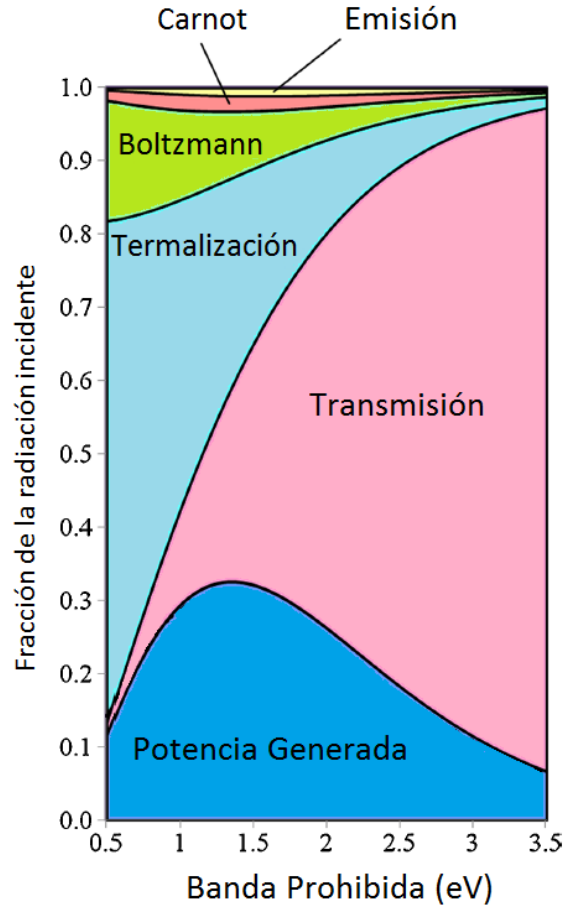


Figura 1.15 Pérdidas intrínsecas y potencia generada en función del valor de la banda prohibida [23].

Se pueden emplear diferentes estrategias para reducir las pérdidas de energía mencionadas anteriormente. Dos de las ideas predominantes para resolver el problema de pérdidas relacionadas con la absorción de fotones (procesos 1 y 2 mencionados) consisten en: (i.) desarrollar celdas solares que sean capaces de absorber un rango más amplio del espectro electromagnético o (ii.) hacer que una mayor parte de la distribución espectral de la luz solar coincida con el rango de absorción de la celda solar. La primera propuesta se ha enfocado en el uso de celdas solares con unión múltiple, las cuales utilizan materiales con diferentes valores de banda prohibida de modo que absorben en diferentes rangos del espectro solar. Con este tipo de celdas se han reportado eficiencias que alcanzan hasta 40% bajo concentradores de luz solar [21, 24]. Sin embargo, este tipo de tecnologías de unión múltiple tienen procesos de

producción costosos, lo que las convierte en candidatas competentes principalmente para aplicaciones con concentradores solares [24]. Por otro lado, la propuesta alternativa para incrementar el límite teórico propuesto por Shockley y Queisser mediante el ajuste del espectro solar al rango de absorción de la celda solar, puede ser logrado mediante el uso los procesos luminiscentes “conversión descendente” y “conversión ascendente”, que están relacionados con corrimientos de Stokes y anti-Stokes respectivamente.

En la figura 1.13 se presenta el espectro solar estándar en las condiciones mencionadas anteriormente, conocidas como AM 1.5G, y la fracción de energía que aprovechan las celdas solares basadas en silicio de unión única. Además, se muestran las dos regiones que no son aprovechadas y que podrían ser utilizadas mediante conversiones ascendente y descendente. En su trabajo, Richard et al. [20] reportaron que el 32% ( $149 \text{ Wm}^{-2}$ ) de la luz solar se puede utilizar mediante el proceso de conversión descendente y el 35% ( $164 \text{ Wm}^{-2}$ ) mediante el proceso ascendente.

Como ya se mencionó anteriormente, para una celda solar de unión única, el valor de la banda prohibida del semiconductor utilizado introduce un límite fundamental en la eficiencia debido al corte que este valor impone en el espectro incidente. Hoy en día, la tecnología fotovoltaica basada en silicio representa más del 80% de la producción de energía fotovoltaica [25]. El rango en el que las celdas solares basadas en silicio resultan más eficientes va de alrededor de 950 nm a 1100 nm [26], y como se puede observar en la figura 1.16, la respuesta en la región ultravioleta es muy baja. Debido a esto, los materiales que se emplean en la conversión descendente requieren tener absorción en la región ultravioleta, y una emisión lo más cercano a la región con mayor respuesta (alrededor de 1000 nm).



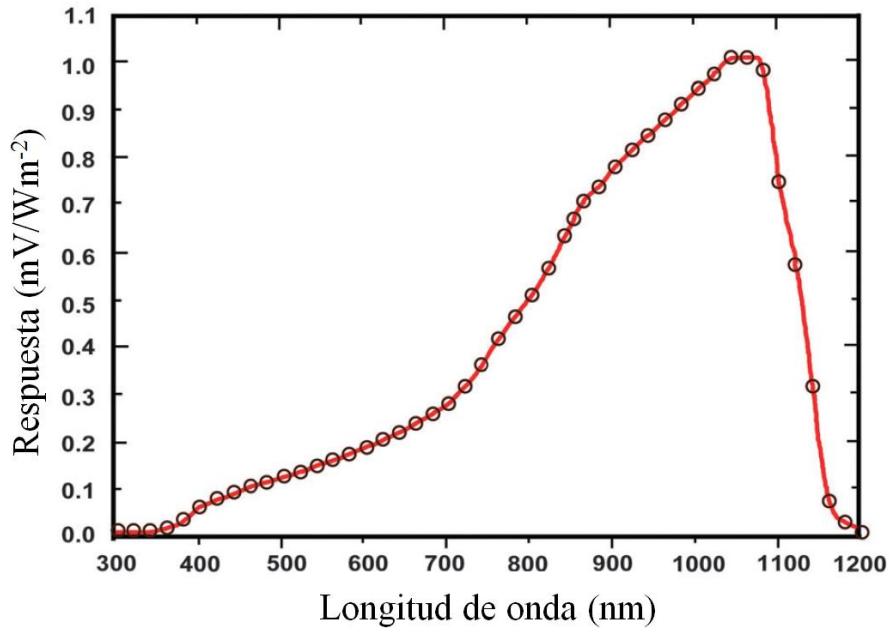


Figura 1.16 Respuesta espectral de una celda solar de silicio cristalino común [26].

#### 1.4 Procesos Luminiscentes para Aplicaciones en Celdas Solares

Un proceso luminiscente consiste en la emisión de fotones de un material debido a la absorción previa de energía [27, 28]. Dependiendo del tipo de energía de excitación, los procesos luminiscentes se pueden dividir en diferentes categorías, las cuales normalmente son indicadas por un prefijo dependiendo del método de excitación, por ejemplo, en el caso de excitación por medio de fotones, el proceso luminiscente se conoce como fotoluminiscencia. Dos de los procesos fotoluminiscentes más conocidos son la fluorescencia y la fosforescencia. Estos dos se diferencian en el tiempo de decaimiento de la luminiscencia. En el caso de la fluorescencia, el efecto fotoluminiscente dura un periodo de tiempo corto después de remover la fuente de excitación (menos de 10 ms), mientras que en el caso de fosforescencia, la luminiscencia permanece por más tiempo (más de 0.1 s) [28, 29]. La eficiencia de conversión de fotones de un material luminiscente, también conocida como eficiencia cuántica o rendimiento cuántico se define como la fracción de los fotones incidentes que contribuyen al proceso luminiscente y representa un factor importante cuando se considera un

material para una posible aplicación [30, 31]. Otra propiedad importante es la eficiencia energética, la cual se define como la razón entre la potencia incidente y la potencia que emite el material luminiscente. Como ya se mencionó, los procesos fotoluminiscentes propuestos para aplicaciones en celdas solares son los procesos de conversión ascendente y descendente.

#### *1.4.1 Conversión ascendente*

El termino de conversión ascendente está relacionado con el proceso óptico conocido como corrimiento de tipo anti-Stokes, en el cual se propone la conversión de dos o más fotones de baja energía en uno de mayor energía [32]. Este fenómeno fue descubierto por Auzel en los años sesenta [33]. Desde entonces, ha existido una intensa investigación en materiales luminiscentes con propiedades de conversión ascendente debido a sus posibles aplicaciones en distintos campos [34-39]. Como se mencionó anteriormente en los principios fotovoltaicos, únicamente los fotones que poseen energía igual o mayor al valor de la banda prohibida del semiconductor pueden generar pares electrón-hueco y así contribuir a la generación de corriente eléctrica. Como se puede observar en la figura 1.15, la transmisión de fotones con energía menor al de la banda prohibida representa uno de los mayores mecanismos de pérdida en celdas solares convencionales de unión única. Para tratar de contrarrestar estas pérdidas, se pueden utilizar materiales con la propiedad de conversión ascendente de modo que estos absorban fotones de energía menor al de la banda prohibida y los “conviertan” en fotones utilizables por el dispositivo. En 2002, Trupke et al. presentaron que el limite teórico para una celda solar, modificada con un material de conversión ascendente, podría alcanzar una eficiencia de hasta 63% para luz solar concentrada y un 47% para luz no concentrada [40].

### *1.4.2 Conversión descendente*

En 1957, D. L. Dexter propuso la idea de obtener eficiencias cuánticas por encima del 100% mediante la "partición" de un fotón de alta energía en dos de baja energía mediante conversión descendente [41] y para el año de 1974, se lograron obtener experimentalmente dichas eficiencias por encima del 100%, aunque la manera en la que fueron obtenidas fue diferente a la propuesta por Dexter [42, 43]. En dichos trabajos, el objetivo principal era obtener la producción de un mayor número de fotones visibles mediante una menor cantidad de fotones ultravioleta. Después de estos resultados, se empezó a considerar la propuesta de utilizar los procesos luminiscentes de conversión descendente para incrementar las eficiencias de celdas solares [44, 45].

En el proceso de conversión descendente, el principio es que un solo fotón de alta energía se "divida" en dos o más fotones de baja energía, pero que a su vez, estos tengan energía igual o mayor al de la banda prohibida del material de la celda solar, en este sentido, dado que un fotón produce dos fotones, se pueden obtener eficiencias cuánticas por encima del 100% [46]. Además del aprovechamiento de fotones mediante conversión descendente, este tipo de materiales podría ayudar a minimizar las pérdidas de energía producidas por termalización del dispositivo si los fotones que la producen logran ser absorbidos antes de llegar a la superficie de la celda solar. En otro modelo propuesto por Trupke, muestra que una celda solar fabricada con un material con banda prohibida de 1.1 eV, puede alcanzar una eficiencia de hasta 38.6%, mediante el uso de una película luminiscente con propiedades de conversión descendente en la parte frontal de la celda [44].

Un proceso fotoluminiscente similar al de conversión descendente es el corrimiento descendente, en el que se tiene la "transformación" de un solo fotón de alta energía en uno de baja energía. En este caso, la eficiencia cuántica no puede exceder el 100%, sin embargo, materiales con propiedades

de corrimiento descendente pueden ser utilizados para la mejora del desempeño de dispositivos fotovoltaicos de manera que “desplacen” parte del espectro ultravioleta hacia el rango visible, el cual tiene una mayor facilidad de ser aprovechado por el dispositivo.

#### *1.4.3 Conversión ascendente y descendente en celdas solares*

En el esquema de utilizar materiales fotoluminiscentes con propiedades de conversión ascendente para incrementar la eficiencia de celdas solares, la película luminiscente debe ser colocada en la parte posterior de la celda solar, y necesita estar aislada de los contactos eléctricos (de modo que la contribución sea únicamente óptica), además, para obtener el mayor beneficio, es necesario colocar un material reflector en la parte posterior del material luminiscente (Figura 1.17). Además, dicho material luminiscente debe tener un valor de banda prohibida igual o mayor al del semiconductor de la celda solar, y necesita contener niveles intermedios. Mediante la absorción de fotones con energía menor a la banda prohibida de la celda solar, se obtienen dos promociones de electrones, el primero de la banda de valencia a los estados intermedios, y el segundo desde los estados intermedios hasta la banda de conducción. Estos electrones en la banda de conducción logran después un relajamiento con una transición radiativa, dando como resultado, la emisión de fotones con energías iguales o mayores a la banda prohibida de la celda solar [44, 47].

El empleo de materiales con propiedades fotoluminiscentes de conversión ascendente resulta de mayor utilidad en celdas solares cuyo semiconductor tiene una banda prohibida “grande” en los que una gran parte del espectro solar es perdido debido a que los fotones no tienen suficiente energía para ser absorbidos y crear pares electrón-hueco.

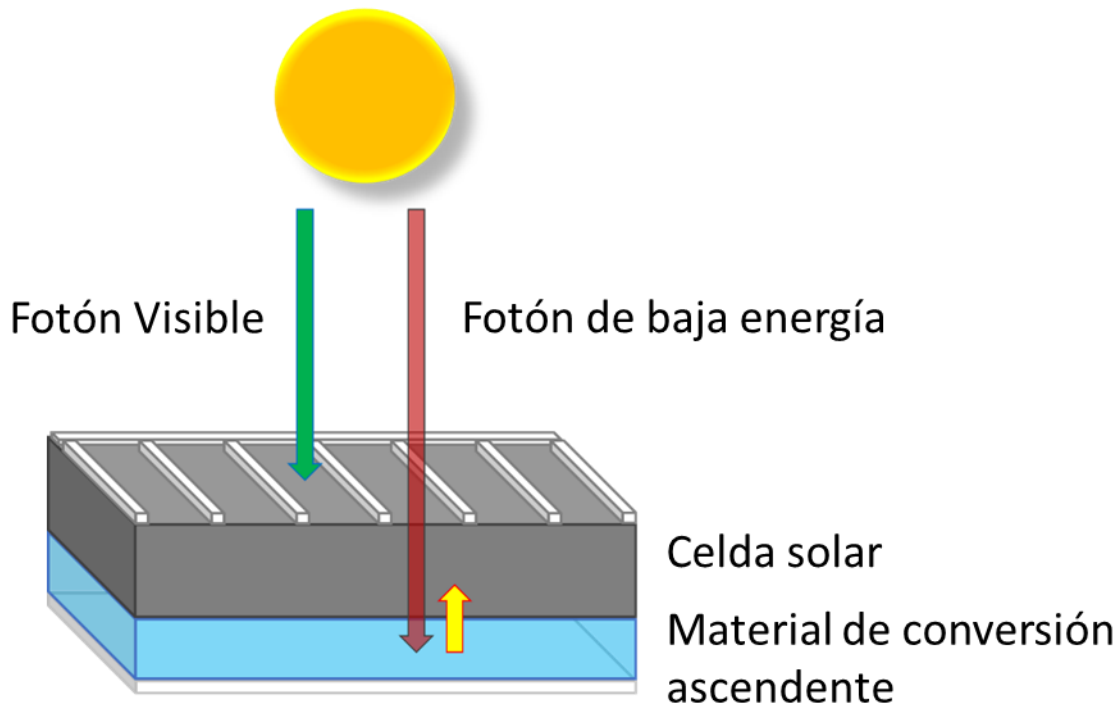


Figura 1.17 Representación esquemática de una celda solar utilizando un material de conversión ascendente en la parte posterior del dispositivo.

Utilizando el proceso de conversión descendente en celdas solares convencionales de unión única, la capa del material luminiscente debe ser colocada en la parte frontal del dispositivo (Figura 1.18). De manera similar al caso de conversión ascendente, el material luminiscente debe estar aislado eléctricamente de los contactos de la celda solar, de modo que la interacción entre la capa convertidora y la celda solar resulta ser únicamente radiativa. De este modo, los fotones de alta energía son absorbidos por la capa luminiscente antes de alcanzar el frente de la celda solar, donde ocurre el proceso de conversión o corrimiento descendente, de este modo, se tiene la producción de fotones de baja energía que resultan convenientes para absorción por la celda solar y lograr así, la creación de pares electrón-hueco utilizando fotones que de otra manera podrían haber sido perdidos por termalización.

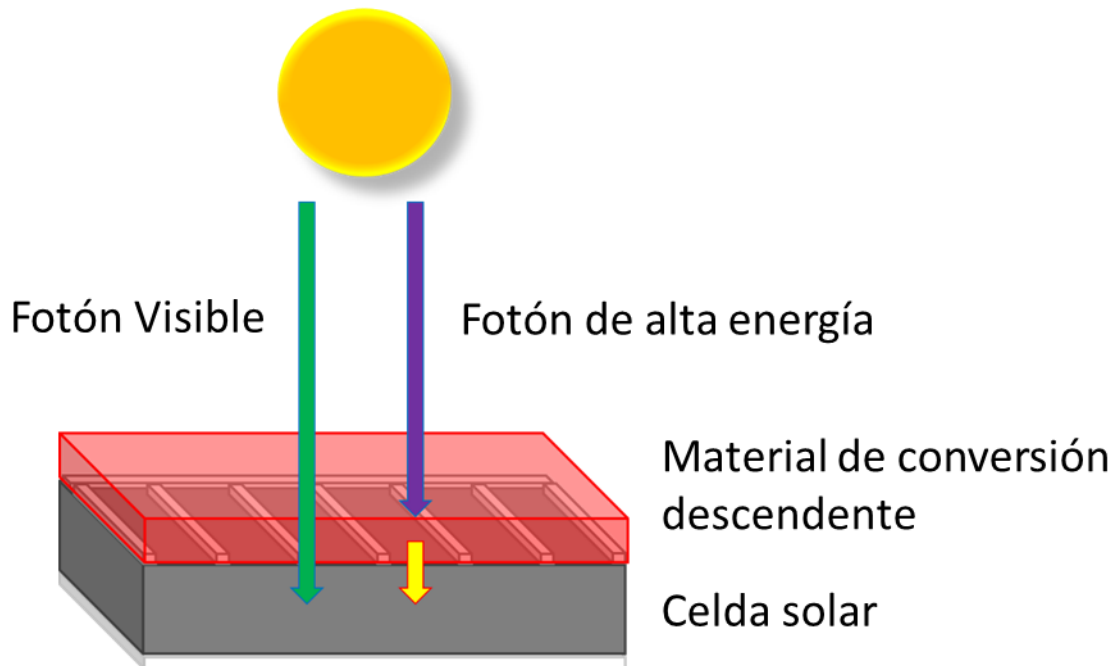


Figura 1.18 Representación esquemática de una celda solar utilizando un material de conversión descendente en la parte frontal del dispositivo.

En este tipo de situaciones, el incremento en la eficiencia de la celda solar se ve afectado por la reflexión del sistema, así como por el índice de refracción de cada capa, por lo que se requiere contar con la optimización de dichas propiedades [48].

## 1.5 Descripción General del Proyecto

Estudios detallados sobre el desafío energético a nivel global indican que las tecnologías fotovoltaicas podrían tener un gran aporte en las necesidades energéticas futuras [49-51]. Sin embargo, la producción masiva de celdas solares involucra un gran consumo de recursos naturales. Actualmente, existen cuatro tipos principales de tecnologías fotovoltaicas: basadas en obleas de silicio, películas delgadas de silicio, telurio de cadmio (CdTe) y basadas en  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS). Cada uno de estos casos presenta sus propias limitaciones, por ejemplo, debido a la existencia de suficientes suministros de uno o más de sus componentes [52-54]. En el caso de las tecnologías basadas en CdTe, la mayor limitante para tener un mayor impacto

en la producción a gran escala está relacionada con las reservas existentes de telurio. En las tecnologías CIGS, la disponibilidad tanto de Indio, Galio y Selenio limita su participación en el mercado fotovoltaico a largo plazo. Por otro lado, la principal limitante en las tecnologías basadas en silicio proviene de las cantidades y costos de los elementos utilizados como electrodos (usualmente basados en plata) y no en las reservas de los componentes activos de los dispositivos, sin embargo, este tipo de problemas pueden ser resueltos de manera más sencilla utilizando técnicas alternativas de metalización como las basadas en aluminio, el cual resulta ser un material abundante [55]. Debido a esto, las investigaciones enfocadas en el incremento de la eficiencia fotovoltaica en celdas solares basadas en silicio representan una propuesta prometedora para incrementar la contribución de energía fotovoltaica a la demanda global. Estudios recientes en esta dirección se han centrado en diferentes métodos, incluyendo nano estructuración de superficies, recubrimientos anti reflejantes, esquemas de pasivación, entre otros [56-59].

En el presente trabajo de tesis, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de una variedad de nanopartículas conocidas como puntos cuánticos, los cuales exhiben propiedades fotoluminiscentes de tipo corrimiento descendente. También se presenta la fabricación y caracterización de celdas solares basadas en silicio cristalino, así como la incorporación de los ya mencionados puntos cuánticos. Esto con el fin de estudiar su influencia en el desempeño fotovoltaico de los dispositivos fabricados. Los puntos cuánticos propuestos fueron sintetizados utilizando materiales semiconductores bien conocidos como lo son el silicio, seleniuro de cadmio y sulfuro de cadmio, entre otros, mediante técnicas no costosas. Es conocido que, variando las dimensiones de este tipo de nanopartículas, es posible manipular la longitud de onda de la fotoluminiscencia. En este sentido, se pueden utilizar una variedad de diferentes materiales y tamaños para dirigir diferentes regiones del espectro

electromagnético con la finalidad de obtener una mejor absorción por parte de la celda solar. La técnica empleada para realizar los dopados y obtener las uniones n-p se conoce como "spin on dopant (SOD)" y consiste en un recubrimiento por centrifugación de los materiales dopantes y la posterior difusión mediante tratamientos térmicos. Los resultados experimentales de esta investigación mostraron que los dispositivos fabricados tienen un mejor desempeño después de la deposición de una capa optimizada de los puntos cuánticos mencionados. Con esta técnica, las eficiencias de los dispositivos se incrementaron alrededor de 12% respecto a su eficiencia previa a la deposición. De esta manera, el uso de las nanoestructuras aquí propuestas sirve como un factor de incremento en la eficiencia de celdas solares, lo cual podría ser un factor crítico en la búsqueda de dispositivos fotovoltaicos económicamente atractivos y más eficientes.



## Capítulo 2

### **Incremento en la Eficiencia Fotovoltaica Utilizando Puntos Cuánticos de Silicio Fotoluminiscentes**

El contenido de este capítulo fue publicado en: (i) *Microsystem Technologies*, Volumen 24, Edición 1, pág. 495–502. “Solar cell efficiency improvement employing down-shifting silicon quantum dots” [60] y (ii) *Journal of Physics: Conference Series*, Volumen 773, No. 1. P. 012087 “Enhancing the power conversion efficiency of solar cells employing down-shifting silicon quantum dots” [61] teniendo como autores a Rosendo Lopez-Delgado, H. J. Higuera-Valenzuela, A. Zazueta-Raynaud, A. Ramos-Carrasco, J. E. Pelayo, D. Berman-Mendoza, M. E. Álvarez-Ramos y Arturo Ayón.

#### Resumen.

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de puntos cuánticos de silicio (Si-QDs por sus siglas en inglés), los cuales exhiben propiedades fotoluminiscentes de tipo corrimiento descendente, así como la dependencia de las propiedades luminiscentes en las sustancias precursoras (Ascorbato de sodio, APTES y el tiempo de reacción). Estas nanoestructuras de silicio muestran una fuerte absorción de fotones en la región ultravioleta y una subsecuente emisión en un amplio rango del sector visible, yendo desde aproximadamente 450 nm hasta 650 nm. También se propone la fabricación y caracterización de celdas solares de silicio mediante el método SOD mencionado anteriormente. La incorporación de las nanoestructuras o puntos cuánticos como una capa para corrimiento descendente de fotones en las celdas solares fabricadas, provocó incrementos en el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos fabricados, especialmente incrementando el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ). Los resultados experimentales mostraron incrementos de 532.6 mV a 536.2 mV

para el Voc y de 33.4 mA/cm<sup>2</sup> a 38.3 mA/cm<sup>2</sup> para Jsc. El efecto combinado de los incrementos en Voc y Jsc produjo un incremento en la eficiencia de la celda solar de un 11.9% antes del depósito, a un 13.4% después del depósito. Este incremento representa un aumento total del 12.4% en las celdas solares de silicio empleadas en este ejercicio. Los resultados observados podrían ayudar a promover la proliferación de las estructuras fotovoltaicas.

