

# Diseño conceptual y básico de un prototipo de celda solar híbrida, fabricada vía recubrimiento por inmersión

## Conceptual and basic design of a prototype hybrid solar cell made via dip coating

Manuel Alejandro Triana Valencia<sup>1\*</sup>; Rubén Jesús Camargo Amado<sup>2\*</sup>.

<sup>1</sup>Ingeniero Químico, Universidad del Valle, Cali, Colombia. \*manuel.triana@correounivalle.edu.co

<sup>2</sup>Doctor en Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia. \*ruben.camargo@correounivalle.edu.co

Fecha de recepción del artículo: 17/04/2013 Fecha de aceptación del artículo: 08/10/2013

### Resumen

En este artículo se presenta el diseño conceptual y básico de un prototipo de celda solar híbrida de tercera generación (TCO/TiO<sub>2</sub>/QDs/orgánico tipo-p/M) en la cual los puntos cuánticos (QDs) son fotogeneradores de pares electrón-hueco; el material tipo-p es el transportador de huecos, y el TiO<sub>2</sub> es el transportador de electrones. El óxido conductor transparente (TCO) y el metal conductor (M), son los electrodos ánodo y cátodo respectivamente. El diseño conceptual presentado se basó en la obtención de un prototipo eficiente, realizado mediante las etapas de: selección de QDs y su síntesis química; selección del material tipo-p; costos de inversión; y la validación de la técnica de auto-ensamble capa por capa vía recubrimiento por inmersión. Finalmente, la configuración de la celda resultante fue: FTO/TiO<sub>2</sub>/QDs de CdSe/tetraceno-PVK/Au, donde FTO es óxido de estaño fluor-dopado y PVK es Poli(9-vinilcarbazol).

### Palabras clave

Películas híbridas polión-nanopartículas, Polímeros o moléculas orgánicas tipo-p, Pulverización catódica, Puntos cuánticos, Recubrimiento por inmersión.

### Abstract

This paper presents the conceptual and basic design of a prototype of hybrid solar cell from third-generation (TCO/TiO<sub>2</sub>/QDs/organic type-p /M), in which quantum dots (QDs) are electron-hole pairs photo-generators, p-type material is the hole conductor, and TiO<sub>2</sub> is the electron conductor. The transparent conductive oxide (TCO) and the conductor metal (M) are the anode and cathode electrodes respectively. The conceptual design was based on obtaining a prototype efficient and was performed following the steps: selection of the QDs and their chemical synthesis, p-type material selection, investment costs, and the validation of the technique self-assembly layer by layer via dip coating. Finally, the resulting configuration cell was: FTO/TiO<sub>2</sub>/CdSe QDs/tetracene-PVK/Au, where FTO is fluorine doped tin oxide and PVK is poly (9-vinylcarbazole).

### Keywords

Dip coating, Nanoparticle/polyion films, P-type polymers and organic molecules, Quantum dots (QDs), Sputtering.

## 1. Introducción

En este trabajo se diseñó en sus etapas conceptual y básica, un prototipo de celda solar híbrida de tercera generación: FTO/TiO<sub>2</sub>/QDs de CdSe-MSA/tetraceno-PVK/Au, partiendo del estudio detallado de un modelo anterior: FTO/TiO<sub>2</sub>/QDs de CdSe-TGA/TFB/Au [1][2], donde TGA es ácido tioglicólico y TFB es poli(9,9-dioctil-fluoreno-co-N-(4-butilenfenil) difenilamina). El objetivo fue cambiar la configuración en busca de una mayor eficiencia de conversión de energía solar en corriente eléctrica, y un menor costo de fabricación de la celda. En el modelo anterior que se menciona, se presentaba una baja eficiencia cuántica externa (EQE = 2.2 %) debido a un bajo rendimiento cuántico (QY) de los QDs empleados y a la falla del polímero conductor de huecos (TFB) en la regeneración de los QDs después de la inyección de electrones dentro del TiO<sub>2</sub>. Una prueba de la poca infiltración del polímero en las películas porosas fue una baja fotocorriente para capas más espesas de TiO<sub>2</sub>/CdSe. Partiendo de dichas conclusiones, en el diseño del presente trabajo se proponen QDs y un material semiconductor tipo-p alternativos a los nanocristales de CdSe-TGA y al polímero TFB, respectivamente. El resto de los componentes de la celda se conservan, dejando el FTO y el Au como ánodo y cátodo respectivamente, y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como medio de transporte de electrones en la banda de conducción. El principal aporte del nuevo diseño es la síntesis de QDs de alta calidad y la selección de un material semiconductor tipo-p (polímero - molécula orgánica) con mejores características en separación de carga y transporte de huecos. Una vez fabricada la celda híbrida, un indicador de la efectividad del QD seleccionado será la extinción (“quenching”) de su actividad fotoluminiscente.