## 2.1 Introducción

En años recientes, ha habido un esfuerzo generalizado para mejorar la eficiencia en la conversión de energía de los dispositivos fotovoltaicos mediante diferentes métodos, entre los cuales se encuentran nanotexturizado, recubrimientos antirreflejantes y pasivación de superficies, entre otros. Sin embargo, a pesar de que la distribución espectral de la luz solar se extiende desde el infrarrojo (aproximadamente desde 2500 nm) hasta el ultravioleta (280 nm), una de las mayores limitantes en la eficiencia de celdas solares es el restringido rango de absorción que presentan los materiales con los que se fabrican [5, 20, 23, 26]. La razón fundamental es que, en principio, únicamente los fotones que tengan energía mayor al de la banda prohibida de la celda solar pueden ser absorbidos, lo que provoca la pérdida de fotones con menor energía. Pero incluso los fotones con energías mayores a la banda prohibida tienen una probabilidad de ser perdidos mediante el proceso de termalización, en lugar de producir pares electrón-hueco [26]. Estas pérdidas pueden ser reducidas mediante el empleo de materiales fotoluminiscentes. Para promover la absorción de fotones de baja energía, se propone el uso de materiales luminiscentes con propiedades de conversión ascendente [62, 63]. Este efecto puede ser descrito como la absorción de fotones de baja energía y la emisión de fotones con energía suficiente para crear pares electrón-hueco. Por otro lado, en el caso de fotones demasiado energéticos y que principalmente contribuyen al proceso de termalización, la alternativa

propuesta es el uso de materiales con propiedades de corrimiento descendente, entre los cuales se encuentran los puntos cuánticos de silicio (Si-QDs) [44, 46, 64], los cuales tienen la propiedad de emitir fotones de baja energía que caen en el rango de absorción de la celda solar. Este tipo de nanopartículas semiconductoras han sido empleadas anteriormente en dispositivos fotovoltaicos principalmente mediante dos enfoques, como materiales activos en el transporte de portadores de carga [65, 66] y como materiales luminiscentes utilizados en el corrimiento y conversión de fotones en celdas solares funcionales [67-69]. Sin embargo, normalmente se utilizan materiales y métodos que podrían tener detractores al llevarlos a manufactura debido a los precios de los materiales involucrados y los costos de producción. Por otro lado, el proceso de síntesis que se realizó en el presente proyecto involucró como material principal el silicio, además, la síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente y mediante un proceso soluble en agua, lo cual representa una prometedora alternativa para la producción de celdas solares con mejores eficiencias.

## 2.2 Materiales and Métodos

El desempeño corriente-voltaje (características I-V) de las celdas solares fabricadas mediante el método SOD fueron caracterizadas utilizando un simulador solar Oriel Sol2A bajo condiciones de iluminación AM1.5G en condiciones de medición estándar, esto es, utilizando una densidad de potencia incidente de  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  a temperatura ambiente. Para esto, el dispositivo fotovoltaico fue irradiado con un haz de fotones cuyo espectro resulta ser una aproximación al espectro solar mientras se encontraba conectado a un sistema de medición de corriente y voltaje. Los valores de corriente y voltaje fueron colectados desde el punto de corriente de corto circuito hasta el punto de voltaje de circuito abierto, para después realizar el análisis de datos y obtener de esta manera la densidad de potencia máxima y

así calcular la eficiencia de la celda solar. Por otro lado, se midió la eficiencia cuántica externa del dispositivo utilizando el sistema "Newport External Quantum Efficiency Measurement System (QEPVSI-B)". Este método consiste en analizar el desempeño de la celda solar para cada longitud de onda. Para esto, se utiliza un monocromador el cual realiza un barrido de longitudes de onda yendo desde los 300 nm hasta los 1100 nm, durante este barrido, la celda solar se encuentra conectada a un sensor de corriente, con lo cual se logra extraer la eficiencia cuántica externa como función de la longitud de onda.

### *2.2.1 Síntesis de puntos cuánticos de silicio*

El uso de puntos cuánticos semiconductores ha sido estudiado y reportado como un atractivo método para el mejoramiento del desempeño de celdas solares. Algunos de estos puntos cuánticos, como los basados en cadmio, tienen el detractor relacionado con el suministro y las posibles objeciones debidas a la toxicidad que producen. En cambio, los puntos cuánticos basados en silicio tienen la ventaja de ser un material conocido, abundante y no tóxico. Diferentes métodos de síntesis han sido reportados anteriormente, entre los cuales se incluyen grabados electroquímicos de silicio [70], pirólisis de silano mediante el uso de láser [71, 72] y síntesis en fluidos supercríticos [73, 74], entre otros [75-78]. En este trabajo, se utilizó el método descrito por Wang [79] con el que se pueden obtener puntos cuánticos de silicio disueltos en agua mediante una síntesis realizada a temperatura ambiente. La síntesis de Si-QDs consiste en la adición de variaciones de 1.5, 1.75 y 2.0 mL de (3-Aminopropil) trietoxisilano 99% ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) (APTES) en 4 mL de agua de desionizada. Dicha solución se mantuvo en agitación durante 10 minutos. Posteriormente, se agregaron 1.25 mL de ascorbato de sodio (SA)  $\geq$  98% ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$ ) con variaciones de concentración de 0.1, 0.2 y 0.3 M a la mezcla de agua y APTES y se mantuvo en agitación por 30, 40 y 50 minutos, de modo que se obtuvieron síntesis de 40, 50 y 60 minutos de tiempo de

reacción total. En este proceso, los químicos APTES y SA se utilizaron como la fuente de silicio y el agente de reducción, respectivamente. En esta síntesis se realizaron varias relaciones entre las concentraciones de APTES y SA, así como diferentes tiempos de reacción con el objetivo de obtener un conjunto de muestras con diferentes tamaños y propiedades ópticas de fotoluminiscencia. Posteriormente, se utilizaron las muestras con mejores propiedades de corrimiento descendente para estudiar su influencia en el desempeño de celdas solares de silicio.

### *2.2.2 Fabricación de celdas solares de silicio*

Las celdas solares presentadas en este trabajo fueron fabricadas a partir de obleas de silicio tipo - n, con orientación  $\langle 100 \rangle$  y resistividad entre 10 y 20  $\Omega$ -cm, mediante la técnica de dopado por centrifugación (SOD)[80, 81]. Para esto, las obleas fueron cortadas en piezas de aproximadamente 30 mm x 30 mm y sometidas a un riguroso proceso de limpieza utilizando una versión extendida del proceso de limpieza estándar RCA. La primera parte de este consiste en la inmersión de las muestras en una solución de hidróxido de amonio 30% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), peróxido de hidrógeno 35% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y agua desionizada en una relación 1:1:5 a 80°C por 10 minutos con la finalidad de remover cualquier residuo orgánico que se tuviera en la superficie. El segundo paso consiste en la eliminación de la capa de óxido de silicio "nativa" presente en las muestras de silicio mediante una inmersión de 60 segundos en una solución de ácido fluorhídrico 49% (HF) y agua desionizada en una relación 1:50 a temperatura ambiente. Después de esto, las muestras fueron sumergidas en una solución de ácido clorhídrico 37% (HCl), peróxido de hidrógeno 35% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y agua desionizada en una relación 1:1:5 a 80°C durante 10 minutos con la finalidad de remover iones metálicos de la superficie. Finalmente, las muestras fueron sumergidas de nuevo en la solución ya descrita de ácido fluorhídrico durante 60 segundos para remover la capa de dióxido de silicio formada durante el tercer paso del proceso.

Después de cada uno de estos pasos, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y secadas con nitrógeno. Posteriormente se realizó el dopaje para crear la unión n – p y el campo de superficie posterior n<sup>+</sup> (BSF por sus siglas en inglés denotando “Back Surface Field”). Para esto, se prepararon las soluciones dopantes basadas en boro y fósforo mediante un método sol gel realizando una mezcla de óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u óxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), tetraetil ortosilicato (TEOS), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) y agua desionizada. La solución dopante de boro fue depositada en la parte frontal de la muestra de silicio mientras que la solución de fósforo fue depositada en la parte posterior. Las muestras fueron colocadas en una placa térmica a 120°C por 10 minutos con la finalidad de evaporar los solventes presentes en ambas soluciones dopantes. Posteriormente, se realizó el tratamiento térmico durante 10 minutos a 1000°C para la difusión de las impurezas de boro y fósforo y crear la unión n-p y el BSF. Después de realizar el dopaje, las muestras se sumergieron una vez más en la solución de ácido fluorhídrico para remover el óxido generado durante el tratamiento térmico. Para crear los contactos eléctricos del dispositivo, se utilizó el método de evaporación térmica de metales con el cual se depositaron 200 nm de aluminio em ambos lados de la muestra. En la parte frontal se utilizó una máscara para crear un patrón de electrodos (Figura 2.1) mientras que en la parte posterior se realizó un depósito completo de aluminio. Subsecuentemente, se realizó un tratamiento térmico a 585°C por 10 minutos para promover el contacto óhmico entre el aluminio y el silicio.

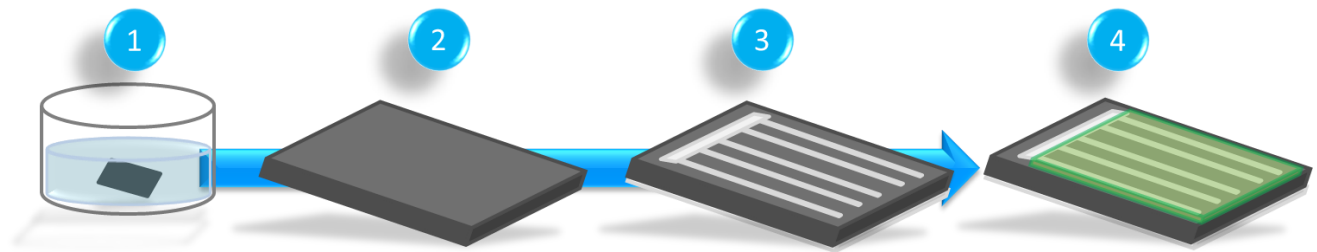


Figura 2.1 Fabricación de celdas solares de silicio cristalino y deposición de puntos cuánticos de silicio: 1) Limpieza RCA extendida de sustratos de silicio, 2) Difusión de los dopantes para la capa emisora y BSF, 3) Deposición de contactos metálicos por evaporación térmica de aluminio y 4) Depósito de Si-QDs por centrifugado.

Una vez que el dispositivo fotovoltaico estuvo terminado, se realizó la caracterización de corriente-voltaje y eficiencia cuántica externa. Posteriormente, se realizó el depósito de una capa de Si-QDs en la parte frontal de la celda mediante el método de depósito por centrifugación, en el cual se utilizaron 200  $\mu\text{l}$  de Si-QDs a una velocidad de 4000 rpm durante 60 segundos. Una vez realizado el depósito, se realizó una segunda caracterización con la finalidad de comparar el desempeño del dispositivo con y sin la presencia de la capa fotoluminiscente.

## 2.3 Caracterización

### 2.3.1 Caracterización de puntos cuánticos de silicio

El espectro de absorción de los puntos cuánticos de silicio sintetizados en el presente proyecto fue medido con un espectrómetro "Varian Cary 5000 UV-Vis spectrometer", mientras que para los efectos fotoluminiscentes se utilizó un espectrómetro "Ocean Optics Flame-S-UV-VIS spectrometer". La caracterización se llevó a cabo involucrando la variación de tres parámetros: (1.) la cantidad de APTES, (2.) la concentración de SA y (3.) el tiempo de reacción. En las figuras 2.2 a 2.4, el espectro de absorción de todas las diferentes variaciones muestra que se tiene una absorción que va desde cerca de los 550 nm y tiene un máximo cerca de los 400 nm. El espectro de

fotoluminiscencia consiste en bandas anchas que van desde los 450 nm hasta los 650 nm aproximadamente, donde se tienen variaciones en la posición de máxima intensidad para las diferentes muestras. La figura 2.2 muestra la variación de la cantidad de APTES utilizada durante la síntesis, en este caso se puede observar que esta cantidad tiene un efecto menor en la posición del punto máximo, el cual varía entre los 521 nm y 526 nm. A su vez, se muestra que el incremento de APTES provocó un incremento en la intensidad de la luminiscencia.

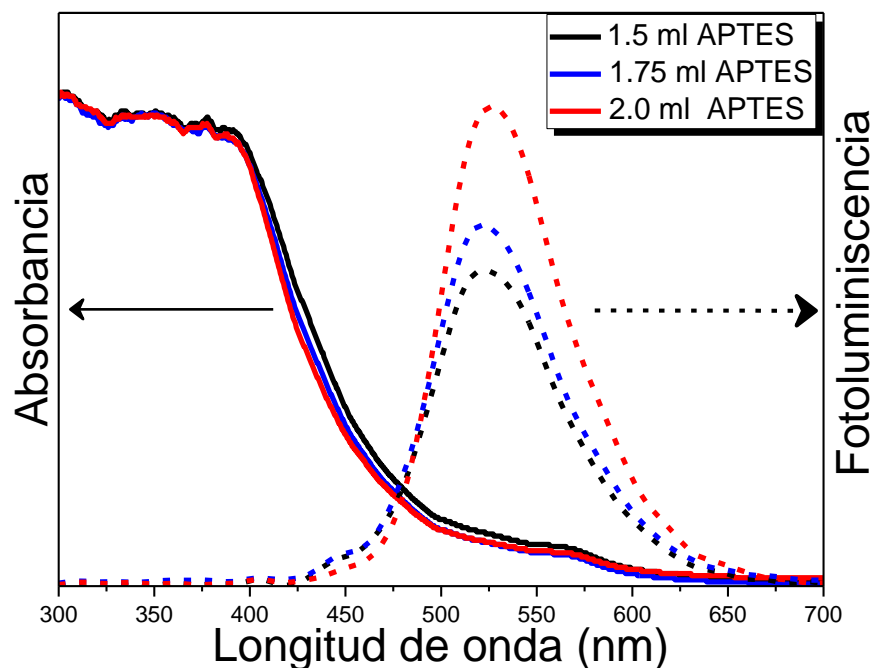


Figura 2.2 Espectros de absorción (línea continua) y fotoluminiscencia (línea punteada) de los Si-QDs variando la cantidad de APTES.

La figura 2.3 indica que el incremento de la concentración de SA llevó a un decremento en la intensidad de fotoluminiscencia, y a su vez, se encontró un corrimiento en la posición del máximo de intensidad, yendo desde los 522 nm hasta los 540 nm. En la figura 2.4 se muestra también el efecto que provocó el tiempo de reacción, en el que se observó que, aumentando el tiempo de reacción, se produjo una reducción en la intensidad de fotoluminiscencia, así como un corrimiento desde los 526 nm hasta los 508 nm.



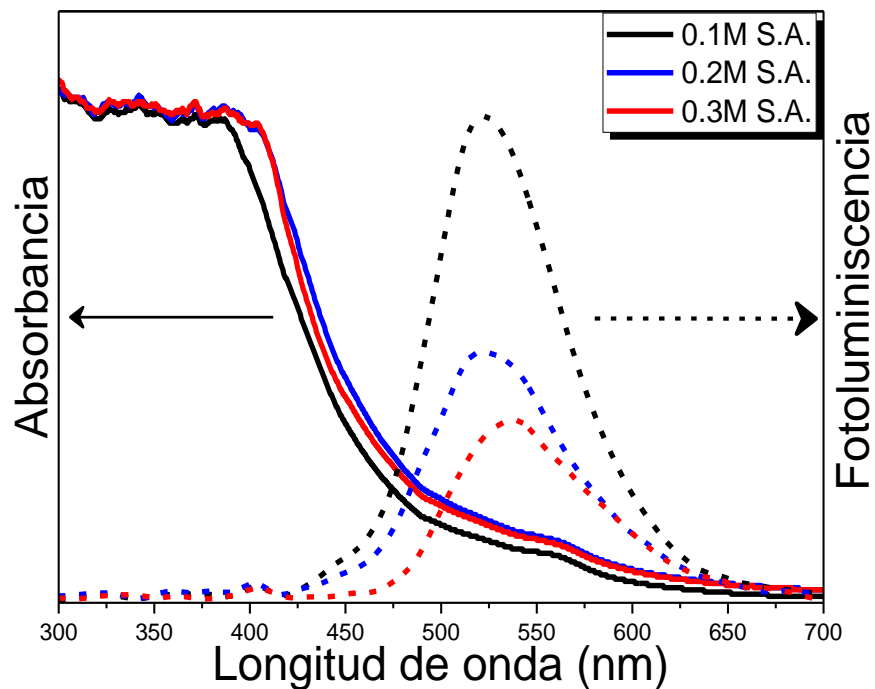


Figura 2.3 Espectros de absorbancia (línea continua) y fotoluminiscencia (línea punteada) de los Si-QDs variando la concentración de SA.

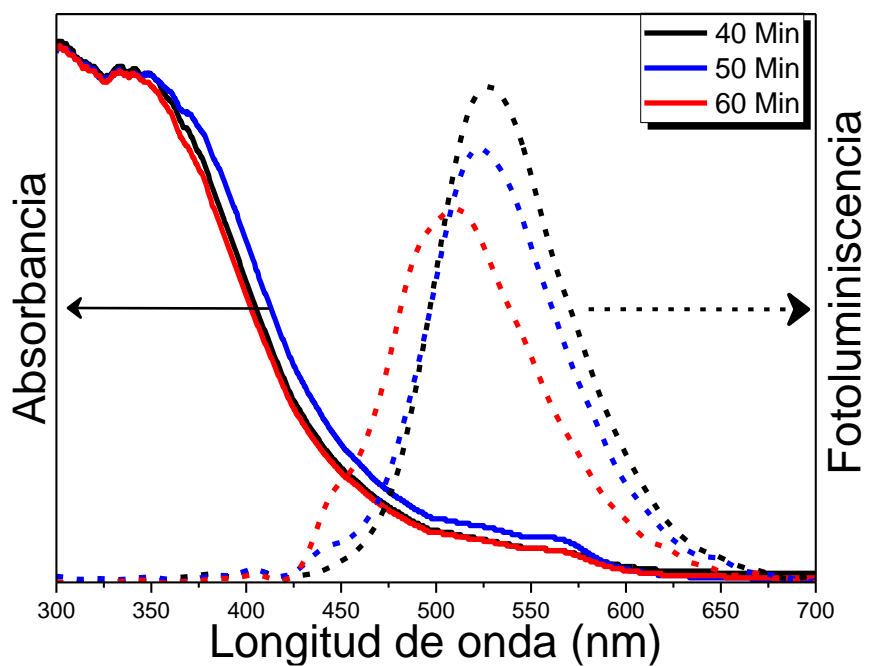


Figura 2.4 Espectros de absorbancia (línea continua) y fotoluminiscencia (línea punteada) de los Si-QDs variando el tiempo de reacción.

Utilizando el método de Tauc y el espectro de absorción, es posible estimar el valor de la banda prohibida de los puntos cuánticos sintetizados mediante el método anteriormente descrito. De acuerdo con este método, se tiene que para un material cuya banda prohibida resulta ser indirecto se cumple la relación:

$$B_1\sqrt{Ah\nu} + E_g = h\nu \quad (2.1)$$

Donde A es la absorbancia experimental,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es la energía de la banda prohibida y  $B_1$  es una constante. Graficando  $(B_1\sqrt{Ah\nu})$  vs  $h\nu$  y realizando un ajuste lineal, es posible extraer el valor de  $E_g$ . En las figuras 2.5 a 2.7, se muestran las gráficas de  $(B_1\sqrt{Ah\nu})$  vs  $h\nu$  así como los ajustes lineales y los valores obtenidos para  $E_g$ . Se realizó el ajuste para las diferentes muestras, encontrando como resultado una energía de  $2.25 \pm 0.03$  eV.

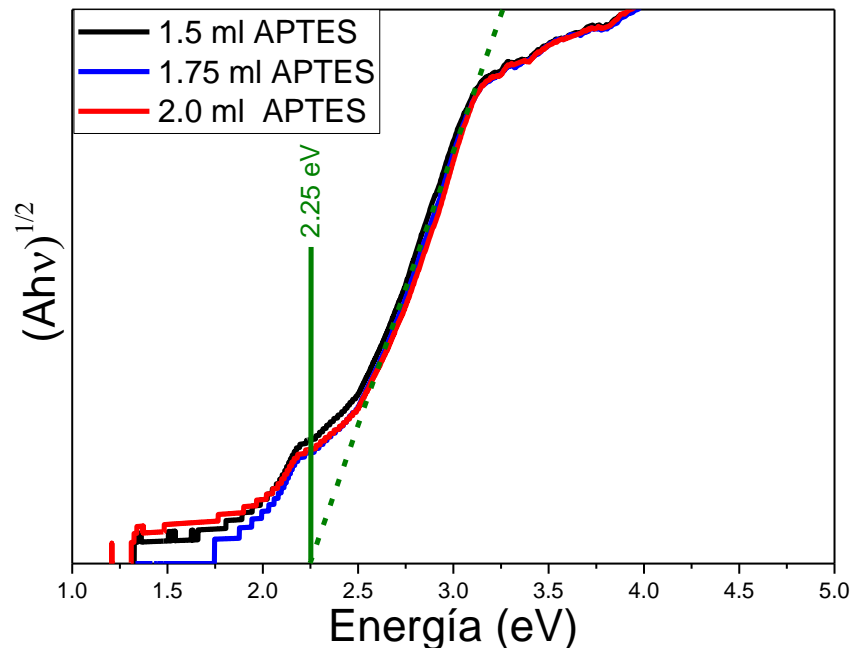


Figura 2.5 Representación gráfica del método de Tauc ( $B_1\sqrt{Ah\nu}$  vs  $h\nu$ ): Variación de la cantidad de APTES.

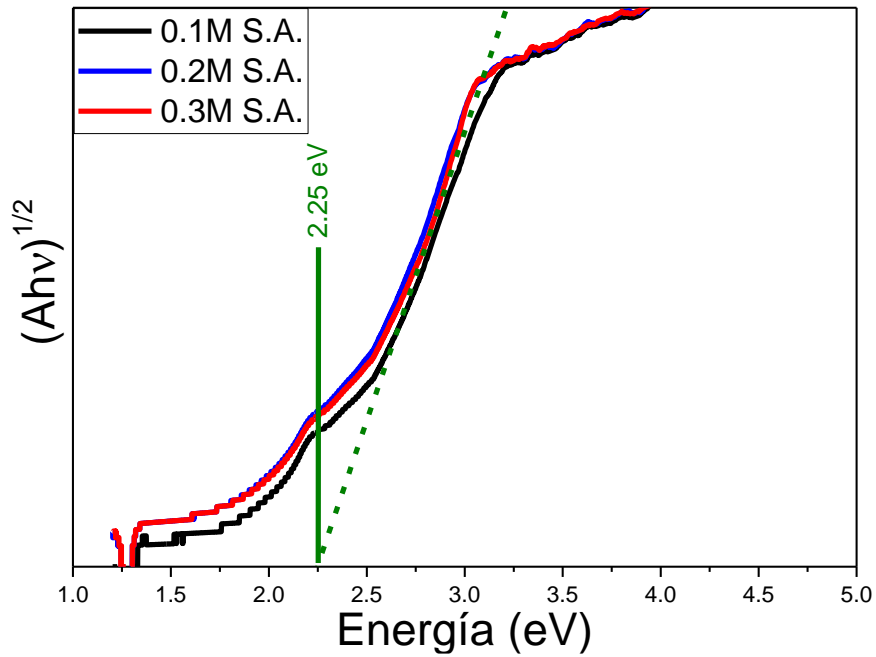


Figura 2.6 Representación gráfica del método de Tauc ( $B_1\sqrt{Ah\nu}$  vs  $h\nu$ ): Variación de la concentración de SA.

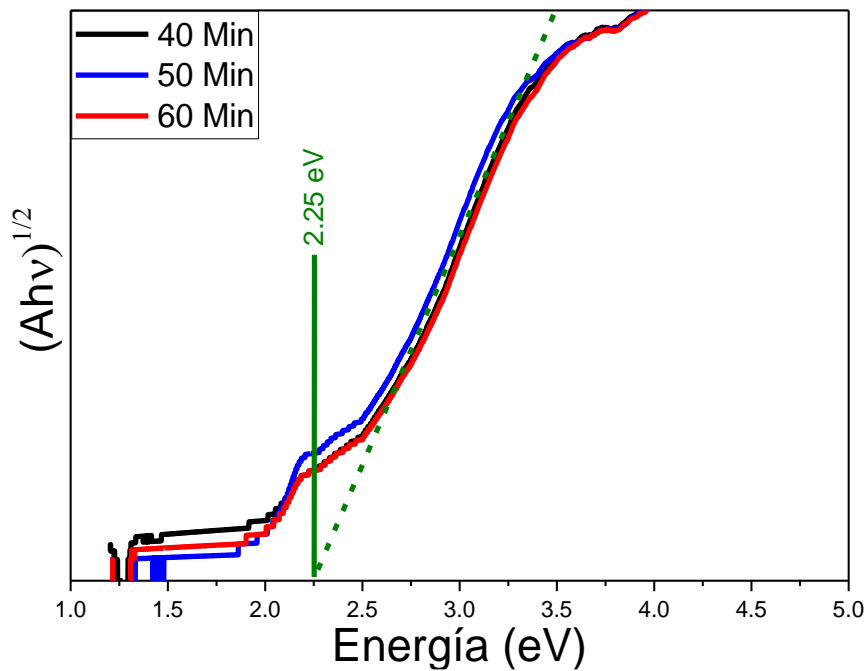


Figura 2.7 Representación gráfica del método de Tauc ( $B_1\sqrt{Ah\nu}$  vs  $h\nu$ ): Variación del tiempo de reacción.

El tamaño de los puntos cuánticos de silicio sintetizados fue aproximado mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) utilizando un equipo "Zetasizer Nano Series". Las figuras 2.8 a 2.10 muestran los diámetros de los puntos cuánticos en términos de los parámetros variados durante el proceso de síntesis. Como se observa en la figura 2.8, la cantidad de APTES tiene una influencia relativamente baja en el tamaño de las nanopartículas, en las cuales el diámetro obtenido se encuentra alrededor de los 2.6 nm. En el caso de la concentración del SA, la figura 2.9 muestra que el incremento de la concentración produjo una variación en el tamaño desde 1.9 nm hasta 2.5 nm. Por otro lado, la variación en el tiempo de reacción también resultó en una modificación del tamaño, lo que provocó que los diámetros medidos fueran de aproximadamente 2.1 nm a 2.8 nm.

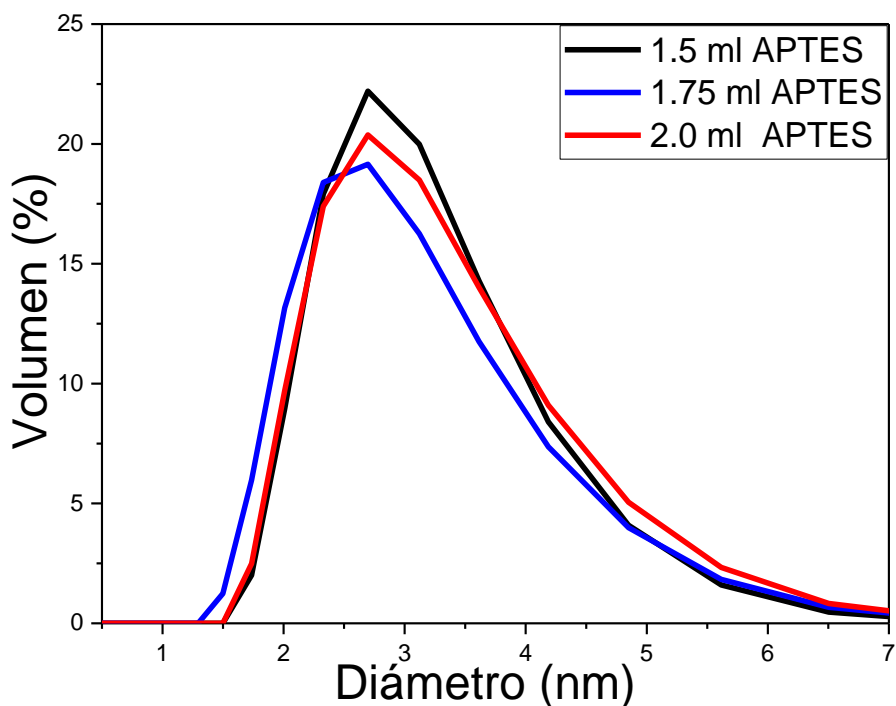


Figura 2.8 Distribución de tamaño utilizando dispersión dinámica de luz (DLS) para Si-QDs variando la cantidad de APTES.

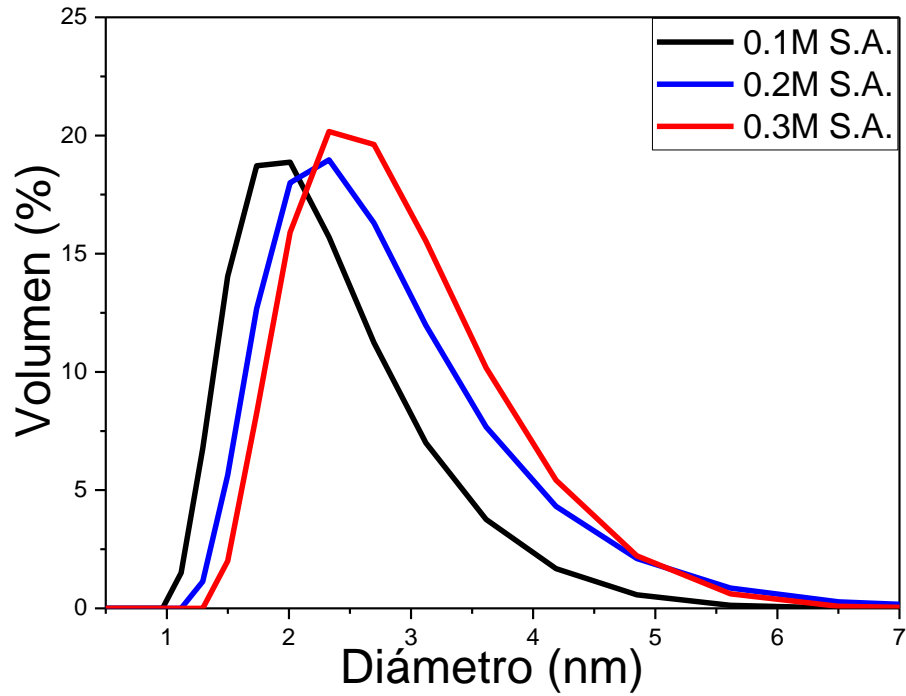


Figura 2.9 Distribución de tamaño utilizando dispersión dinámica de luz (DLS) para Si-QDs variando la concentración de SA.

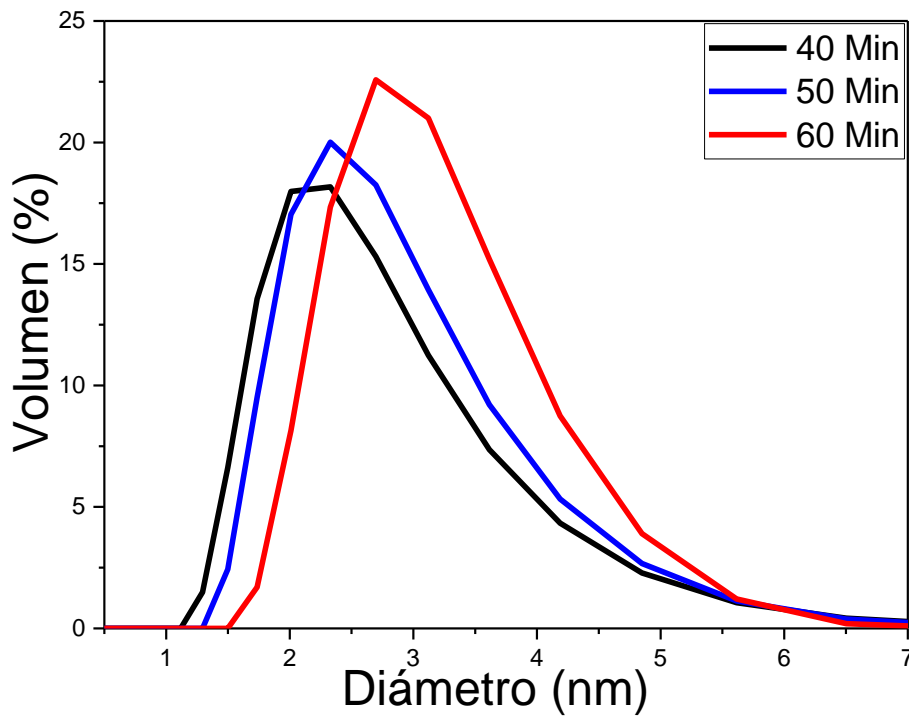


Figura 2.10 Distribución de tamaño utilizando dispersión dinámica de luz (DLS) para Si-QDs variando el tiempo de reacción.

Para las caracterizaciones subsecuentes empleadas en celdas solares, se utilizaron únicamente las muestras de puntos cuánticos cuya intensidad en luminiscencia era la mayor en cada caso, esto es, (a.) 2.0 ml APTES (con 0.1M de SA y 30 min de reacción), (b.) 0.1 M de SA (con 1.5 mL de APTES y 30 min de reacción) y (c.) 40 min de tiempo de reacción (con 1.5 mL de APTES y 0.1M de SA).

### *2.3.2 Caracterización de celdas solares*

Para verificar la influencia de los puntos cuánticos de silicio en dispositivos fotovoltaicos, se fabricaron tres conjuntos de tres celdas solares mediante el método descrito previamente. Una vez fabricados, se llevó a cabo la caracterización tanto de corriente-voltaje como la eficiencia cuántica externa. Posteriormente, se realizó la deposición de puntos cuánticos mediante el método de deposición por centrifugado. Para esto, se tomaron las muestras mencionadas anteriormente: (a.) 2.0 ml de APTES, (b.) 0.1 M de SA y (c.) 40 min de tiempo de reacción y se depositaron en cada conjunto de celdas solares. Finalmente, se realizó la caracterización de corriente-voltaje y eficiencia cuántica externa para comprobar la influencia de la capa fotoluminiscente (Figuras 2.11 a 2.13).

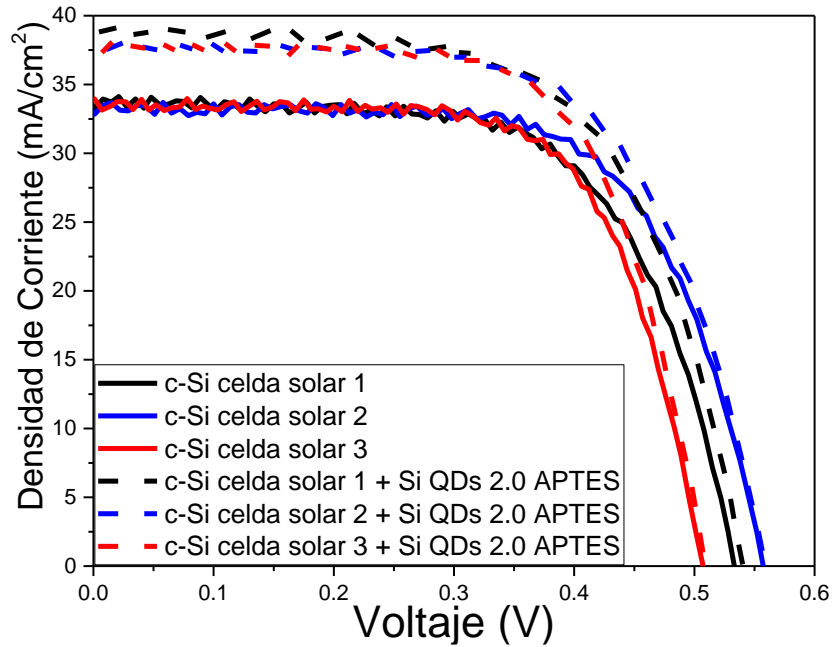


Figura 2.11 Características Corriente – Voltaje para celdas solares de silicio antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 2.0 mL de APTES.

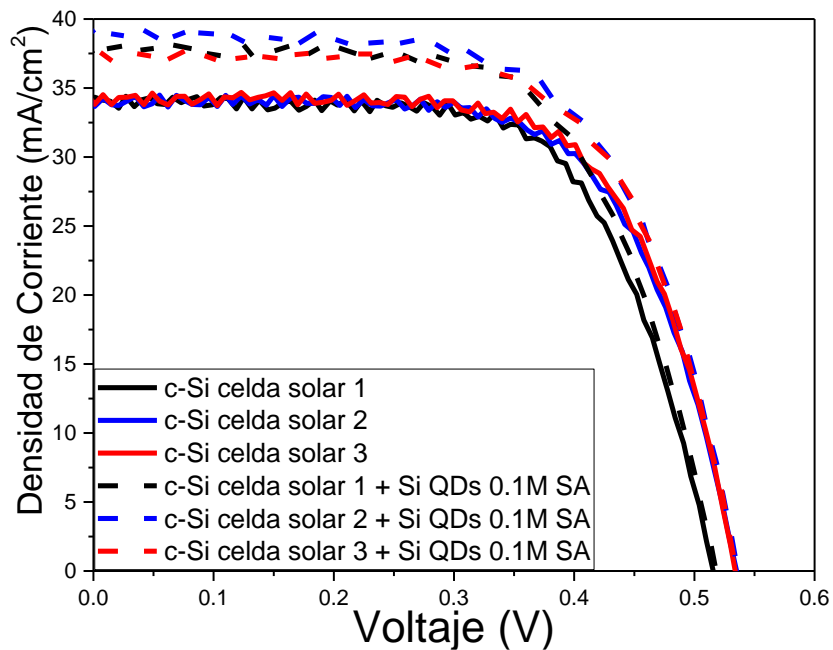


Figura 2.12 Características Corriente – Voltaje para celdas solares antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 0.1M de SA.

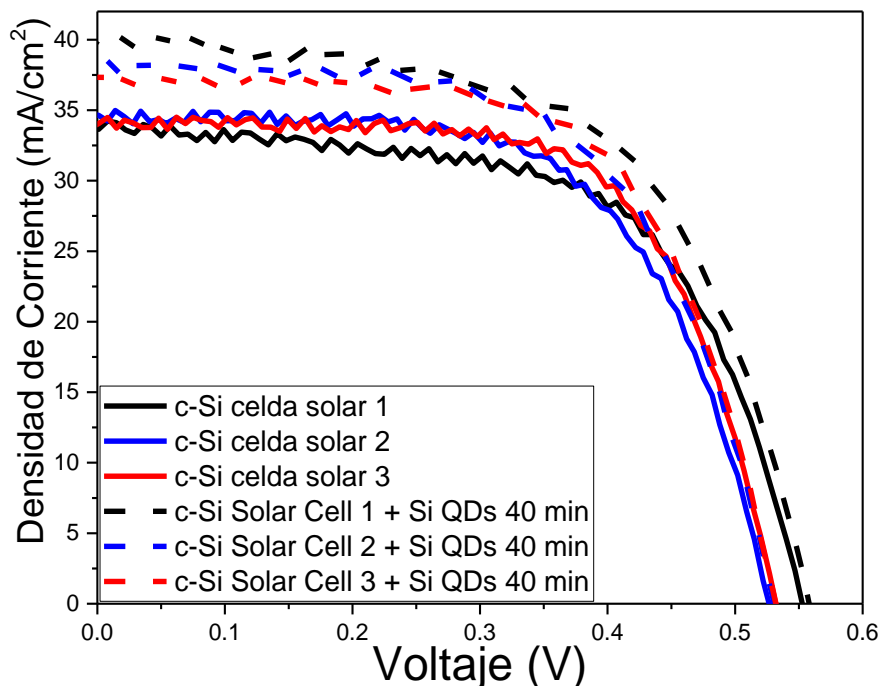


Figura 2.13 Características Corriente – Voltaje para celdas solares antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 40 min de reacción.

Después del depósito de puntos cuánticos, en cada uno de los conjuntos se observó una mejora en el desempeño de las celdas solares. En general, como se muestra en las figuras 2.11 a 2.13, el factor que tuvo el mayor impacto resultó ser la densidad de corriente de corto circuito. Los valores promedio de los parámetros de desempeño de los conjuntos de celdas solares se muestran en la table 2.1. La aplicación de los puntos cuánticos de silicio en celdas solares promovió una mejora en el desempeño de los dispositivos, principalmente en dos de los parámetros principales, la densidad de corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto. El mayor incremento porcentual se observó en el conjunto 1, al que se le depositó la capa de puntos cuánticos con 2.0 mL de APTES, en este caso, el Voc aumentó de 523.57 a 536.20 mV, mientras que la densidad de corriente de corto circuito aumentó de 33.42 a 38.28 mA/cm², por otro lado, el factor de forma tuvo una disminución yendo de 66.87 a 65.20%, la combinación de estos tres factores provocó un incremento en la eficiencia promedio del conjunto 1 de celdas solares de 11.90 a 13.37%, lo



cual implica un incremento de 12.4% comparado con el desempeño de los dispositivos antes de la aplicación de puntos cuánticos. En el segundo conjunto se emplearon los puntos cuánticos con concentración 0.1M de SA, en este caso, el Voc incremento de 528.27 a 538.76 mV mientras que el valor de Jsc aumentó de 33.99 a 37.90 mA/cm<sup>2</sup>, el factor de forma también decreció en este caso, yendo de un 67.19 a un 65.26%, lo cual provocó un incremento de 12.06 a 13.32% en la eficiencia del conjunto de celdas solares (incremento porcentual de 10.4%). En el tercer conjunto (40 minutos de reacción), el Voc aumentó de 536.16 a 540.6 mV, el valor de Jsc fue de 34.13 a 38.12 mA/cm<sup>2</sup> mientras que el factor de forma fue de 63.66 a 62.31% para un incremento en la eficiencia del conjunto desde 11.66 a 12.82% (incremento de 9.9%). De estos resultados, el conjunto de celdas solares con puntos cuánticos de 2.0mL de APTES mostró el mejor incremento en el desempeño. Estos resultados concuerdan con resultados en investigaciones similares [67-69]. En todos los conjuntos, el mayor incremento se observó en el valor de Jsc, el cual está directamente relacionado con la mejora en la absorción de fotones debida a la presencia de la capa fotoluminiscente de puntos cuánticos de silicio.

Tabla 2.1. Desempeño de las celdas solares de silicio antes y después de la aplicación de Si-QDs.

<b>Desempeño Fotovoltaico</b>	<b>Voc (mV)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
<b>c-Si Conjunto 1</b>	532.57	33.42	66.87	11.90 ± 0.27
<b>c-Si Conjunto 1 + Si QDs 2.0 ml APTES</b>	536.20	38.28	65.20	13.37 ± 0.19
<b>c-Si Conjunto 2</b>	528.27	33.99	67.19	12.06 ± 0.20
<b>c-Si Conjunto 2 +Si QDs 0.1M SA</b>	538.76	37.90	65.26	13.32 ± 0.20
<b>c-Si Conjunto 3</b>	536.16	34.13	63.66	11.66 ± 0.19
<b>c-Si Conjunto3 +Si QDs 40 min</b>	540.16	38.12	62.31	12.82 ± 0.28

La eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas fue medida con el fin de estudiar la respuesta espectral de los dispositivos fabricados antes y después

del depósito de puntos cuánticos. Los resultados sugieren que la respuesta fotovoltaica se mejoró en algunos segmentos del espectro como lo muestran las figura 2.14 a 2.16. Se cree que las mejoras en el EQE son las responsables del incremento medido en la densidad de corriente durante la caracterización de corriente-voltaje.

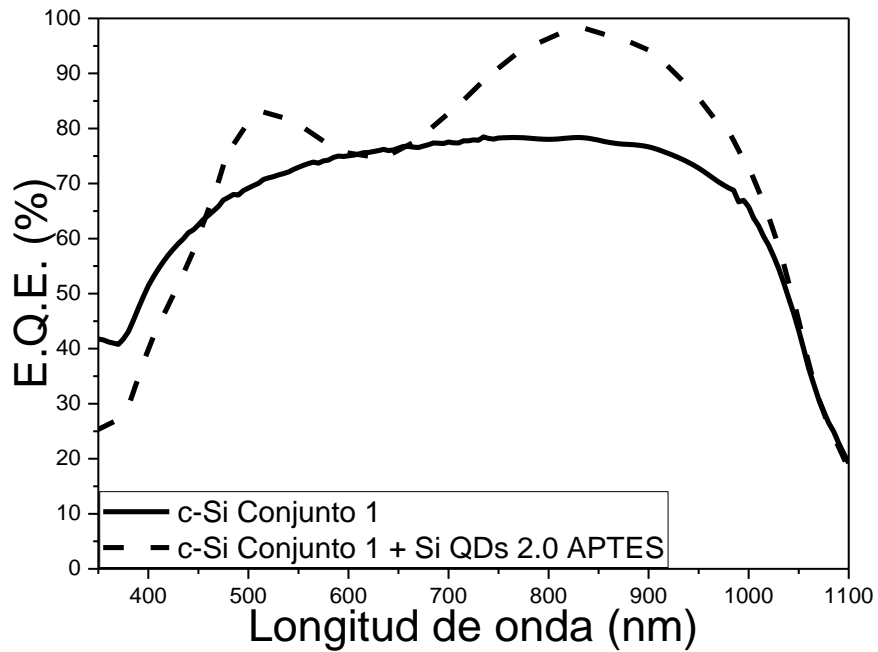


Figura 2.14 Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 2.0 mL de APTES.

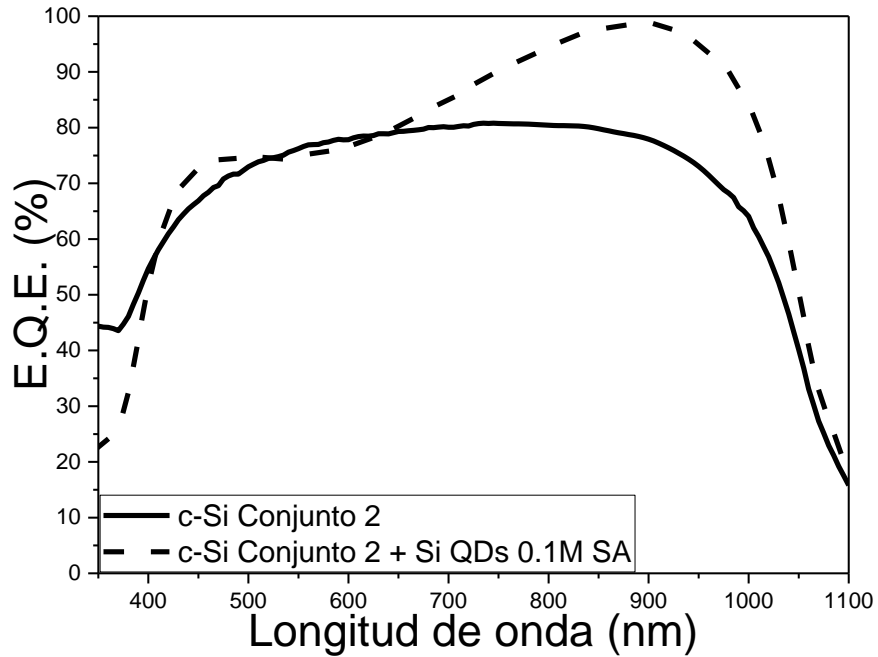


Figura 2.15 Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 0.1M de SA.