Respecto a la técnica de fabricación de películas híbridas QDs/TiO<sub>2</sub>, las técnicas conocidas de Langmuir-Blodgett y de quimisorción desde una solución, solo pueden ser usadas con ciertas clases de moléculas. Entre las ventajas de la técnica de Langmuir-Blodgett está el alto orden morfológico y la

homogeneidad sobre grandes áreas, sin embargo, esta técnica se descarta por completo ya que solamente moléculas anfifílicas pueden ser depositadas, y la configuración del montaje no es trivial. De otro lado, la quimisorción involucra reacciones químicas, es decir, enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie adsorbente. Debido a que no existe una reactividad directa entre las nanopartículas inorgánicas y la superficie de ensamble, los QDs y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no serán adsorbidas sino se hace un tratamiento superficial previo. Por tanto, la quimisorción por enlaces iónicos es posible si se confiere una carga superficial a las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y a los QDs. Esto se logra, como se ve en la Figura 1, funcionalizando la superficie de los QDs por medio de un agente estabilizante. En el caso de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se aprovecha su comportamiento anfotérico en medio ácido o básico, lo que les confiere una carga + o - respectivamente. Se ha intentado crecer películas usando directamente QDs con carga negativa y nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con carga positiva (en soln. ácida) sin lograr éxito alguno, ya que se necesita de una estructura intermedia como soporte, que permita monocapas uniformes y consistentes de cada tipo de nanopartícula.

En tal contexto, se desarrolló una técnica alternativa. Decher [4], consistente en la fabricación de multicapas por adsorción alternante de poli-iones y nanopartículas cargadas. Este método de auto-ensamble capa por capa, es aplicable a un amplio rango de materiales, y no está restringido con respecto al tamaño y morfología del sustrato, dado que la interacción electrostática tiene la menor demanda estérica de todos los enlaces químicos. Si las moléculas se requieren lo suficientemente juntas, una menor demanda estérica tiene un costo asociado mínimo de energía.

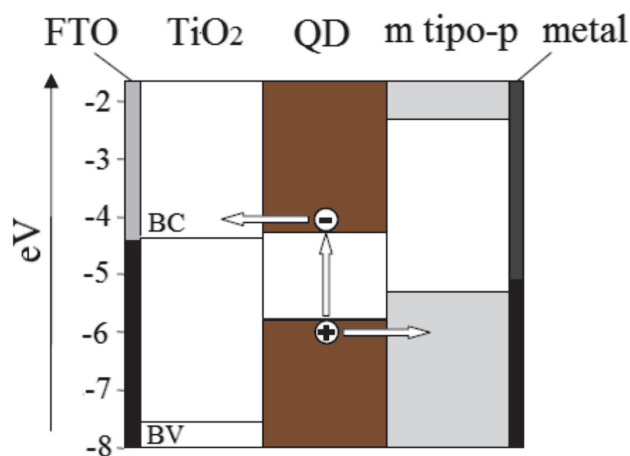
Entre otras ventajas que presenta este mecanismo de adsorción por interacción electrostática es que, comparado a Langmuir-Blogett, puede extenderse a otros materiales como proteínas y coloides, y que adicionalmente a superficies planas los polio-nes pueden depositarse sobre partículas esféricas y plaquetas.

La metodología del diseño se definió siguiendo solo las etapas de diseño conceptual y diseño básico, es decir, no se incluyó el diseño detallado que es la implementación y resultados del ensamble. En el diseño conceptual se consideran los requerimientos según el estado del arte, la viabilidad técnica de la nueva celda y costos de inversión. En la etapa de diseño básico profundizamos en la ingeniería conceptual empleando criterios de selección de materiales y de técnicas de ensamble, así como también la selección de proveedores de reactivos y equipos desde el punto de vista financiero y técnico, y el diagrama de flujo del proceso de producción de la celda.