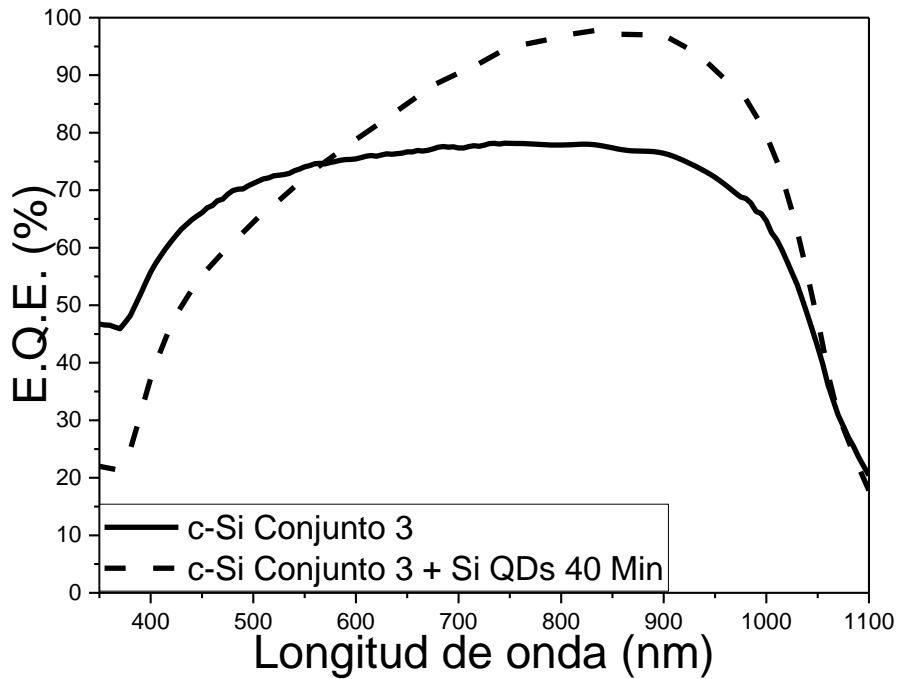


Figura 2.16 Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes (línea continua) y después (línea punteada) de la aplicación de Si-QDs con 40 min de reacción.

En las figuras 2.14 a 2.16 se muestra la respuesta espectral de los conjuntos de celdas solares de silicio sin y con la influencia de la película de puntos cuánticos. En los conjuntos de celdas solares caracterizados, las mediciones de EQE mostraron que dichos puntos cuánticos incrementan la generación de fotocorriente principalmente en dos sectores del espectro, (i.) en longitudes de onda menores a 600 nm, lo cual concuerda con los cálculos realizados de la banda prohibida y el espectro de luminiscencia, y (ii.) en el rango de 850 nm a 950 nm, la cual puede ser atribuida al cambio en la reflectancia de la superficie de la celda solar, debido a la presencia de la película de puntos cuánticos de silicio. Además, se calculó la densidad de corriente de corto circuito a partir de la eficiencia cuántica externa, esto con la finalidad de corroborar la tendencia de las mediciones obtenidas mediante la caracterización corriente – voltaje utilizando un simulador solar. Para esto, se realiza la integral:

$$J_{sc} = q \int b_s(E)EQE(E)dE \quad (2.2)$$

Donde  $q$  es la carga del electron,  $b_s(E)$  es el espectro de la densidad de fotones incidente y  $EQE(E)$  es la eficiencia cuántica externa. En todos los conjuntos analizados, los resultados obtenidos para el cálculo de la densidad de corriente de corto circuito concuerdan con la tendencia obtenida durante la caracterización de corriente – voltaje.

## 2.4 Conclusiones y Perspectivas

En la presente sección del proyecto de tesis se estudió la influencia de puntos cuánticos de silicio en celdas solares como método de incremento en la respuesta fotovoltaica, Los puntos cuánticos de silicio fueron sintetizados utilizando un método soluble en agua. Durante el proceso de síntesis se variaron diferentes parámetros con el objetivo de obtener muestras con diferentes tamaños y espectros de emisión. A su vez, se fabricaron tres conjuntos de celdas solares mediante el método SOD. Los resultados

experimentales mostraron que la incorporación de Si-QDs como material de conversión descendente en la parte frontal de celdas solares mejora la generación de fotocorriente, la cual se puede ver en el incremento de la densidad de corriente de corto circuito que aumentó de 33.42 mA/cm<sup>2</sup> a 38.28 mA/cm<sup>2</sup> y el voltaje de circuito abierto que aumentó de 523.57 a 536.20 mV en el conjunto con muestras de 2.0 ml de APTES. A pesar de que se observó un decremento en el factor de forma, en general, la eficiencia de las celdas solares registrada después de la aplicación de Si-QDs aumentó desde 11.90% hasta 13.37%, para dicho conjunto. Estos resultados representan un incremento en el desempeño fotovoltaico de un 12.4% respecto al desempeño sin puntos cuánticos. Los resultados obtenidos en este proyecto indican que la estrategia presentada representa una alternativa prometedora para incrementar la eficiencia de celdas solares y así promover la proliferación de producción de energía mediante tecnologías fotovoltaicas.

## Capítulo 3

### **Efecto de Puntos Cuánticos de CdSe/CdS fotoluminiscentes en el desempeño de celdas solares de silicio**

La mayor parte del contenido en el presente capítulo fue publicado en: Scientific Reports, Volumen 7, Edición 1, Artículo No. 14104 "Enhanced conversion efficiency in Si solar cells employing photoluminescent down-shifting CdSe/CdS core/shell quantum dots" [82] teniendo como autores a Rosendo Lopez-Delgado, Y. Zhou, A. Zazueta-Raynaud, H. Zhao, J. E. Pelayo, A. Vomiero, M. E. Álvarez-Ramos, F. Rosei y A. Ayón.

#### Resumen

Una gran parte del mercado fotovoltaico se encuentra predominado por las tecnologías basadas en silicio debido a las eficiencias relativamente altas que estas generan. Sin embargo, el silicio presenta ciertas limitaciones en la absorción de fotones ultravioleta debido a que estos fotones de alta energía son absorbidos en la superficie de la celda solar, donde se tienen las regiones altamente dopadas y los pares electrón – huecos generados requieren acceder a la región de la unión n – p, lo cual resulta en una pérdida significativa de portadores de carga debido a la recombinación generada en dicha región. Una de las alternativas para mejorar el rango de absorción de fotones involucra el uso de nanoestructuras fotoluminiscentes con propiedades de corrimiento descendente, las cuales pueden interactuar con los fotones de alta energía mencionados. En este capítulo, se presenta el uso de puntos cuánticos de CdSe/CdS (CdSe/CdS-QDs) con propiedades de corrimiento descendente con el objetivo de mejorar el desempeño de celdas solares de silicio. La incorporación de dichas nanoestructuras provocó incrementos principalmente en la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ , de 32.5 a 37.0 mA/cm<sup>2</sup>). Esto produjo a su vez un incremento de ~13% en la eficiencia de las celdas

solares (de 12.0 a 13.4%). Los resultados obtenidos demuestran que la aplicación de materiales con propiedades de corrimiento descendente representa una estrategia viable para mejorar el desempeño de celdas solares de silicio.

### 3.1 Introducción

Estudios previos sobre el desafío energético global indican que las tecnologías fotovoltaicas podrían contribuir de manera sustancial a las demandas futuras [49-51]. Sin embargo, la producción a gran escala de celdas solares involucra un gran consumo de recursos naturales.

En la actualidad, es posible identificar tres tipos de celdas solares: (i.) la primer generación de celdas solares basadas principalmente en substratos de silicio; (ii.) la segunda generación basada en películas delgadas de silicio amorfo, tecnologías CIGS y CdTe; (iii.) la tercer generación de celdas solares que utilizan moléculas de colorantes orgánicos, polímeros, nanocristales semiconductores o materiales híbridos [83, 84]. Recientemente, además de las tres generaciones mencionadas, dispositivos fotovoltaicos basados en perovskita reportaron eficiencias de más de 20%, manteniendo 90% de su desempeño inicial después de 500 horas bajo iluminación de 100 mW/cm<sup>2</sup> [85]. Actualmente, existen cuatro tipos principales de tecnologías fotovoltaicas: basadas en obleas de silicio, películas delgadas de silicio, telurio de cadmio (CdTe) y basadas en CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> (CIGS). Cada uno de estos casos presenta sus propias limitaciones, por ejemplo, debido a la existencia de suficientes suministros a largo plazo de uno o más de sus componentes [52-54]. En el caso de las tecnologías basadas en CdTe, la mayor limitante para tener un mayor impacto en la producción a gran escala está relacionada con las reservas existentes de telurio. En las tecnologías CIGS, la disponibilidad tanto de Indio, Galio y Selenio limita su participación en el futuro mercado fotovoltaico. Por otro lado, la principal limitante en las

tecnologías basadas en silicio proviene de las cantidades y costos de los elementos utilizados como electrodos (usualmente basados en plata) y no en las reservas de los componentes activos de los dispositivos, sin embargo, este tipo de problemas pueden ser resueltos de manera más sencilla utilizando técnicas alternativas de metalización como las basadas en aluminio, el cual resulta ser un material abundante [55]. En la actualidad, la investigación sobre celdas solares de silicio está enfocada en el incremento de la eficiencia mediante la fabricación de hetero-uniones de tipo tándem [86], aumentando la eficiencia de absorción de celdas solares de películas delgadas a través de varios procesos fotónicos [87-89], generación de excitones múltiples [90, 91] o utilizando conversión descendente [14], entre otros esquemas.

Recientemente, los esfuerzos en la investigación en esta dirección se han enfocado en métodos diferentes, entre los cuales se tienen nanoestructuración de superficies, recubrimientos antirreflejantes y esquemas de pasivación superficial, entre otros [56-59]. Por otro lado, uno de los mayores desafíos es la utilización eficiente de fotones absorbidos para producir energía eléctrica [5, 23]. La distribución espectral de la luz solar se extiende desde el sector infrarrojo (aproximadamente 2500 nm) hasta el sector ultravioleta (aproximadamente 280 nm) pero solamente una pequeña fracción logra ser absorbida por los materiales que se utilizan en celdas solares [20, 26]. Una de las razones está relacionada con que en principio, estos materiales únicamente absorben fotones con energías mayores a la banda prohibida, pero a su vez, los fotones cuya energía es mucho mayor que la banda prohibida, no producen energía eléctrica de manera equivalente, sino que contribuyen a la termalización del material, lo que provoca una inevitable pérdida de energía [26]. Estas pérdidas pueden ser reducidas drásticamente mediante el uso de materiales luminiscentes, los cuales por un lado pueden inducir la generación de cargas por la absorción de fotones de energía menor a la banda prohibida mediante un proceso de conversión ascendente, o por



otro lado, mediante la reducción de las pérdidas debidas a la termalización, mediante el corrimiento descendente de fotones de alta energía antes de la absorción en el dispositivo.

La absorción de fotones de baja energía puede ser promovida mediante el uso de sistemas que exhiban propiedades de conversión ascendente [62, 63, 92]. Este efecto consiste en la absorción simultánea de al menos dos fotones de baja energía (menor a la banda prohibida) y la subsecuente emisión de un fotón de alta energía, el cual puede ser absorbido por el material utilizado. Por otro lado, cuando los fotones son demasiado energéticos y principalmente contribuyen con el proceso de termalización, los materiales luminiscentes con propiedades de corrimiento descendente, absorben fotones individuales de alta energía, típicamente en el rango UV, y emiten uno o dos fotones de menor energía, que típicamente se encuentran en el rango visible, los cuales pueden ser absorbidos de mejor manera por el material que constituye la celda solar, lo cual provoca un incremento en la eficiencia del dispositivo [44, 46, 92-94].

### 3.2 Materiales y Métodos

Materiales. Azufre (100%), Oleilamina (OLA, grado técnico 70%), Oxido de Cadmio (CdO, 99%), Ácido Oleico (OA), Rodamina 6G, 1-Octadeceno (ODE), Selenio ( $\geq 99.99\%$ ), Oxido de Trioctylphosphine (TOPO), Trioctylphosphine (TOP, 97%), Hexano, Tolueno, Etanol, Peróxido de Hidrogeno 35% ( $H_2O_2$ ), Hidróxido de Amonio 30% ( $NH_4OH$ ), Ácido Clorhídrico 37% (HCl) and Ácido Fluorhídrico 49% (HF).

La caracterización estructural de los puntos cuánticos se realizó con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010-F TEM trabajando a 200 kV. La espectroscopia de absorción UV/Vis de los puntos cuánticos de CdSe/CdS se realizó utilizando un espectrómetro Varian Cary 5000 UV-Vis spectrometer. La respuesta fotoluminiscente se midió con un espectrómetro Ocean Optics Flame-S-UV-Vis, utilizando como excitación un haz de

longitud de onda de 420 nm. El tiempo de vida de la fotoluminiscencia se midió utilizando un diodo láser pulsado con longitud de onda de 405 nm y el sistema Fluorolog®-3. La curva de corriente – voltaje de las celdas solares fabricadas fue obtenida usando un simulador solar Oriel Sol2A con una iluminación de AM1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>) en condiciones de medición estándar. Las mediciones de eficiencia cuántica externa se realizaron con un sistema “Newport External Quantum Efficiency Measurement System”. Los espectros de reflectividad de la superficie de la celda solar antes y después del depósito de puntos cuánticos se obtuvieron con un espectrómetro Varian Cary 5000 UV-Vis equipado con una esfera integradora.

### *3.2.1 Síntesis de puntos cuánticos de CdSe/CdS núcleo/coraza*

La síntesis de puntos cuánticos de CdSe/CdS está basada en trabajos previos [95, 96]. Para esto, 1 g de TOPO y 1 mL de oleato de cadmio (0.38mmol) en 8 mL de ODE se purgaron con N<sub>2</sub> a temperatura ambiente durante 30 minutos. El sistema fue evacuado por 30 min a 100°C, después se incrementa la temperatura a 300°C. Una mezcla de TOP-Se (4mmol en 4mL), 3 mL de OLA y 1 mL de ODE se introdujeron a la suspensión de oleato de cadmio bajo agitación. Para limpiar los puntos cuánticos de los residuos de la síntesis, se agregó etanol y se realizó una centrifugación a 6000 rpm por 5 minutos, después, se removi6 el solvente sobrante. Después de limpiar los puntos cuánticos, estos fueron dispersados en tolueno. Después de que el núcleo de CdSe fue sintetizado, se realizó la síntesis de la coraza de CdS mediante el método “successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR)”. Para esto, 5 mL de OLA, 5 mL de ODE y los puntos cuánticos de CdSe (2 x 10<sup>-7</sup> M en hexano) se mezclaron y purgaron a 110°C por 30 minutos. Después, se incrementó la temperatura a 240°C bajo agitación. 0.25 mL de oleato de cadmio disperso en ODE (0.2M) se agrega por goteo y se deja reaccionar por 2.5 h, subsecuentemente, se agrega la misma cantidad de azufre y se deja reaccionar por 1 h. Después, se realiza un tratamiento térmico a 240°C por

10 minutos. Finalmente, la temperatura se disminuye a temperatura ambiente. Se realiza un proceso de limpieza igual al realizado para los núcleos de CdSe y después se redispersan en tolueno para caracterizar sus propiedades.

### *3.2.2 Fabricación de celdas solares de silicio cristalino.*

Las celdas solares presentadas en este trabajo fueron fabricadas a partir de obleas de silicio tipo - n, con orientación <100> y resistividad entre 10 y 20  $\Omega$ -cm, mediante la técnica de dopado por centrifugación (SOD) [80, 81]. Para esto, las obleas fueron cortadas en piezas de aproximadamente 30 mm x 30 mm y sometidas a un riguroso proceso de limpieza utilizando una versión extendida del proceso de limpieza estándar RCA. La primera parte de este consiste en la inmersión de las muestras en una solución de hidróxido de amonio 30% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), peróxido de hidrogeno 35% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y agua desionizada en una relación 1:1:5 a 80°C por 10 minutos con la finalidad de remover cualquier residuo orgánico que se tuviera en la superficie. El segundo paso consiste en la eliminación de la capa de óxido de silicio "nativa" presente en las muestras de silicio mediante una inmersión de 60 segundos en una solución de ácido fluorhídrico 49% (HF) y agua desionizada en una relación 1:50 a temperatura ambiente. Después de esto, las muestras fueron sumergidas en una solución de ácido clorhídrico 37% (HCl), peróxido de hidrogeno 35% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y agua desionizada en una relación 1:1:5 a 80°C durante 10 minutos con la finalidad de remover iones metálicos de la superficie. Finalmente, las muestras fueron sumergidas de nuevo en la solución ya descrita de ácido fluorhídrico durante 60 segundos para remover la capa de dióxido de silicio formada durante el tercer paso del proceso. Después de cada uno de estos pasos, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y secadas con nitrógeno. Para generar la capa emisora tipo - p y el campo de superficie posterior, para la colección y transporte de cargas, se prepararon soluciones dopantes de Boro y Fosforo mediante el método de sol

gel [80, 81]. La solución dopante de boro fue depositada en la parte frontal de la muestra de silicio mientras que la solución de fosforo fue depositada en la parte posterior. Las muestras fueron colocadas en una placa térmica a 120°C por 10 minutos con la finalidad de evaporar los solventes presentes en ambas soluciones dopantes. Posteriormente, se realizó el tratamiento térmico durante 10 minutos a 1000°C para la difusión de las impurezas de boro y fosforo y crear la unión n-p y el BSF. Después de realizar el dopaje, las muestras se sumergieron una vez más en la solución de ácido fluorhídrico para remover el óxido generado durante el tratamiento térmico. Para crear los contactos eléctricos del dispositivo, se utilizó el método de evaporación térmica de metales con el cual se depositaron 200 nm de aluminio en ambos lados de la muestra. En la parte frontal se utilizó una máscara para crear un patrón de electrodos (Figura 3.1) mientras que en la parte posterior se realizó un depósito completo de aluminio. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 585°C por 10 minutos para promover el contacto óhmico entre el aluminio y el silicio. Se fabricó un conjunto de tres celdas solares y se realizó la caracterización antes y después del depósito de la película de puntos cuánticos de CdSe/CdS. El depósito se realizó utilizando 200  $\mu$ L de CdSe/CdS-QDs disueltos en tolueno mediante deposición por centrifugado con una velocidad de 5000 rpm durante 60 s. La figura 3.1 muestra el proceso de fabricación de las celdas solares y el método de deposición de puntos cuánticos.

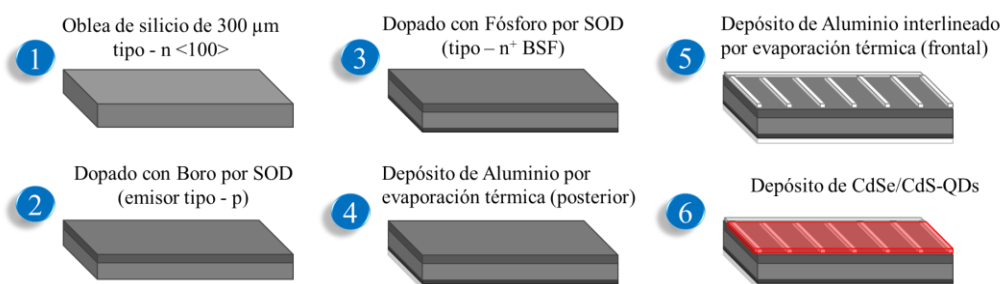


Figura 3.1 Esquema del proceso de fabricación de celdas solares de silicio: Difusión de dopantes, depósito de contactos metálicos y depósito de CdSe/CdS-QDs.

### 3.3 Caracterización

#### 3.3.1 Caracterización de puntos cuánticos de CdSe/CdS

Los puntos cuánticos de CdSe/CdS fueron sintetizados siguiendo el proceso descrito por Ghosh *et al.*[95]. Inicialmente, los núcleos de CdSe tienen un diámetro de 3.27nm con una distribución de tamaños bastante uniforme ( $\sigma < 10\%$ ). Después del crecimiento de 13 monocapas de CdS mediante el proceso SILAR, el diámetro final de los puntos cuánticos es de alrededor de 10.44nm como lo muestra la figura 3.2. Además, usando imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, se pueden observar las redes cristalinas de los puntos cuánticos sintetizados.

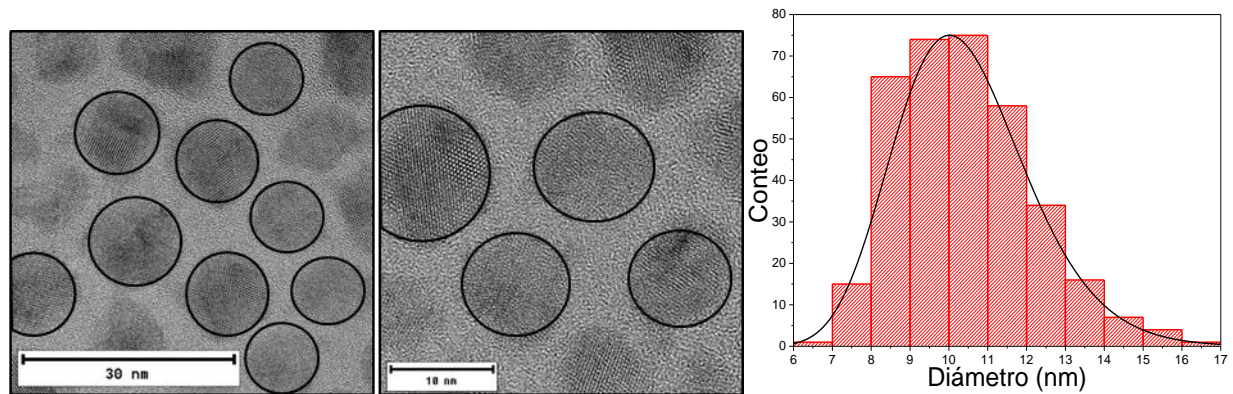


Figura 3.2 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y distribución de tamaños de los puntos cuánticos de CdSe/CdS.

En la figura 3.3 se muestran las propiedades ópticas de los puntos cuánticos, en donde se incluyen fotografías de las muestras en solución bajo la influencia de luz visible y luz ultravioleta. Los puntos cuánticos de CdSe/CdS mostraron un rango absorción extendiéndose desde los 625 nm hasta longitudes de onda menores a los 450 nm. Los efectos de absorción se ven dominado por las propiedades ópticas de la coraza de CdS (<500 nm), debido a que tiene un mayor volumen comparado con el núcleo de CdSe. Sin embargo, se logra identificar una débil absorción por parte del núcleo en el rango de 500 a 625 nm. El espectro de luminiscencia de los puntos cuánticos muestra un máximo en 625 nm, con una distribución estrecha debido a que la distribución de

tamaño es prácticamente monodispersa. Los puntos cuánticos sintetizados presentaron un pronunciado corrimiento de Stokes (corrimiento hacia el rojo en la emisión con respecto al espectro de absorción) lo cual es beneficioso para disminuir los efectos de auto absorción después de la excitación, lo que coloca a este tipo de puntos cuánticos como un buen candidato para su empleo en celdas solares de silicio como material de corrimiento descendente [97, 98]. Comparado con otros materiales luminiscentes con propiedades de corrimiento descendente [94], los puntos cuánticos de CdSe/CdS exhiben una mayor absorción de fotones de alta energía (400-500 nm). Además, la síntesis coloidal de estos puntos cuánticos representa una técnica que podría ser adecuada para la producción a gran escala [95, 96]. Aunque los puntos cuánticos de CdSe/CdS podrían ser considerados más tóxicos comparados con puntos cuánticos de otros materiales, en las aplicaciones deseadas solo se emplearían cantidades muy pequeñas en películas delgadas, y si se cuenta con un encapsulado adecuado, estos no tendrían impacto en el ambiente.

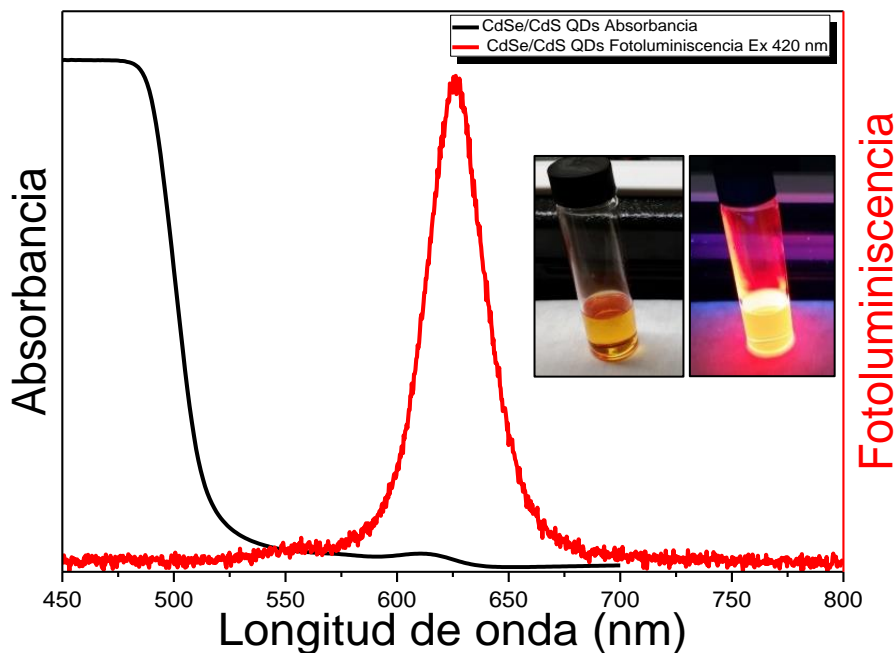


Figura 3.3 Espectro de absorción y fotoluminiscencia de CdSe/CdS-QDs. Las mediciones de fotoluminiscencia fueron realizadas con excitación de 420 nm.

Utilizando el método de Tauc y el espectro de absorción, se puede estimar el valor de la banda prohibida de los puntos cuánticos. Para un material cuya banda prohibida es directa se tiene que:

$$B_1(Ah\nu)^2 + E_g = h\nu \quad (3.1)$$

Donde  $A$  es la absorbancia experimental,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es la energía de la banda prohibida y  $B_1$  es una constante. El valor calculado para  $E_g$  utilizando este método es de 2.45 eV (Figura 3.4).

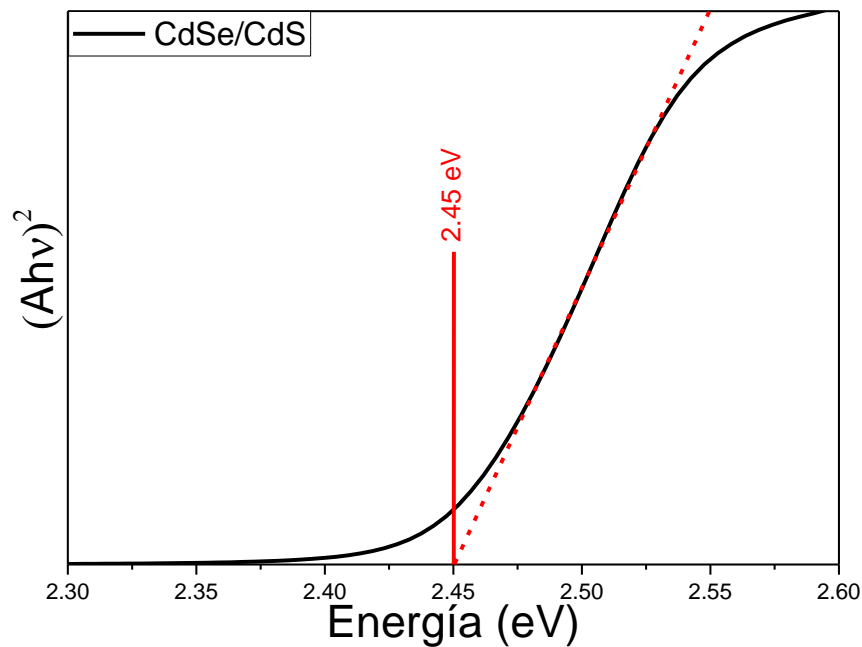


Figura 3.4 Método de Tauc:  $B_1(Ah\nu)^2$  vs  $h\nu$  para determinar la energía de la banda prohibida.

Se realizó una comparación en la luminiscencia de los puntos cuánticos en solución con la película depositada por centrifugado (Figura 3.5), para confirmar el tiempo de presencia de los estados excitados en la película delgada, teniendo interacciones limitadas entre puntos cuánticos, lo que incrementa la recombinación no radiativa, generando pérdida de fotones. El tiempo de duración de intensidad de la fotoluminiscencia para ambas

muestras (solución y película) se ajusta a una exponencial triple de tiempo de vida. Se calculo el tiempo de vida  $\tau_{av}$  de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\tau_{av} = \sum \tau_i B_i \quad (3.2)$$

Donde  $\tau_i$  son las tres componentes del ajuste y  $B_i$  ( $i = 1,2,3$ ) son las intensidades relativas. Las películas delgadas exhibieron un tiempo de vida promedio de  $(46 \pm 2)$  ns, ligeramente menor al de los puntos cuánticos en solución ( $\tau_{av} = (59 \pm 3)$  ns), pero demostrando que se tiene una interacción entre puntos cuánticos no significativa, que de ser mayor podría ser un impedimento para su uso como material de conversión descendente en celdas solares.

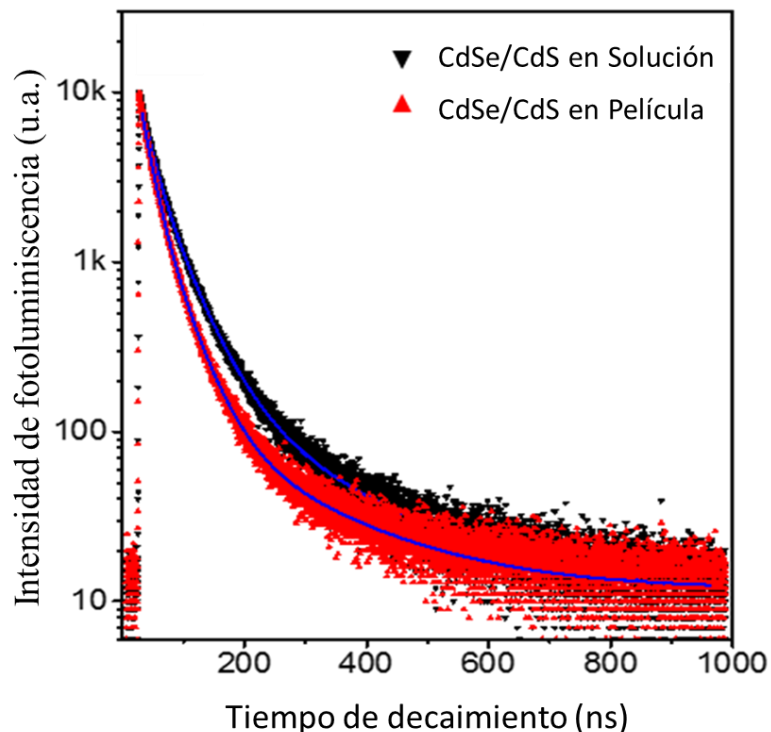


Figura 3.5 Decaimiento de la fotoluminiscencia de CdSe/CdS-QDs en solución y en película depositada.

Basándose en los resultados de absorbancia, emisión y tiempo de vida de la luminiscencia, estos puntos cuánticos presentan las propiedades ópticas deseadas para su aplicación como película de conversión descendente para celdas solares basadas en silicio.



### *3.3.2 Caracterización de celdas solares*

En esta parte del Proyecto, se fabricaron celdas solares de silicio como sistema modelo, las cuales sirven como prototipo para investigar los efectos de puntos cuánticos como materiales fotoluminiscentes. Para esto, se fabricó un conjunto de tres celdas solares para estudiar el desempeño con y sin puntos cuánticos, lo cual provee información cuantitativa de la reproducibilidad de los resultados y la exactitud de las mediciones. Las curvas de corriente – voltaje de las tres muestras antes y después del depósito de puntos cuánticos se muestra en la figura 3.6. El promedio de los parámetros del desempeño del conjunto de celdas solares se reporta en la tabla 3.1. Como se observa en las curvas de corriente – voltaje, el procedimiento utilizado en la fabricación de celdas solares resulta bastante reproducible, entregando valores muy similares en los parámetros de caracterización de las tres muestras. La aplicación de puntos cuánticos en celdas solares funcionales de silicio produjo incrementos principalmente en la densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc}$ . El incremento se observó en todos los dispositivos después del depósito, donde los valores del promedio del conjunto aumentaron de un valor de  $(32.5 \pm 0.6)$  a un valor de  $(37.0 \pm 0.6)$  mA/cm<sup>2</sup>, lo que produjo un incremento en la eficiencia del conjunto de celdas solares, yendo de un promedio de  $(12.0 \pm 0.2)\%$  a un  $(13.5 \pm 0.2)\%$  significando un aumento general de 12.7% en el conjunto de celdas solares.

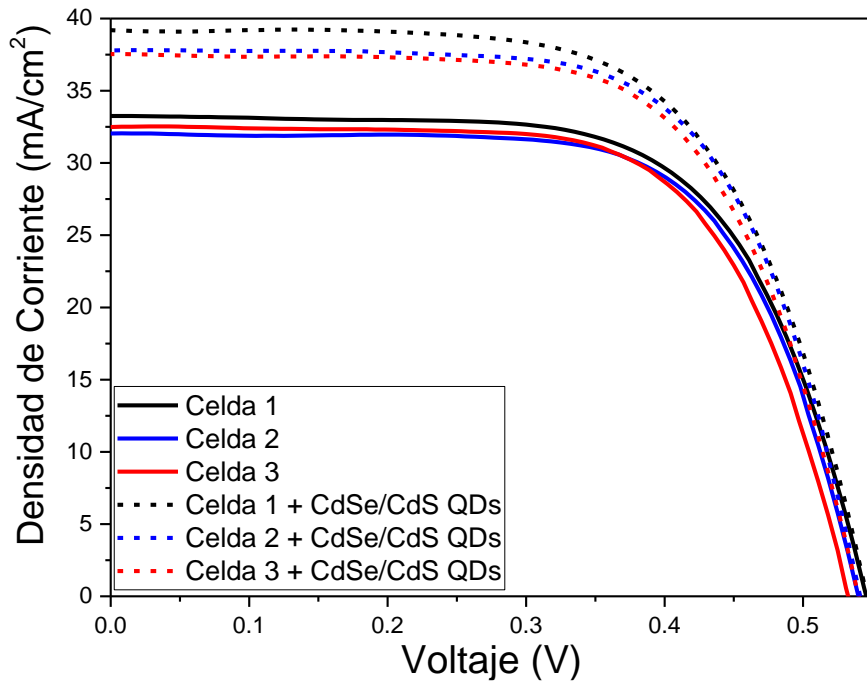


Figura 3.6 Caracterización Corriente – Voltaje de celdas solares de silicio con y sin la influencia de una película de CdSe/CdS-QDs.

Se midió la eficiencia cuántica externa con la finalidad de estudiar la respuesta espectral de los dispositivos fabricados con y sin la influencia de la película de puntos cuánticos de CdSe/CdS. Como se muestra en la figura 3.7, la respuesta de EQE aumentó en un segmento que va desde la región ultravioleta hasta la parte visible del espectro electromagnético, con un máximo incremento (mayor a 10%) en la región de 350 nm a 630 nm. El incremento en esta región se considera que fue el responsable del incremento en la densidad de corriente registrada mediante las mediciones de corriente -voltaje.

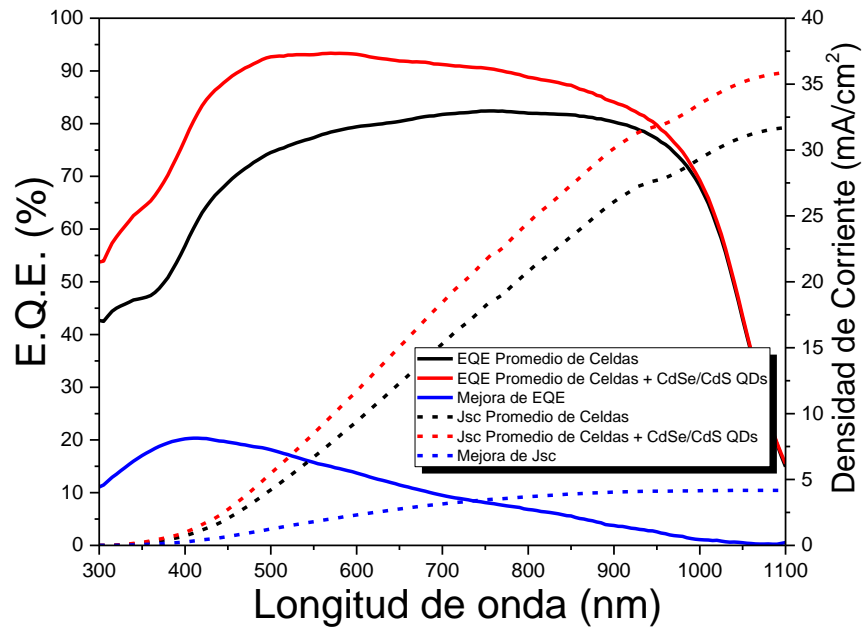


Figura 3.7 Eficiencia cuántica externa (línea sólida) y el cálculo de la densidad de corriente de corto circuito (línea punteada) para las celdas solares con y sin la presencia de una película de CdSe/CdS-QDs.

Por otro lado, el incremento espectral observado en la región 630 – 1000 nm se puede atribuir al cambio en la reflectividad del dispositivo debido a la presencia de la película de puntos cuánticos.

Además, las mediciones de EQE pueden ser empleadas para obtener una corroboración independiente del valor de  $J_{sc}$  y ser comparada con el obtenido mediante mediciones con simulador solar, de este modo, la densidad de corriente de corto circuito utilizando EQE se obtiene a partir de la relación:

$$J_{sc} = q \int b_s(E)EQE(E)dE \quad (3.3)$$

Donde  $q$  es la carga del electrón y  $b_s(E)$  es el espectro solar de la densidad de flujo de fotones. Dado que el espectro EQE se emplea para proveer una verificación independiente de los valores medidos de la densidad de corriente de corto circuito (ecuación 3.3), este se interpreta como un indicador de la consistencia de los valores obtenidos.

Para verificar que el incremento en la densidad de fotocorriente generada proviene del corrimiento descendente generado por los puntos cuánticos, se realizaron mediciones de reflectividad de la superficie de la celda solar antes y después del depósito de la película luminiscente (figura 3.8). La presencia de los puntos cuánticos presenta un efecto beneficioso logrando una disminución de la reflectividad uniforme en prácticamente todo el rango medido (300-1050 nm).

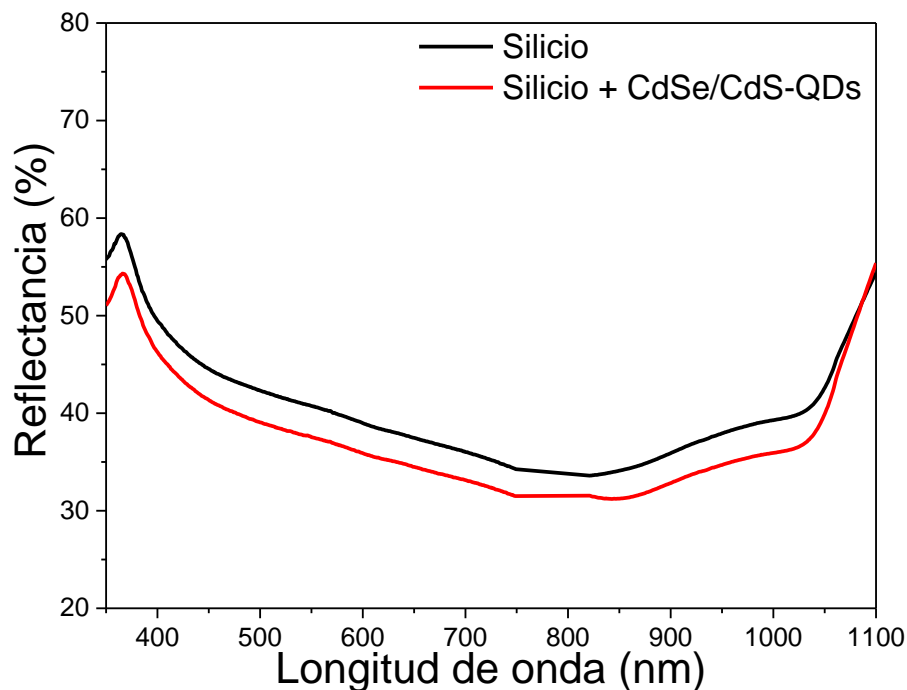


Figura 3.8 Reflectancia de la superficie de las celdas solares de silicio antes y después del depósito de la película de puntos cuánticos. El efecto antirreflejante se presenta en todo el rango de interés.

El incremento de EQE en la región de 350 – 630 nm se puede atribuir a la combinación de efectos de disminución en la reflectividad y al efecto de corrimiento descendente de los puntos cuánticos utilizados. Esto se asume debido a que el incremento de EQE no sigue la tendencia de la reflectancia (la cual es prácticamente constante), sino que es más pronunciado en la región de absorción de los puntos cuánticos de CdSe/CdS. Esto se puede explicar partiendo de que la espectroscopia de reflectividad considera únicamente fotones que son absorbidos o reflejados (asumiendo que no se tiene

transmisión) pero no toma en cuenta la probabilidad de que los fotones absorbidos puedan contribuir a la generación de pares electrón – hueco en celdas solares. Por lo tanto, dado que los puntos cuánticos utilizados muestran propiedades de conversión descendente, se puede asumir que los fotones de alta energía son absorbidos y reemitidos en longitudes de onda más favorables para la producción de fotocorriente, provocando así un incremento en los valores correspondientes de EQE.

Como se muestra en la figura 3.8 y en la tabla 3.1, los valores de la densidad de corriente de corto circuito calculados utilizando el espectro EQE aumentaron de 32 mA/cm<sup>2</sup> (con simulador solar: 32.5±0.6 mA/cm<sup>2</sup>) para el conjunto de celdas solares sin puntos cuánticos a un valor de 36 mA/cm<sup>2</sup> para el conjunto con puntos cuánticos (con simulador solar: 37±0.6 mA/cm<sup>2</sup>). Estos resultados muestran una buena concordancia en los valores obtenidos mediante dos métodos distintos.

Tabla 3.1. Parámetros del desempeño de celdas solares de silicio antes y después del depósito de CdSe/CdS-QDs. Los valores presentados son los promedios de un conjunto de tres celdas solares fabricadas con el método previamente descrito.

<b>Desempeño Fotovoltaico</b>	<b>Voc (mV)</b>	<b>Jsc I-V (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Jsc EQE (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
<b>Conjunto de celdas sin QDs</b>	543.4±6.8	32.5±0.6	32	68.0±0.9	12.0 ± 0.2
<b>Conjunto de celdas con QDs</b>	545.9±3.4	37.0±0.6	36	67.0±1.0	13.5 ± 0.2

Para realizar una validación estadística de los datos obtenidos, se midieron 12 celdas solares de silicio fabricadas con el mismo método, cuyos valores de Jsc y eficiencia se reportan mediante un histograma en la figura 3.9, junto con las muestras medidas con puntos cuánticos. De este modo, se obtuvieron los siguientes valores promedios y desviaciones estándar: J<sub>sc</sub>= (33.5±0.8) mA/cm<sup>2</sup> y PCE= (11.9±0.3) %. Estos resultados demuestran que no existe un traslape en el intervalo de confianza de ambas distribuciones de muestras, confirmando así la validez de la hipótesis y efectividad de los puntos cuánticos

para mejorar el desempeño de los parámetros funcionales en las celdas solares de silicio. Por otro lado, el método de fabricación de celdas solares de silicio utilizado, exhibe un grado de reproducibilidad mucho mayor a otros tipos de celdas solares como lo son las basadas en perovskita, en los que las desviaciones estándar de las eficiencias son mucho mayores a las reportadas en la presente investigación, como lo demuestra la referencia [99].

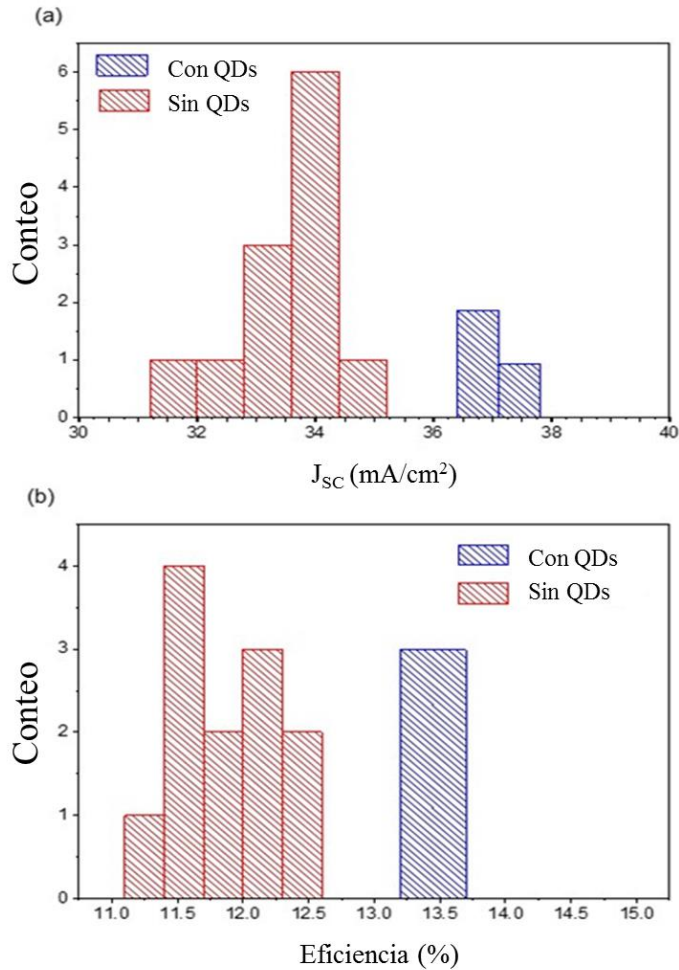


Figura 3.9 Histograma de la distribución de (a) densidad de corriente de corto circuito y (b) eficiencia de fotoconversión de las muestras caracterizadas.

### 3.4 Conclusiones y Perspectivas

En este capítulo, se presentó un sistema prototipo en el que el desempeño fotovoltaico de un conjunto de celdas solares de silicio se incrementó mediante el empleo de una película de puntos cuánticos de CdSe/CdS. Las observaciones indican que la incorporación de estos puntos cuánticos como material luminiscente con propiedades de corrimiento descendente en la parte frontal de dispositivos fotovoltaicos de silicio, mejora la producción de fotocorriente, lo cual se refleja en un incremento tanto en la densidad de corriente de corto circuito, como en el espectro EQE. A pesar de que el factor de forma disminuyó ligeramente, el desempeño general del conjunto de celdas solares se vio mejorado con la incorporación de la película de puntos cuánticos, provocando un incremento en la eficiencia de los dispositivos, yendo de 12.0 % a 13.5 % (representando un incremento relativo de 12.7%). La estrategia descrita en esta sección resulta prometedora en la búsqueda del mejoramiento de eficiencia de celdas solares de silicio existentes, lo que podría ayudar al incremento del mercado de tecnologías solares. Se puede anticipar que este método tendría ajustes en caso de contar con un recubrimiento antirreflejantes, de modo que la incorporación de ambas técnicas resulte en un beneficio para los dispositivos fotovoltaicos.

## **Capítulo 4**

### **Conclusiones y Perspectivas Futuras**

En la presente tesis, se estudiaron las propiedades ópticas y la influencia de nanopartículas semiconductoras (llamadas puntos cuánticos) con propiedades fotoluminiscentes de conversión descendente como materiales mejoradores de absorción de fotones en celdas solares basadas en silicio. Las técnicas utilizadas en este proyecto incluyeron métodos de síntesis solubles en agua y la utilización de materiales bien caracterizados para la obtención de puntos cuánticos, los cuales son considerados como una propuesta prometedora para mejorar desempeños fotovoltaicos.

Se encontró que las nanoestructuras semiconductoras mencionadas presentan la habilidad de absorber fotones de relativamente alta energía (principalmente en el rango ultravioleta del espectro electromagnético) y una subsecuente emisión de fotones de menor energía. Este proceso es considerado como un paso beneficioso ya que los puntos cuánticos previenen la interacción de fotones de alta energía con la superficie de dispositivos fotovoltaicos, donde se genera una gran pérdida de energía mediante el proceso de termalización y que a su vez genera un incremento en las velocidades de recombinación. Además, debido a la propiedad de conversión descendente, en principio los puntos cuánticos proveen fotones cuya energía se encuentra en un rango más conveniente para absorción por la celda solar, lo cual genera un incremento en la generación de fotocorriente.

En este trabajo se utilizaron silicio y precursores basados en cadmio, materiales fundamentales en las síntesis de puntos cuánticos. En el caso de los puntos cuánticos de silicio, se utilizó un método de síntesis soluble en agua. En este, se variaron diferentes parámetros con el fin de obtener diferentes tamaños y espectros de luminiscencia. Las celdas solares de silicio fueron fabricadas utilizando un método de dopado por centrifugación. Los resultados experimentales demostraron que la incorporación de los puntos cuánticos de



silicio, como material luminiscente con propiedades de corrimiento descendente, en la parte frontal de los dispositivos fotovoltaicos, mejora la generación de fotocorriente, lo cual puede verse en el incremento tanto en la densidad de corto circuito yendo de 33.42 a 38.28 mA/cm<sup>2</sup> como en el voltaje de circuito abierto, el cual fue de 532.57 a 536.20 mV. De este modo, se obtuvo que la eficiencia promedio del conjunto de celdas solares, después del depósito de los puntos cuánticos, incrementó de un 11.9% a un 13.37 % en el mejor conjunto. Este resultado representa un incremento de 12.4% en el desempeño fotovoltaico.

También se presenta un Sistema prototipo en el que el desempeño de dispositivos fotovoltaicos basados en silicio se vio mejorado mediante la incorporación de películas de puntos cuánticos de CdSe/CdS fotoluminiscentes con propiedades de corrimiento descendente. Las observaciones mostraron que dicha incorporación aumentó la generación de fotocorriente, resultando en un incremento de la densidad de corriente de corto circuito. Lo que provocó incrementos en el desempeño fotovoltaico de 12.0 % a 13.5 % (incremento relativo de 12.7%).

Las estrategias presentadas resultan ser una alternativa prometedora para el incremento de eficiencia en dispositivos solares basados en silicio, lo cual podría resultar en un incremento del mercado de tecnologías solares.

Otras estrategias que se pueden implementar en la dirección del incremento del desempeño fotovoltaico involucran la utilización de materiales orgánicos como los son la clorofila, la cual presenta la habilidad de absorber fotones en un amplio rango del espectro electromagnético y la emisión en una banda característica centrada alrededor de 670 nm, la cual resulta favorable para absorción de las celdas solares de silicio. Además, se propone la nanotexturización en forma de pilares en substratos de silicio con la finalidad de crear uniones n – p radiales, las cuales, sumadas a las propuestas de

materiales luminiscentes, podrían generar mayores incrementos en la eficiencia de conversión de energía de nuevas tecnologías fotovoltaicas.

## **Apéndice A**

### **Desempeño de Dispositivos Fotovoltaicos con Materiales de Banda Prohibida Grande**

La mayor parte del contenido de este apéndice fue publicado en: 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), "Performance of inorganic photovoltaic structures employing heterojunctions with large band gap materials" [100]. Con autores: Rosendo Lopez-Delgado, M. E. Álvarez-Ramos and Arturo Ayón.

#### **Resumen**

En ese apéndice, se presenta la fabricación de celdas solares de silicio recubiertas con una película delgada de óxido de zinc dopada con aluminio (ZnO:Al). Los dispositivos fotovoltaicos fueron fabricados mediante el método de dopado por centrifugado. Películas delgadas de ZnO:Al fueron depositadas en la parte frontal de las celdas solares mediante el método de deposición de capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés correspondientes a "Atomic Layer Deposition") a diferentes temperaturas y con diferentes relaciones de ZnO y Al. El resultado de depositar una capa de un material cuya banda prohibida es mayor a la del silicio resultó en un incremento en el voltaje de circuito abierto y en la densidad de corriente de corto circuito, lo que provocó un incremento en la eficiencia yendo de 7.3% a 8.5%, lo que representa un incremento relativo de 16% después del depósito de la película de ZnO:Al. Se cree que ese resultado es debido a la reducción de defectos superficiales después de la deposición de la capa de ZnO:Al y al incremento de portadores de carga que puede introducir el material de banda prohibida mayor. Sin embargo, investigaciones subsecuentes están en proceso para entender de mejor manera este efecto.

## A.1 Introducción

En años recientes, la tecnología de celdas solares basadas en silicio ha ocupado la mayor porción del mercado fotovoltaico. Sin embargo, como ya se ha mencionado, el silicio presenta algunas limitantes en el rango de absorción debido a su banda prohibida relativamente pequeña. Por otro lado, el óxido de zinc ha atraído mucha atención como candidato para estructuras fotovoltaicas debido a que presenta buenas propiedades de transparencia y banda prohibida grande [101-105]. Deposición de capas atómicas (ALD) de óxido de zinc dopado con aluminio como material activo en celdas solares de silicio podrían ser una buena opción para mejorar el desempeño de estos dispositivos [106-108].

Películas delgadas de ZnO:Al presentan buenas propiedades de absorción de fotones de alta energía (región ultravioleta del espectro solar) que normalmente son considerados como parte de las pérdidas intrínsecas en dispositivos de silicio, además de una buena transparencia en la región visible debido a su banda prohibida amplia (3.3 eV). Este efecto de transparencia permite que fotones de baja energía (en la región visible) sean absorbidos por el sustrato de silicio (banda prohibida de 1.12 eV). Al mismo tiempo, en esta capa de ZnO:Al se tiene la absorción de fotones de alta energía antes de alcanzar el sustrato de silicio. Este proceso resulta ser atractivo debido a que el rango de absorción puede ser extendido debido a las dos bandas prohibidas diferentes, lo que puede resultar en un incremento en la eficiencia de celdas solares basadas en silicio.

## A.2 Desarrollo Experimental

Los dispositivos estudiados en este apéndice fueron fabricados a partir de obleas de silicio tipo - p, con orientación <111> y resistividad entre 10 y 20  $\Omega$ -cm y grosor de 600  $\mu$ m, mediante la técnica de dopado por centrifugación (SOD). Para esto, las obleas fueron cortadas en piezas de aproximadamente

30 mm x 30 mm y sometidas a un riguroso proceso de limpieza utilizando una versión extendida del proceso de limpieza estándar RCA. La primer parte de este consiste en la inmersión de las muestras en una solución de hidróxido de amonio 30% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), peróxido de hidrogeno 35% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y agua desionizada en una relación 1:1:5 a  $80^\circ\text{C}$  por 10 minutos con la finalidad de remover cualquier residuo orgánico que se tuviera en la superficie. El segundo paso consiste en la eliminación de la capa de óxido de silicio "nativa" presente en las muestras de silicio mediante una inmersión de 60 segundos en una solución de ácido fluorhídrico 49% ( $\text{HF}$ ) y agua desionizada en una relación 1:50 a temperatura ambiente. Después de esto, las muestras fueron sumergidas en una solución de ácido clorhídrico 37% ( $\text{HCl}$ ), peróxido de hidrogeno 35% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y agua desionizada en una relación 1:1:5 a  $80^\circ\text{C}$  durante 10 minutos con la finalidad de remover iones metálicos de la superficie. Finalmente, las muestras fueron sumergidas de nuevo en la solución ya descrita de ácido fluorhídrico durante 60 segundos para remover la capa de dióxido de silicio formada durante el tercer paso del proceso. Después de cada uno de estos pasos, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y secadas con nitrógeno.

Posteriormente se realizó el dopaje para crear la unión n - p. Para esto, se preparó la solución dopante basada en fósforo mediante un método sol gel realizando una mezcla óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), tetraetil ortosilicato (TEOS), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) y agua desionizada. La solución dopante fue depositada en una pieza de silicio "soporte", mientras que la muestra se colocó a una distancia cercana utilizando espaciadores de silicio. Las muestras se pusieron a  $120^\circ\text{C}$  por 10 minutos para remover los solventes orgánicos y subsecuentemente se realizó un tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  por 10 minutos para generar la difusión del dopante y crear la unión p - n. Después de realizar el dopaje, las muestras se sumergieron una vez más en la solución de ácido fluorhídrico para remover el óxido generado durante el tratamiento térmico.

Para crear los contactos eléctricos del dispositivo, se utilizó el método de evaporación térmica de metales con el cual se depositaron 200 nm de aluminio en ambos lados de la muestra. En la parte frontal se utilizó una máscara para crear un patrón de electrodos, mientras que en la parte posterior se realizó un depósito completo de aluminio. Subsecuentemente, se realizó un tratamiento térmico a 585°C por 10 minutos para promover el contacto óhmico entre el aluminio y el silicio y al mismo tiempo crear el campo de superficie posterior. Una vez que se finalizó la fabricación y caracterización del dispositivo, se depositaron películas de ZnO:Al mediante el proceso de deposición de capas atómicas (ALD) utilizando un sistema Cambridge Nanotech Savannah 200 con dietilzinc (DEZn) y trimetilaluminio (TMA) como precursores de zinc y aluminio, respectivamente.

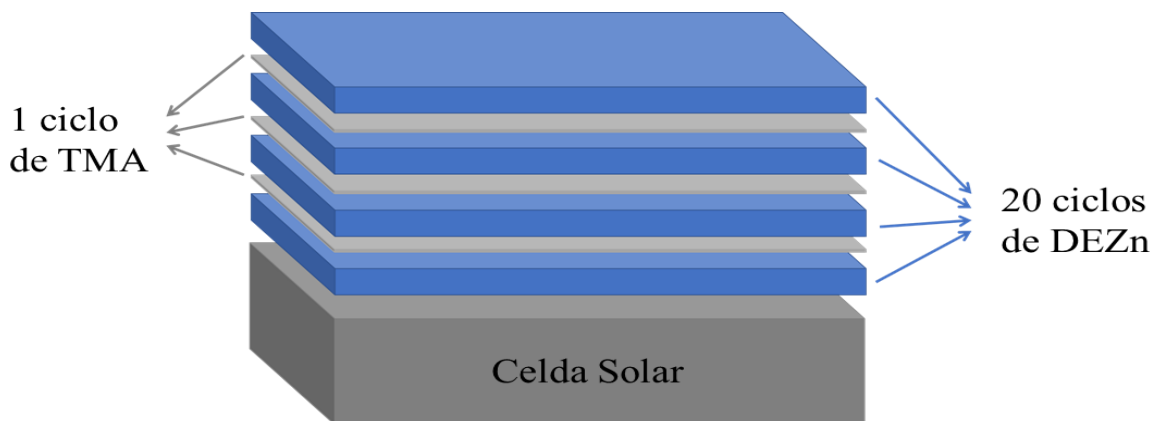


Figura A.1. Esquema del método de depósito de ZnO:Al. El depósito consiste en 20 ciclos de ZnO seguido por 1 ciclo de Al, repitiendo el proceso 20 veces.

Antes de realizar el depósito, se utilizó cinta adhesiva de cuarto limpio para proteger los contactos metálicos, de modo que la película de ZnO:Al no afecte eléctricamente el funcionamiento del dispositivo.

El depósito de estas películas se llevó a cabo en un rango de temperaturas entre los 200°C y 275°C, siguiendo un proceso de pulsos de ALD de la siguiente manera:

- i) 1-pulso de H<sub>2</sub>O (0.015s),
- ii) N<sub>2</sub> purgado (5s),
- iii) 1-pulso de DEZn (0.015s),

- iv) N<sub>2</sub> purgado (5s),
- v) Repetición de los cuatro pasos previos "n" veces,
- vi) 1-pulso de TMA (0.015s).
- vii) N<sub>2</sub> purgado (5s).

Este proceso de 7 pasos fue repetido 20 veces. Los mejores resultados de relación entre ZnO y Al se obtuvieron utilizando un pulso de TMA cada 20 pulsos de DEZn (ZnO:Al en una razón 20:1 como se muestra en la figura A.1.). Después de finalizar el depósito, la muestra se mantuvo dentro del reactor por 15 minutos adicionales para posteriormente disminuir su temperatura a temperatura ambiente y remover la cinta adhesiva de cuarto limpio.

Las muestras fueron caracterizadas utilizando un simulador solar para estudiar su desempeño antes y después del depósito de la película de ZnO:Al.

### A.3 Resultados y Discusión

El depósito de la película de ZnO:Al se realizó a temperaturas de 200°C, 225°C, 250°C y 275°C. También se estudió una muestra sin el recubrimiento para utilizarse como referencia. Se realizaron estudios de reflectancia de las muestras utilizando un espectrómetro Varian Cary 6000i UV-VIS equipado con una esfera integradora, dicho estudio se realizó en las muestras con y sin la película de ZnO:Al en el rango de 300 a 1100 nm. Posteriormente, utilizando una aproximación de no transmisión, se calculó la absorbancia de los dispositivos. La figura A.2 muestra el efecto del depósito de la capa delgada depositada en la parte frontal de celdas solares a diferentes temperaturas. Los espectros obtenidos muestran que la película de ZnO:Al mejora la absorción de fotones en la región UV, lo cual se considera es debido al valor de la banda prohibida de este material, y al mismo tiempo, permitiendo a los fotones de baja energía alcanzar el substrato de silicio.

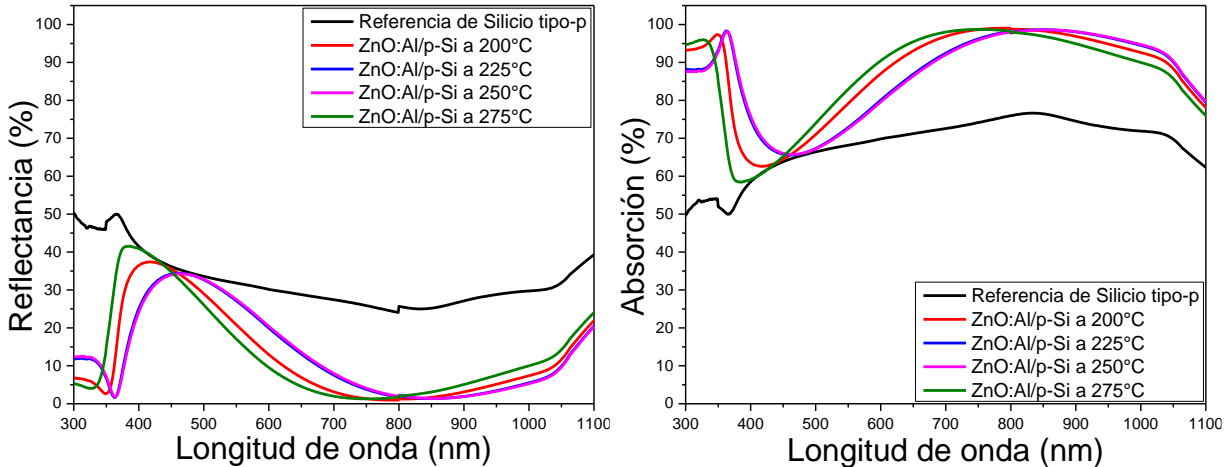


Figura A.2. Reflectancia y Absorción (1-R) de las celdas solares de silicio con películas de ZnO:Al depositado a diferentes temperaturas.

El desempeño de los dispositivos fabricados fue caracterizado utilizando un simulador solar Oriel Sol2A con una iluminación de AM1.5G en condiciones de medición estándar.

En la figura A.3 se muestra la caracterización de corriente – voltaje de las celdas solares con y sin la película de ZnO:Al. Los parámetros del desempeño fotovoltaico se muestran en la tabla A.1. La mayor eficiencia medida fue de 8.5% para el tipo de muestras con ZnO:Al (20:1) depositado a una temperatura de 200°C. Los beneficios adjudicados a la capa de ZnO:Al se ven reflejados principalmente en el aumento de la densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc}$ . El máximo  $J_{sc}$  obtenido fue de 38.38 mA/cm<sup>2</sup> para la muestra con ZnO:Al, mientras que, para la muestra sin recubrimiento, el valor fue de 30.86 mA/cm<sup>2</sup>. Los valores obtenidos del voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y factor de forma (FF) para la muestra con la película de ZnO:Al fueron de 537.5 mV y 41.22% respectivamente, mientras que, para la muestra sin recubrimiento, sus valores fueron de 524.9 mV y 45.07% respectivamente.



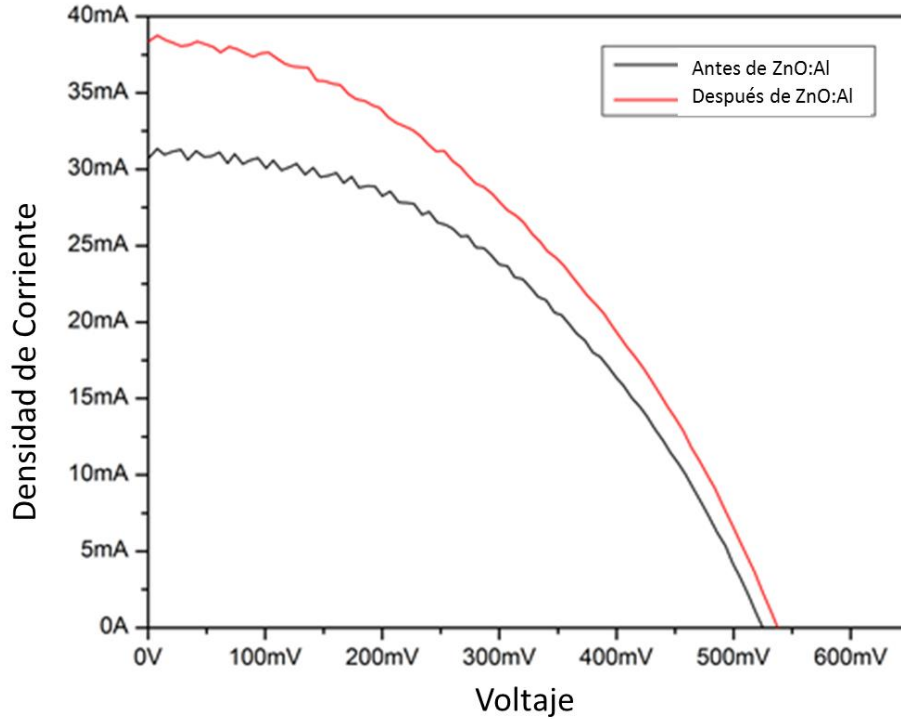


Figura A.3. Caracterización Corriente – Voltaje de las celdas solares antes y después del depósito de ZnO:Al.

Tabla A.1. Parámetros del desempeño de los dispositivos fotovoltaicos con y sin la película de ZnO:Al.

<b>Desempeño Fotovoltaico</b>	<b>Voc (mV)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
<b>Celda solar sin ZnO:Al</b>	<b>524.9</b>	<b>30.87</b>	<b>45.07</b>	<b>7.3</b>
<b>Celda solar con ZnO:Al</b>	<b>537.5</b>	<b>38.38</b>	<b>41.22</b>	<b>8.5</b>

#### A.4 Conclusiones

En este apéndice se describió el depósito de una película de un material con banda prohibida mayor a la del silicio para estudiar su influencia en el desempeño fotovoltaico. El método de deposición consistió en una serie de monocapas atómicas de óxido de zinc y aluminio en la parte frontal de celdas solares de silicio. Las propiedades óptimas del depósito se encontraron en una relación 20 a 1 entre DEZn y TMA a una temperatura de depósito de 200°C. Las celdas solares optimizadas mostraron una eficiencia de 8.5% lo que corresponde a una eficiencia 16% mayor a su contraparte antes del depósito

de la película de ZnO:Al. Sin embargo, se requieren investigaciones más profundas para tener una explicación completa de este proceso.

## **Apéndice B**

### **Aumento en la Eficiencia de Celdas Solares Utilizando Películas Dopadas con Tierras Raras**

#### Resumen

En este apéndice se reporta la síntesis y caracterización de películas de SiO<sub>2</sub>:3-(trimethoxysilyl) propil metacrilato (TMSPM) dopadas con iones de Eu<sup>3+</sup> que exhiben propiedades luminiscentes de corrimiento descendente. Se observó que las películas dopadas presentan absorción de fotones ultravioleta y emisión de fotones en la región visible del espectro electromagnético, donde los dispositivos fotovoltaicos de silicio tienen una mejor respuesta. La incorporación de estas películas como material de corrimiento descendente de fotones en celdas solares genera mejoras en el desempeño de estos dispositivos, especialmente en la generación de fotocorriente, donde se observó un incremento en la densidad de corriente de corto circuito, lo que provocó a su vez un aumento en la eficiencia, yendo de 15.17% a 15.42%. Esto representa un aumento relativo de 1.6% en la eficiencia respecto a los dispositivos que no cuentan con la presencia de la película luminiscente.

#### B.1 Introducción

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, a pesar de que las tecnologías fotovoltaicas basadas en silicio ocupan la mayor parte del mercado, estas presentan deficiencias en la absorción de fotones debido a la limitante que introduce el valor de la banda prohibida del silicio. Por un lado, se tiene una pérdida de fotones cuya energía está por debajo del valor de la banda prohibida del silicio; mientras que, por otro lado, los fotones cuya energía resulta ser mucho mayor a la banda prohibida tienen que perder una cantidad de energía sin producir pares electrón-hueco mediante el proceso de termalización. La propuesta descrita en este apéndice para el incremento en

el desempeño fotovoltaico es la utilización de materiales fotoluminiscentes con propiedades de corrimiento descendente. Dichos materiales tienen la habilidad de absorber fotones de alta energía (típicamente en la región ultravioleta) y emitir fotones en el rango visible, que se encuentran en un rango de mejor absorción del silicio.

## B.2 Películas de SiO<sub>2</sub>:TMSPM Dopadas.

Se preparo una matriz de SiO<sub>2</sub>:TMSPM mezclando 62.3 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS), 69.9 mL de etanol y 34.9 mL de TMSPM bajo agitación. En un segundo recipiente, se mezclaron 21.6 mL de H<sub>2</sub>O y 0.1 mL de ácido clorhídrico (HCl). Después de esto, la solución de H<sub>2</sub>O:HCl se agregó por goteo a la solución de SiO<sub>2</sub>:TMSPM bajo constante agitación. Esta mezcla se mantuvo en agitación por 30 minutos y después fue refrigerada por 24 horas. Por otro lado, se preparó la solución que contiene los iones de europio mediante la disolución de 0.0476 g de nitrato de europio pentahidratado y 0.04 g de trietilamina en 10 mL de etanol. Esta solución se limpió por centrifugado a 4500 rpm durante 10 minutos. El solvente restante fue removido y se agregaron 10 mL de etanol. Finalmente, se agregó 1mL de dimetilsulfoxido (DMSO) a la solución con los iones de europio. Se prepararon tres concentraciones con la finalidad de estudiar su influencia en el desempeño de celdas solares. Para esto, se agregaron 1.1 mL, 3.3 mL, y 5.6 mL de la solución con iones Eu<sup>3+</sup> a 10 mL de la solución matriz (SiO<sub>2</sub>:TMSPM). La solución matriz dopada con los iones Eu<sup>3+</sup> fue depositada en la parte frontal de celdas solares de silicio comerciales mediante recubrimiento por centrifugado a una velocidad de 3000 rpm.

## B.3 Caracterización de Celdas Solares.

El desempeño de los dispositivos fue caracterizado utilizando un simulador solar Oriel Sol2A bajo condiciones de iluminación estándar (AM1.5G con

potencia de  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ). Para esto, el dispositivo fotovoltaico fue irradiado con un haz de fotones cuyo espectro resulta ser una aproximación al espectro solar. Los valores de corriente y voltaje fueron colectados desde el punto de corriente de corto circuito hasta el punto de voltaje de circuito abierto, para después realizar el análisis de datos y obtener de esta manera la densidad de potencia máxima y así calcular la eficiencia de la celda solar. Por otro lado, se midió la eficiencia cuántica externa del dispositivo utilizando el sistema "Newport External Quantum Efficiency Measurement System (QEPVSI-B)". Para esto, se utiliza un monocromador el cual realiza un barrido de longitudes de onda yendo desde los 300 nm hasta los 1100 nm, durante este barrido, la celda solar se encuentra conectada a un sensor de corriente, con lo cual se logra extraer la eficiencia cuántica externa como función de la longitud de onda. Ambos procesos de caracterización fueron realizados en los dispositivos fotovoltaicos antes y después del depósito de películas de  $\text{SiO}_2\text{:TMSPM}$  dopadas con  $\text{Eu}^{3+}$ . En la figura B.1 se muestra el proceso de caracterización y depósito de celdas solares.

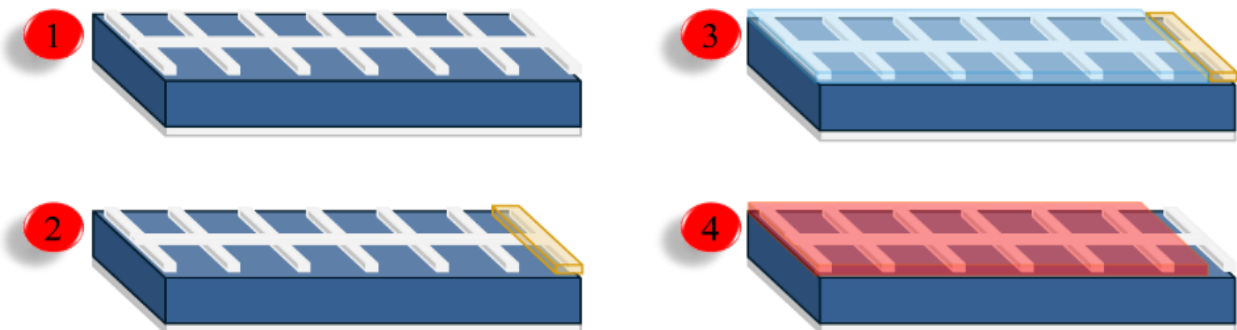


Figura B.1. 1) Caracterización I-V y EQE, 2) Protección de los contactos metálicos, 3) Deposito de la película luminiscente y 4) Eliminación de la protección de contactos para una subsecuente caracterización I-V y EQE.

#### B.4 Resultados y Discusión.

Se realizó la caracterización óptica de las películas de  $\text{SiO}_2\text{:TMSPM}$  dopadas con iones de  $\text{Eu}^{3+}$ . Dichas películas mostraron absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético y a su vez emisión de fotones con longitudes de onda principalmente en la región "roja" del espectro. El espectro

de emisión de las películas dopadas así como las tres transiciones características asociadas se muestran en la figura B.2 [109].

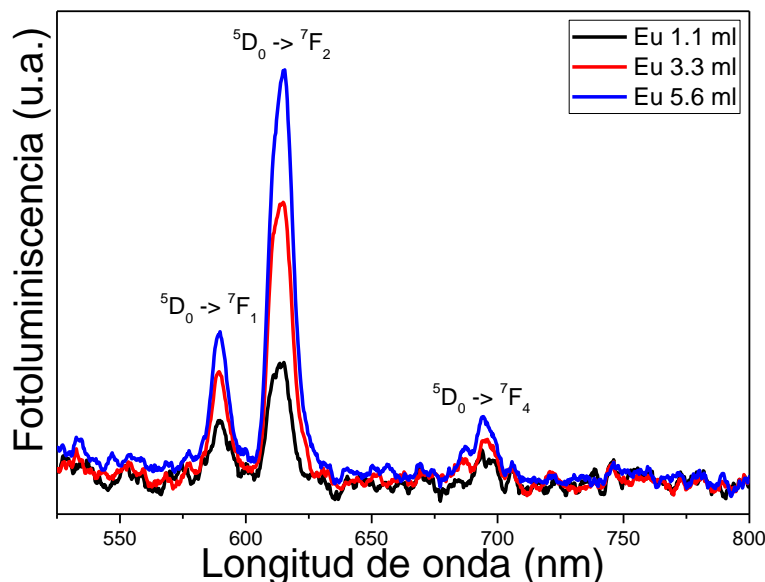


Figura B.2. Espectro fotoluminiscente de las películas de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopadas con iones de Eu<sup>3+</sup> bajo excitación de 395 nm.

La caracterización del desempeño de corriente – voltaje de las celdas solares antes y después del depósito de las películas dopadas se muestran en las figuras B.3 a B.5 para muestras con los depósitos de diferentes concentraciones (1.1 a 5.6 mL de Eu<sup>3+</sup>). Para propósitos de caracterización, se utilizaron tres conjuntos de tres celdas solares de silicio las cuales fueron caracterizadas con y sin la influencia de las películas luminiscentes. En las figuras B.6 a B.8 se muestra la respuesta espectral de las celdas solares con y sin la influencia de las películas de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopadas con iones de Eu<sup>3+</sup> (para las muestras con diferentes concentraciones). Las mediciones de la eficiencia cuántica externa mostraron que las películas dopadas mejoran la generación de fotocorriente especialmente en longitudes de onda mejores a 550 nm. Se cree que estos aumentos son los responsables del incremento en la densidad de corriente medida durante el análisis de corriente – voltaje.

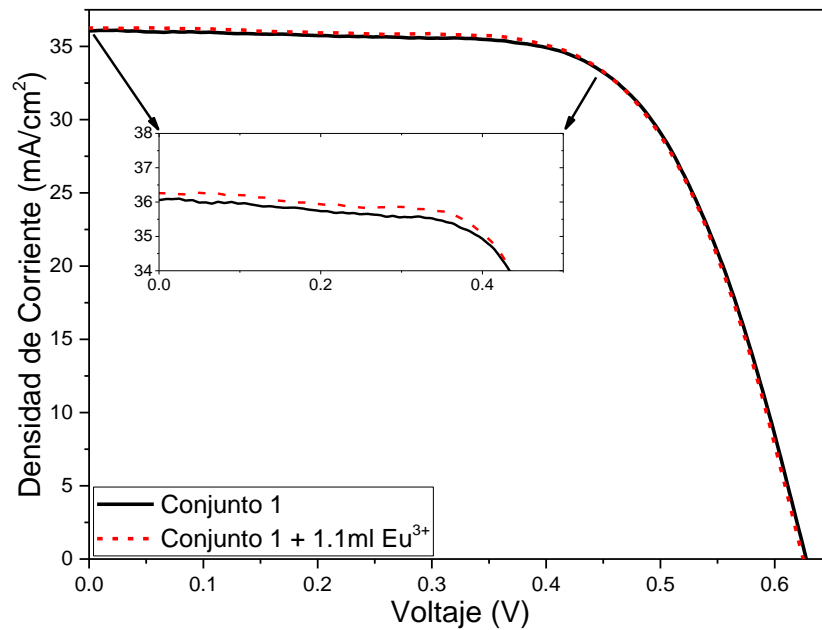


Figura B.3. Caracterización Corriente – Voltaje de las celdas solares antes y después de la aplicación de la película de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopada con 1.1 mL de Eu<sup>3+</sup>.

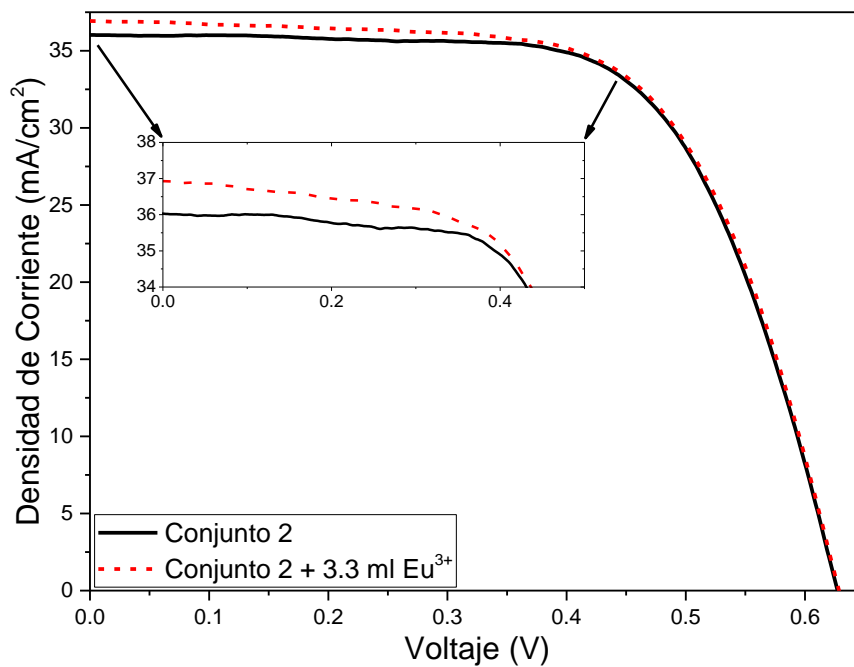


Figura B.4. Caracterización Corriente – Voltaje de las celdas solares antes y después de la aplicación de la película de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopada con 3.3 mL de Eu<sup>3+</sup>.

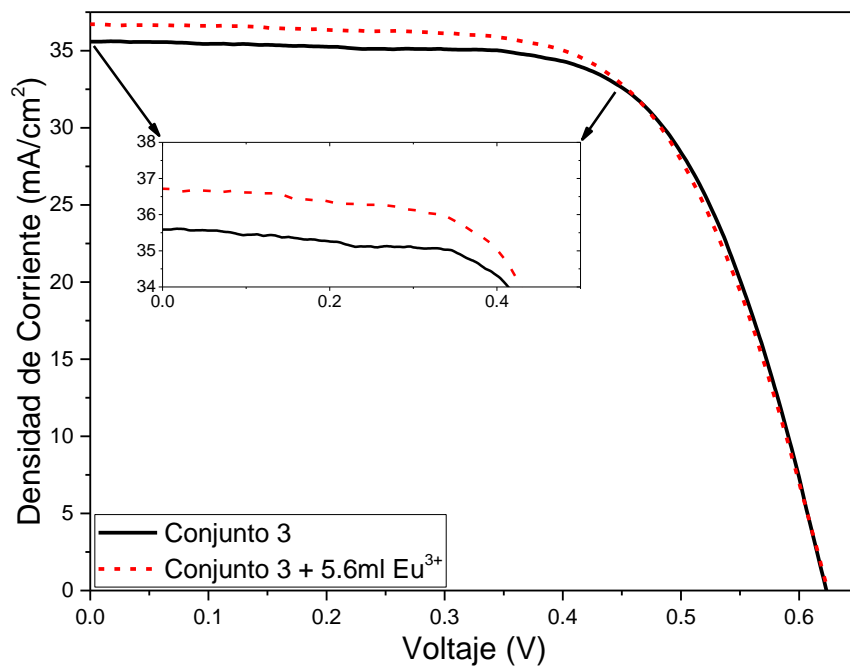


Figura B.5. Caracterización Corriente – Voltaje de las celdas solares antes y después de la aplicación de la película de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopada con 5.6 mL de Eu<sup>3+</sup>.

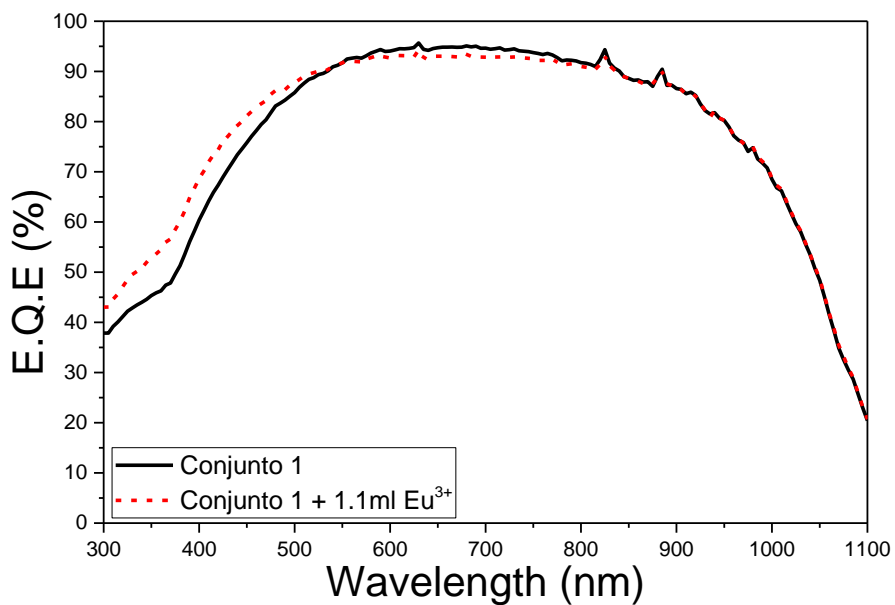


Figura B.6. Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes y después de la aplicación de la película de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopada con 1.1 mL de Eu<sup>3+</sup>.



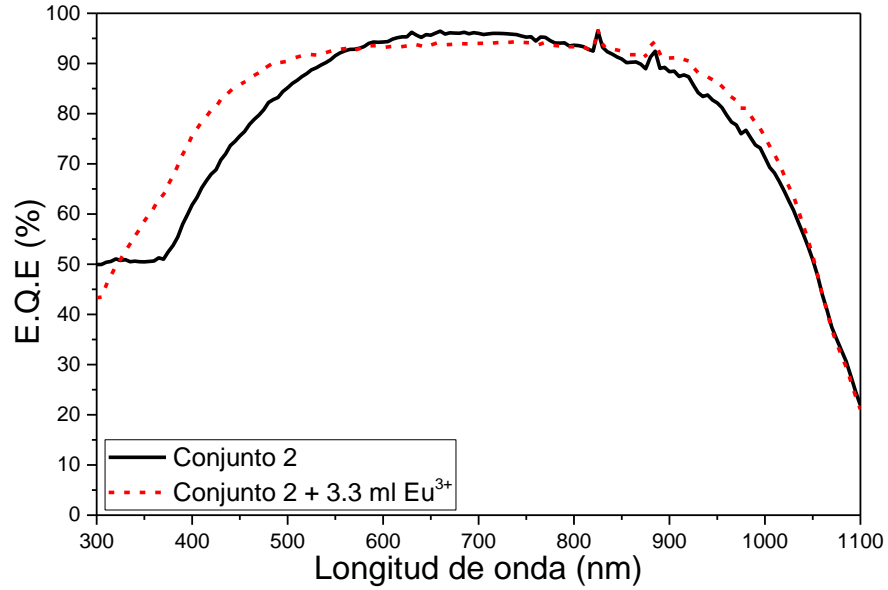


Figura B.7. Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes y después de la aplicación de la película de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopada con 3.3 mL de Eu<sup>3+</sup>.

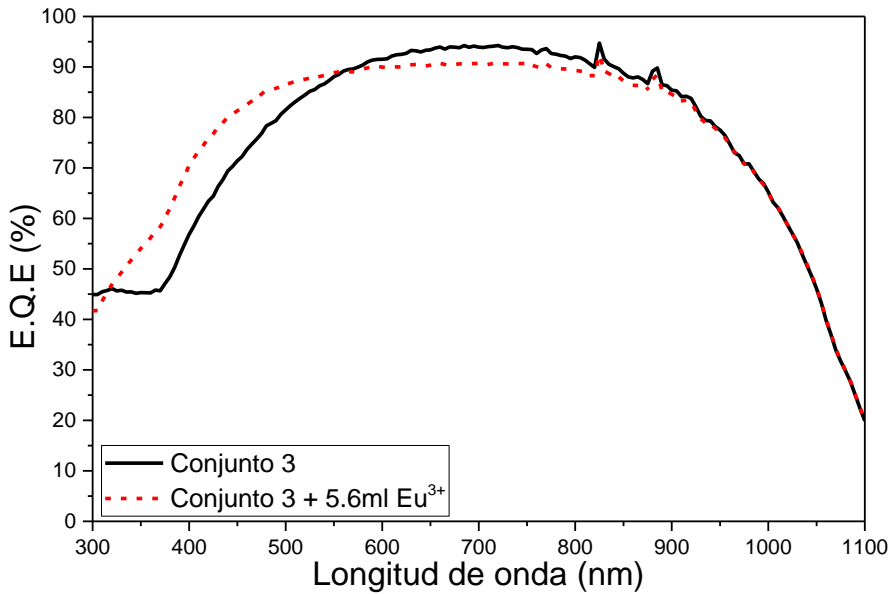


Figura B.8. Eficiencia cuántica externa de celdas solares de silicio antes y después de la aplicación de la película de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopada con 5.6 mL de Eu<sup>3+</sup>.

La incorporación de estas películas luminiscentes mejoró el desempeño de los dispositivos, especialmente en el valor de la densidad de corriente de corto circuito, el cual aumentó de 35.94 mA/cm<sup>2</sup> a 36.20 mA/cm<sup>2</sup>, de 35.94 mA/cm<sup>2</sup> a 36.76 mA/cm<sup>2</sup> y de 35.61 mA/cm<sup>2</sup> a 36.94 mA/cm<sup>2</sup>, para las muestras de 1.1, 3.3 y 5.6 mL de Eu<sup>3+</sup>, respectivamente. El efecto de esos valores provocó un incremento en la eficiencia de las celdas solares, yendo de 15.48% a 15.63%, de 15.34% a 15.53%, y de 15.17% a 15.42%, respectivamente (ver Tabla I). Este incremento representa un aumento relativo de aproximadamente 1.0%, 1.2% y 1.6%, respectivamente. Los estudios reportados en esta sección son considerados como un ejemplo de la tendencia generalizada hacia mejorar las eficiencias de celdas solares con técnicas compatibles con producción masiva, lo que podría ayudar a generar un aumento en la utilización de tecnologías fotovoltaicas. Los promedios de los parámetros del desempeño de las celdas solares se enlistan en la tabla B.1.

Tabla B.1. Desempeño de las celdas solares de silicio antes y después de depositar películas de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopadas con tierras raras.

<b>Desempeño Fotovoltaico</b>	<b>Voc (mV)</b>	<b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>PCE (%)</b>
<b>Conjunto 1</b>	628.7	35.94	68.52	15.48
<b>Conjunto 1 + 1.1 ml Eu<sup>3+</sup></b>	628.8	36.20	68.70	15.63
<b>Conjunto 2</b>	628.6	35.94	67.92	15.34
<b>Conjunto 2 + 3.3 ml Eu<sup>3+</sup></b>	629.7	36.76	67.06	15.53
<b>Conjunto 3</b>	624.5	35.61	68.26	15.17
<b>Conjunto 3 + 5.6 ml Eu<sup>3+</sup></b>	625.9	36.91	66.76	15.42

## B.5 Conclusiones.

En esta sección se estudió la influencia de películas fotoluminiscentes de SiO<sub>2</sub>:TMSPM dopadas con iones de Eu<sup>3+</sup> en celdas solares de silicio. Se utilizaron diferentes concentraciones de iones en las películas con la finalidad de encontrar un punto óptimo que mejore su desempeño. Los resultados experimentales sugieren que la incorporación de los iones de europio en las

películas mejora la generación de fotocorriente y por lo tanto, se incrementa la eficiencia de dichos dispositivos. Estos resultados presentan una mejora de hasta 1.6% respecto a los dispositivos antes del depósito de la película luminiscente.

## Apéndice C Contribución Científica

1. **Lopez-Delgado, R.**, Yufeng Zhou, A. Zazueta-Raynaud, Haiguang Zhao, J. E. Pelayo, Alberto Vomiero, M. E. Álvarez-Ramos, Frederico Rosei, and Arturo Ayón. "Enhanced conversion efficiency in Si solar cells employing photoluminescent down-shifting CdSe/CdS core/shell quantum dots." *Scientific reports* 7, no. 1 (2017): 14104.
2. **Lopez-Delgado, Rosendo**, H. J. Higuera-Valenzuela, A. Zazueta-Raynaud, A. Ramos-Carrasco, J. E. Pelayo, D. Berman-Mendoza, M. E. Álvarez-Ramos, and Arturo Ayón. "Solar cell efficiency improvement employing down-shifting silicon quantum dots." *Microsystem Technologies* (2017): 1-8.
3. Tronco-Jurado, Ulises, Emmanuel Saucedo-Flores, Rubén Ruelas, **Rosendo López**, Mario Enrique Alvarez-Ramos, and Arturo A. Ayón. "Synergistic effects of nanotexturization and down shifting CdTe quantum dots in solar cell performance." *Microsystem Technologies* 23, no. 9 (2017): 3945-3953.
4. Pelayo, Elias, Aldo Zazueta, **Rosendo Lopez**, Emmanuel Saucedo, Ruben Ruelas, and Arturo Ayón. "Silicon solar cell efficiency improvement employing the photoluminescent, down-shifting effects of carbon and CdTe quantum dots." *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 5, no. 2 (2016): 5.
5. Zazueta-Raynaud, A., **R. Lopez-Delgado**, J. E. Pelayo-Ceja, M. E. Alvarez-Ramos, and A. Ayón. "Utilization of down-shifting photoluminescent ZnO quantum dots on solar cells." *Materials Research Express* 4, no. 7 (2017): 076203.
6. Sharma, Manisha, **Rosendo Lopez-Delgado**, and Arturo A. Ayón. "Effect of Au nanoparticles on the performance of hybrid solar cells." *Microsystem Technologies*: 1-8.
7. **Lopez-Delgado, R.**, H. J. Higuera-Valenzuela, A. Zazueta-Raynaud, A. Ramos, J. E. Pelayo, D. Berman, M. E. Álvarez-Ramos, and Arturo Ayón. "Enhancing the power conversion efficiency of solar cells employing down-shifting silicon quantum dots." In *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 773, no. 1, p. 012087. IOP Publishing, 2016.
8. Pelayo, E., A. Zazueta, **R. López-Delgado**, E. Saucedo, R. Ruelas, and A. Ayón. "Red-shift of the photoluminescent emission peaks of CdTe quantum dots due to the synergistic interaction with carbon quantum

- dot mixtures." In *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 773, no. 1, p. 012053. IOP Publishing, 2016.
9. Zazueta-Raynaud, A., J. E. Pelayo-Ceja, **R. Lopez-Delgado**, and A. Ayón. "ZnO photoluminescent quantum dots with down-shifting effect applied in solar cells." In *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 773, no. 1, p. 012036. IOP Publishing, 2016.
  10. Pelayo, J. E., A. Zazueta, **R. Lopez-Delgado**, E. Saucedo, R. Ruelas, and A. Ayón. "Silicon solar cell efficiency improvement employing the photoluminescent, downshifting effects of carbon quantum dots." In *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2016 Symposium on*, pp. 1-4. IEEE, 2016.
  11. Tronco-Jurado, Ulises, Emmanuel Saucedo-Flores, Rubén Ruelas, **Rosendo López**, Mario Enrique Alvarez-Ramos, and Arturo A. Ayón. "Influence of nanotexturization, nanoparticles and CdTe quantum dots in the power conversion efficiency of solar cells." In *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2015 Symposium on*, pp. 1-2. IEEE, 2015.
  12. Ayón, A., U. Tronco-Jurado, **R. López-Delgado**, M. Sharma, E. Saucedo-Flores, and E. Alvarez-Ramos. "Efficiency improvement employing CdTe quantum dots and Ag/Au nanoalloys on c-silicon solar cells." In *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd*, pp. 1-4. IEEE, 2015.
  13. Ayón, A., U. Tronco-Jurado, **R. Lopez-Delgado**, M. Sharma, E. Saucedo-Flores, and E. Alvarez-Ramos. "Influence of Au/Ag nanostars and CdTe quantum dots on photon manipulation." In *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS), 2015 Transducers-2015 18th International Conference on*, pp. 1436-1439. IEEE, 2015.
  14. **Delgado, Rosendo Lopez**, Mario Enrique Alvarez, and Arturo A. Ayón. "Performance of inorganic photovoltaic structures employing heterojunctions with large band gap materials." In *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd*, pp. 1-3. IEEE, 2015.

## REFERENCIAS

- [1] BP. *BP Statistical Review of World Energy 2017*. 2017; Available from: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
- [2] Lewis, N.S. and D.G. Nocera, *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**(43): p. 15729-15735.
- [3] Morton, O., *Solar energy: A new day dawning?: Silicon Valley sunrise*. Nature, 2006. **443**(7107): p. 19-22.
- [4] Águas, H., S.K. Ram, A. Araújo, D. Gaspar, A. Vicente, S.A. Filonovich, E. Fortunato, R. Martins, and I. Ferreira, *Silicon thin film solar cells on commercial tiles*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(11): p. 4620-4632.
- [5] Scholes, G.D., G.R. Fleming, A. Olaya-Castro, and R. van Grondelle, *Lessons from nature about solar light harvesting*. Nature chemistry, 2011. **3**(10): p. 763-774.
- [6] Lewis, N.S., *Toward cost-effective solar energy use*. science, 2007. **315**(5813): p. 798-801.
- [7] van der Zwaan, B. and A. Rabl, *Prospects for PV: a learning curve analysis*. Solar energy, 2003. **74**(1): p. 19-31.
- [8] Wong, W.-Y. and C.-L. Ho, *Organometallic photovoltaics: a new and versatile approach for harvesting solar energy using conjugated polymetallaynes*. Accounts of chemical research, 2010. **43**(9): p. 1246-1256.
- [9] Servaites, J.D., M.A. Ratner, and T.J. Marks, *Organic solar cells: a new look at traditional models*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(11): p. 4410-4422.
- [10] Kelzenberg, M.D., S.W. Boettcher, J.A. Petykiewicz, D.B. Turner-Evans, M.C. Putnam, E.L. Warren, J.M. Spurgeon, R.M. Briggs, N.S. Lewis, and H.A. Atwater, *Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications*. Nature materials, 2010. **9**(3): p. 239-244.
- [11] Wang, X., G.I. Koleilat, J. Tang, H. Liu, I.J. Kramer, R. Debnath, L. Brzozowski, D.A.R. Barkhouse, L. Levina, and S. Hoogland, *Tandem*

- colloidal quantum dot solar cells employing a graded recombination layer*. Nature Photonics, 2011. **5**(8): p. 480-484.
- [12] Peng, K.Q. and S.T. Lee, *Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion*. Advanced Materials, 2011. **23**(2): p. 198-215.
- [13] Hochbaum, A.I. and P. Yang, *Semiconductor nanowires for energy conversion*. Chemical reviews, 2009. **110**(1): p. 527-546.
- [14] Timmerman, D., I. Izeddin, P. Stallinga, I. Yassievich, and T. Gregorkiewicz, *Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications*. Nature Photonics, 2008. **2**(2): p. 105-109.
- [15] Hardin, B.E., H.J. Snaith, and M.D. McGehee, *The renaissance of dye-sensitized solar cells*. Nature Photonics, 2012. **6**(3): p. 162-169.
- [16] Graetzel, M., R.A. Janssen, D.B. Mitzi, and E.H. Sargent, *Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics*. Nature, 2012. **488**(7411): p. 304-312.
- [17] Goetzberger, A., C. Hebling, and H.-W. Schock, *Photovoltaic materials, history, status and outlook*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2003. **40**(1): p. 1-46.
- [18] Bagnall, D.M. and M. Boreland, *Photovoltaic technologies*. Energy Policy, 2008. **36**(12): p. 4390-4396.
- [19] Nelson, J., *The physics of solar cells*. Vol. 1. 2003: World Scientific.
- [20] Richards, B., *Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers*. Solar energy materials and solar cells, 2006. **90**(15): p. 2329-2337.
- [21] Green, M.A., *Photovoltaic principles*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2002. **14**(1): p. 11-17.
- [22] Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. Journal of applied physics, 1961. **32**(3): p. 510-519.
- [23] Hirst, L.C. and N.J. Ekins-Daukes, *Fundamental losses in solar cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2011. **19**(3): p. 286-293.

- [24] Dimroth, F., *High-efficiency solar cells from III-V compound semiconductors*. Physica Status solidi (c), 2006. **3**(3): p. 373-379.
- [25] Powell, D.M., M.T. Winkler, H. Choi, C.B. Simmons, D.B. Needleman, and T. Buonassisi, *Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(3): p. 5874-5883.
- [26] Huang, X., S. Han, W. Huang, and X. Liu, *Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(1): p. 173-201.
- [27] Feldmann, C., T. Jüstel, C.R. Ronda, and P.J. Schmidt, *Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(7): p. 511-516.
- [28] Valeur, B. and M.N. Berberan-Santos, *A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory*. Journal of Chemical Education, 2011. **88**(6): p. 731-738.
- [29] Blasse, G. and B. Grabmaier, *Energy Transfer, in Luminescent Materials*. 1994, Springer. p. 91-107.
- [30] Kück, S., I. Sokólska, M. Henke, T. Scheffler, and E. Osiac, *Emission and excitation characteristics and internal quantum efficiencies of vacuum-ultraviolet excited Pr 3+-doped fluoride compounds*. Physical Review B, 2005. **71**(16): p. 165112.
- [31] Rohwer, L.S. and J.E. Martin, *Measuring the absolute quantum efficiency of luminescent materials*. Journal of luminescence, 2005. **115**(3): p. 77-90.
- [32] Wang, F., D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, and X. Liu, *Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy*. Analyst, 2010. **135**(8): p. 1839-1854.
- [33] Auzel, F., *Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids*. Chemical reviews, 2004. **104**(1): p. 139-174.
- [34] Wang, F., R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, and X. Liu, *Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles*. Nature Materials, 2011. **10**(12): p. 968-973.
- [35] Wang, F., Y. Han, C.S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, and X. Liu, *Simultaneous phase and size control of*



- upconversion nanocrystals through lanthanide doping*. Nature, 2010. **463**(7284): p. 1061-1065.
- [36] Wang, F. and X. Liu, *Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(17): p. 5642-5643.
- [37] Wang, F., J. Wang, and X. Liu, *Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles*. Angewandte Chemie, 2010. **122**(41): p. 7618-7622.
- [38] Yang, Y., Q. Shao, R. Deng, C. Wang, X. Teng, K. Cheng, Z. Cheng, L. Huang, Z. Liu, and X. Liu, *In vitro and in vivo uncaging and bioluminescence imaging by using photocaged upconversion nanoparticles*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(13): p. 3125-3129.
- [39] Deng, R., X. Xie, M. Vendrell, Y.-T. Chang, and X. Liu, *Intracellular glutathione detection using MnO<sub>2</sub>-nanosheet-modified upconversion nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(50): p. 20168-20171.
- [40] Trupke, T., M. Green, and P. Würfel, *Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(7): p. 4117-4122.
- [41] Dexter, D., *Possibility of luminescent quantum yields greater than unity*. Physical Review, 1957. **108**(3): p. 630.
- [42] Sommerdijk, J., A. Bril, and A. De Jager, *Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium*. Journal of Luminescence, 1974. **8**(4): p. 341-343.
- [43] Piper, W., J. DeLuca, and F. Ham, *Cascade fluorescent decay in Pr<sup>3+</sup>-doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light*. Journal of Luminescence, 1974. **8**(4): p. 344-348.
- [44] Trupke, T., M. Green, and P. Würfel, *Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(3): p. 1668-1674.
- [45] Vergeer, P., T. Vlugt, M. Kox, M. Den Hertog, J. Van der Eerden, and A. Meijerink, *Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb x Y 1-x P O 4: Tb<sup>3+</sup>*. Physical Review B, 2005. **71**(1): p. 014119.

- [46] Zhang, Q. and X. Huang, *Recent progress in quantum cutting phosphors*. Progress in Materials Science, 2010. **55**(5): p. 353-427.
- [47] Trupke, T., A. Shalav, B. Richards, P. Würfel, and M. Green, *Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006. **90**(18): p. 3327-3338.
- [48] Badescu, V. and A.M. Badescu, *Improved model for solar cells with up-conversion of low-energy photons*. Renewable Energy, 2009. **34**(6): p. 1538-1544.
- [49] Hoffert, M.I., K. Caldeira, A.K. Jain, E.F. Haites, L.D. Harvey, S.D. Potter, M.E. Schlesinger, S.H. Schneider, R.G. Watts, and T.M. Wigley, *Energy implications of future stabilization of atmospheric CO<sub>2</sub> content*. Nature, 1998. **395**(6705): p. 881-884.
- [50] Lewis, N.S., *Powering the planet*. MRS bulletin, 2007. **32**(10): p. 808-820.
- [51] Tao, M., *Terawatt Solar Photovoltaics: Roadblocks and Opportunities*. 2014: Springer.
- [52] Andersson, B.A., *Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics*. Progress in photovoltaics: research and applications, 2000. **8**(1): p. 61-76.
- [53] Andersson, B.A., C. Azar, J. Holmberg, and S. Karlsson, *Material constraints for thin-film solar cells*. Energy, 1998. **23**(5): p. 407-411.
- [54] Feltrin, A. and A. Freundlich, *Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics*. Renewable energy, 2008. **33**(2): p. 180-185.
- [55] Sun, W.-C., X. Han, and M. Tao, *Electroplating of aluminium on silicon in an ionic liquid*. ECS Electrochemistry Letters, 2015. **4**(4): p. D5-D7.
- [56] Schmidt, J., A. Merkle, R. Brendel, B. Hoex, M. Van de Sanden, and W. Kessels, *Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Progress in photovoltaics: research and applications, 2008. **16**(6): p. 461-466.
- [57] Garnett, E. and P. Yang, *Light trapping in silicon nanowire solar cells*. Nano letters, 2010. **10**(3): p. 1082-1087.

- [58] Han, S.E. and G. Chen, *Optical absorption enhancement in silicon nanohole arrays for solar photovoltaics*. Nano letters, 2010. **10**(3): p. 1012-1015.
- [59] Zhao, J. and M.A. Green, *Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1991. **38**(8): p. 1925-1934.
- [60] Lopez-Delgado, R., H.J. Higuera-Valenzuela, A. Zazueta-Raynaud, A. Ramos-Carrasco, J.E. Pelayo, D. Berman-Mendoza, M.E. Álvarez-Ramos, and A. Ayon, *Solar cell efficiency improvement employing down-shifting silicon quantum dots*. Microsystem Technologies, 2018. **24**(1): p. 495-502.
- [61] Lopez-Delgado, R., H.J. Higuera-Valenzuela, A. Zazueta-Raynaud, A. Ramos, J.E. Pelayo, D. Berman, M.E. Álvarez-Ramos, and A. Arturo, *Enhancing the power conversion efficiency of solar cells employing down-shifting silicon quantum dots*. Journal of Physics: Conference Series, 2016. **773**(1): p. 012087.
- [62] Qu, B., Y. Jiao, S. He, Y. Zhu, P. Liu, J. Sun, J. Lu, and X. Zhang, *Improved performance of a-Si: H solar cell by using up-conversion phosphors*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **658**: p. 848-853.
- [63] Van Der Ende, B.M., L. Aarts, and A. Meijerink, *Lanthanide ions as spectral converters for solar cells*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(47): p. 11081-11095.
- [64] Stupca, M., M. Alsalhi, T. Al Saud, A. Almuhanha, and M. Nayfeh, *Enhancement of polycrystalline silicon solar cells using ultrathin films of silicon nanoparticle*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6): p. 063107.
- [65] Robel, I., V. Subramanian, M. Kuno, and P.V. Kamat, *Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO<sub>2</sub> films*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(7): p. 2385-2393.
- [66] Lee, H.J., P. Chen, S.-J. Moon, F. Sauvage, K. Sivula, T. Bessho, D.R. Gamelin, P. Comte, S.M. Zakeeruddin, and S.I. Seok, *Regenerative PbS and CdS quantum dot sensitized solar cells with a cobalt complex as hole mediator*. Langmuir, 2009. **25**(13): p. 7602-7608.
- [67] Han, H.-V., C.-C. Lin, W.-Y. Lin, Y.-L. Tsai, T.-L. Shen, H.-C. Kuo, and P. Yu. *Enhance current density and power conversion efficiency in solar cells by using luminescent downshifting phosphors*. in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. 2014. IEEE.

- [68] Baek, S.-W., J.-H. Shim, H.-M. Seung, G.-S. Lee, J.-P. Hong, K.-S. Lee, and J.-G. Park, *Effect of core quantum-dot size on power-conversion-efficiency for silicon solar-cells implementing energy-down-shift using CdSe/ZnS core/shell quantum dots*. *Nanoscale*, 2014. **6**(21): p. 12524-12531.
- [69] Hung, W.B., J.Y. Chen, K.W. Sung, and T.M. Chen, *Enhanced conversion efficiency of crystalline Si solar cells via luminescent downshifting using Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> phosphor*. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2014. **15**(3): p. 157-161.
- [70] Heinrich, J.L. and C.L. Curtis, *Luminescent colloidal silicon suspensions from porous silicon*. *Science*, 1992. **255**(5040): p. 66.
- [71] Hua, F., F. Erogbogbo, M.T. Swihart, and E. Ruckenstein, *Organically capped silicon nanoparticles with blue photoluminescence prepared by hydrosilylation followed by oxidation*. *Langmuir*, 2006. **22**(9): p. 4363-4370.
- [72] Li, X., Y. He, and M.T. Swihart, *Surface functionalization of silicon nanoparticles produced by laser-driven pyrolysis of silane followed by HF-HNO<sub>3</sub> etching*. *Langmuir*, 2004. **20**(11): p. 4720-4727.
- [73] English, D.S., L.E. Pell, Z. Yu, P.F. Barbara, and B.A. Korgel, *Size tunable visible luminescence from individual organic monolayer stabilized silicon nanocrystal quantum dots*. *Nano Letters*, 2002. **2**(7): p. 681-685.
- [74] Holmes, J.D., K.J. Ziegler, R.C. Doty, L.E. Pell, K.P. Johnston, and B.A. Korgel, *Highly luminescent silicon nanocrystals with discrete optical transitions*. *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**(16): p. 3743-3748.
- [75] Mangolini, L., E. Thimsen, and U. Kortshagen, *High-yield plasma synthesis of luminescent silicon nanocrystals*. *Nano letters*, 2005. **5**(4): p. 655-659.
- [76] Wilcoxon, J. and G. Samara, *Tailorable, visible light emission from silicon nanocrystals*. *Applied physics letters*, 1999. **74**(21): p. 3164-3166.
- [77] Pettigrew, K.A., Q. Liu, P.P. Power, and S.M. Kauzlarich, *Solution synthesis of alkyl-and alkyl/alkoxy-capped silicon nanoparticles via oxidation of Mg<sub>2</sub>Si*. *Chemistry of materials*, 2003. **15**(21): p. 4005-4011.

- [78] Neiner, D., H.W. Chiu, and S.M. Kauzlarich, *Low-temperature solution route to macroscopic amounts of hydrogen terminated silicon nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(34): p. 11016-11017.
- [79] Wang, J., D.-X. Ye, G.-H. Liang, J. Chang, J.-L. Kong, and J.-Y. Chen, *One-step synthesis of water-dispersible silicon nanoparticles and their use in fluorescence lifetime imaging of living cells*. Journal of Materials Chemistry B, 2014. **2**(27): p. 4338-4345.
- [80] Pudasaini, P.R. and A.A. Ayon. *High performance nanopillars array silicon solar cells*. in *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2013 Symposium on*. 2013. IEEE.
- [81] Pudasaini, P.R., D. Elam, and A.A. Ayon, *Aluminum oxide passivated radial junction sub-micrometre pillar array textured silicon solar cells*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(23): p. 235104.
- [82] Lopez-Delgado, R., Y. Zhou, A. Zazueta-Raynaud, H. Zhao, J.E. Pelayo, A. Vomiero, M.E. Álvarez-Ramos, F. Rosei, and A. Ayon, *Enhanced conversion efficiency in Si solar cells employing photoluminescent down-shifting CdSe/CdS core/shell quantum dots*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 14104.
- [83] Selopal, G.S., H. Zhao, X. Tong, D. Benetti, F. Navarro-Pardo, Y. Zhou, D. Barba, F. Vidal, Z.M. Wang, and F. Rosei, *Highly Stable Colloidal "Giant" Quantum Dots Sensitized Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2017. **27**(30).
- [84] Pardo, F.N., D. Benetti, H. Zhao, V. Castaño, A. Vomiero, and F. Rosei, *Platinum/Palladium hollow nanofibers as high-efficiency counter electrodes for enhanced charge transfer*. Journal of Power Sources, 2016. **335**: p. 138-145.
- [85] Tan, H., A. Jain, O. Voznyy, X. Lan, F.P.G. de Arquer, J.Z. Fan, R. Quintero-Bermudez, M. Yuan, B. Zhang, and Y. Zhao, *Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation*. Science, 2017. **355**(6326): p. 722-726.
- [86] Albrecht, S., M. Saliba, J.P.C. Baena, F. Lang, L. Kegelmann, M. Mews, L. Steier, A. Abate, J. Rappich, and L. Korte, *Monolithic perovskite/silicon-heterojunction tandem solar cells processed at low temperature*. Energy & Environmental Science, 2016. **9**(1): p. 81-88.

- [87] Vynck, K., M. Burrelli, F. Riboli, and D.S. Wiersma, *Photon management in two-dimensional disordered media*. Nature materials, 2012. **11**(12): p. 1017.
- [88] Wiesendanger, S., M. Zilk, T. Pertsch, F. Lederer, and C. Rockstuhl, *A path to implement optimized randomly textured surfaces for solar cells*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(13): p. 131115.
- [89] Sgrignuoli, F. and P. Bettotti, *Roughness-induced enhancement of optical absorption in random media*. JOSA B, 2016. **33**(5): p. 915-921.
- [90] Nozik, A., *Quantum dot solar cells*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2002. **14**(1-2): p. 115-120.
- [91] Govoni, M., I. Marri, and S. Ossicini, *Carrier multiplication between interacting nanocrystals for fostering silicon-based photovoltaics*. Nature Photonics, 2012. **6**(10): p. 672.
- [92] Strümpel, C., M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. Del Cañizo, and I. Tobias, *Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency—An overview of available materials*. Solar energy materials and solar cells, 2007. **91**(4): p. 238-249.
- [93] Le Donne, A., M. Acciarri, D. Narducci, S. Marchionna, and S. Binetti, *Encapsulating Eu<sup>3+</sup> complex doped layers to improve Si-based solar cell efficiency*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2009. **17**(8): p. 519-525.
- [94] Klampaftis, E., D. Ross, K.R. McIntosh, and B.S. Richards, *Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(8): p. 1182-1194.
- [95] Ghosh, Y., B.D. Mangum, J.L. Casson, D.J. Williams, H. Htoon, and J.A. Hollingsworth, *New insights into the complexities of shell growth and the strong influence of particle volume in nonblinking "giant" core/shell nanocrystal quantum dots*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(23): p. 9634-9643.
- [96] Zhao, H., D. Benetti, L. Jin, Y. Zhou, F. Rosei, and A. Vomiero, *Absorption Enhancement in "Giant" Core/Alloyed-Shell Quantum Dots for Luminescent Solar Concentrator*. small, 2016. **12**(38): p. 5354-5365.

- [97] Zhou, Y., D. Benetti, Z. Fan, H. Zhao, D. Ma, A.O. Govorov, A. Vomiero, and F. Rosei, *Near infrared, highly efficient luminescent solar concentrators*. *Advanced Energy Materials*, 2016. **6**(11).
- [98] Sgrignuoli, F., P. Ingenhoven, G. Pucker, V. Mihailetschi, E. Froner, Y. Jestin, E. Moser, G. Sánchez, and L. Pavesi, *Purcell effect and luminescent downshifting in silicon nanocrystals coated back-contact solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015. **132**: p. 267-274.
- [99] Paek, S., I. Zimmermann, P. Gao, P. Gratia, K. Rakstys, G. Grancini, M.K. Nazeeruddin, M.A. Rub, S.A. Kosa, and K.A. Alamry, *Donor- $\pi$ -donor type hole transporting materials: marked  $n$ -bridge effects on optoelectronic properties, solid-state structure, and perovskite solar cell efficiency*. *Chemical Science*, 2016. **7**(9): p. 6068-6075.
- [100] Delgado, R.L., M.E. Alvarez, and A.A. Ayon. *Performance of inorganic photovoltaic structures employing heterojunctions with large band gap materials*. in *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd*. 2015. IEEE.
- [101] Tseng, Y.-H. and J.-S. Wang, *N-type ZnO and Al-doped ZnO transparent conductive films prepared by an aqueous solution deposition technique*. *Thin Solid Films*, 2013. **534**: p. 186-191.
- [102] McCluskey, M. and S. Jokela, *Sources of n-type conductivity in ZnO*. *Physica B: Condensed Matter*, 2007. **401**: p. 355-357.
- [103] Ryu, Y., W. Kim, and H. White, *Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions*. *Journal of Crystal growth*, 2000. **219**(4): p. 419-422.
- [104] Tuomisto, F., V. Ranki, K. Saarinen, and D.C. Look, *Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type ZnO*. *Physical Review Letters*, 2003. **91**(20): p. 205502.
- [105] Look, D.C., G.C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. Zhang, and K. Nordlund, *Evidence for native-defect donors in n-type ZnO*. *Physical review letters*, 2005. **95**(22): p. 225502.
- [106] Oh, B.-Y., J.-H. Kim, J.-W. Han, D.-S. Seo, H.S. Jang, H.-J. Choi, S.-H. Baek, J.H. Kim, G.-S. Heo, and T.-W. Kim, *Transparent conductive ZnO: Al films grown by atomic layer deposition for Si-wire-based solar cells*. *Current Applied Physics*, 2012. **12**(1): p. 273-279.

- [107] Sang, B., A. Yamada, and M. Konagai, *Textured ZnO thin films for solar cells grown by a two-step process with the atomic layer deposition technique*. Japanese journal of applied physics, 1998. **37**(2B): p. L206.
- [108] Baek, S.-H., B.-Y. Noh, I.-K. Park, and J.H. Kim, *Fabrication and characterization of silicon wire solar cells having ZnO nanorod antireflection coating on Al-doped ZnO seed layer*. Nanoscale research letters, 2012. **7**(1): p. 29.
- [109] Binnemans, K., *Interpretation of europium (III) spectra*. Coordination Chemistry Reviews, 2015. **295**: p. 1-45.