## 2. Metodología

### 2.1 Diseño conceptual

Durante la selección de los materiales adecuados se tuvo en cuenta el esquema de niveles de energía (Figura 1) y el acoplamiento de bandas necesario en forma de escalera ascendente, para separar los excitones, y así prevenir que los portadores de carga separados se difundan de regreso a través de las interfaces.



**Figura 1.** Esquema de niveles de energía de la celda solar híbrida / BC: banda de conducción BV: banda de valencia.

Según el esquema de niveles de energía de cualquier celda solar híbrida, primero debe seleccionarse el tipo de QD antes que el material tipo-p; el desem-

peño de la celda de interés es mejorado si la barrera energética para la transferencia de carga es removida o reducida, por tanto, debe escogerse la cubierta funcional más favorable para el QD.

Sobre el semiconductor tipo-p, el desempeño de este tipo de celda puede ser mejorado si el transporte de huecos dentro de la capa activa es aumentado. Para expandir el área heterointerfacial se debe escoger un material tipo-p con un bajo peso molecular que permita un alto grado de llenado de poros. Adicionalmente, los prototipos fabricados se sinterizan para aumentar la infiltración.

En la Tabla 1 se resumen los requerimientos de cada material según el principio de operación de la celda solar híbrida.

**Tabla 1.** Requerimientos del QD y el material tipo-p (valores en eV son absolutos)

QD/Agente estabilizante	Material semiconductor tipo-p
QDs con alto PL-QY % y estrecho FWHM del espectro PL.	Un bajo peso molecular (PM) que logre un mayor grado de llenado de los poros ( $PM \leq 10000 - 200000$ ).
Una pequeña banda prohibida ( $\leq 1.7$ eV para el bulk) y amplio rango de absorción del espectro vis-IR.	Alta movilidad de huecos ( $\geq 0.1$ cm <sup>2</sup> /V.s).
La capa envolvente de los QDs debe introducir una barrera energética mínima para electrones y huecos.	Transparente en su mayor parte al espectro visible e infrarrojo (HOMO-LUMO $\geq 3.0$ eV).
La transferencia de carga desde el QD hacia el TiO <sub>2</sub> es permitida solo si: BV < 7.5 eV y BC $\leq 4.3$ eV.	Acoplamiento de bandas con el QD y el electrodo de Au (LUMO > BC del QD y HOMO > BV del QD en confinamiento).

PL-QY = Rendimiento cuántico de fotoluminiscencia / FWHM = Ancho total a la mitad del máximo / HOMO = Orbital molecular ocupado más alto / LUMO = Orbital molecular desocupado más bajo.

En cuanto a la cotización y selección según costo-beneficio, la gran mayoría de los reactivos y equipos para el diseño de la celda híbrida son productos de

importación, por tanto, la cotización global se hizo por medio de tres distribuidores autorizados en Colombia: Avantika, Merquímica y Scientific Products. Al obtener la cotización de cada distribuidor se utilizaron criterios básicos para seleccionar la mejor oferta, como son: valor (\$), marca, tiempo de entrega, y cantidad en peso o volumen (reactivo).

## 2.2 Diseño básico

### 2.2.1 Selección de los QDs y su ruta de síntesis

Luego de una revisión bibliográfica pertinente sobre puntos cuánticos se escogieron QDs de CdSe (Seleniuro de cadmio) por su pequeña banda prohibida (1.74 eV en el *bulk* o  $\phi > 5$  nm), absorción desde el infrarrojo y por su síntesis sencilla. Adicionalmente, se consideraron cinco rutas de síntesis acuosa (Tabla 2) con diferentes agentes estabilizantes representados en la Figura 2.

**Tabla 2.** Cuadro comparativo de QDs de CdSe y sus rutas de síntesis acuosa.

Ref. Síntesis	[5] 2010	[7] 2012	[7]* 2010	[7] 2008	[3] 1999
PL-QY% ( $\phi$ nm)	1.9 % (1.9)	4.2 % (2.2) 18 % (2.5)	30 %	4 %**	< 0.1 %
FWHM del espectro PL (nm)	---	35 <sup>+</sup>	117-123	37-50	---
Agente estabilizante	TGA	MSA	MSA	Citrato	MCE
Temp. °C (tiempo h)	Amb.	100 (0.5) 100 (3)			100 (2)

\* Técnica de irradiación microonda

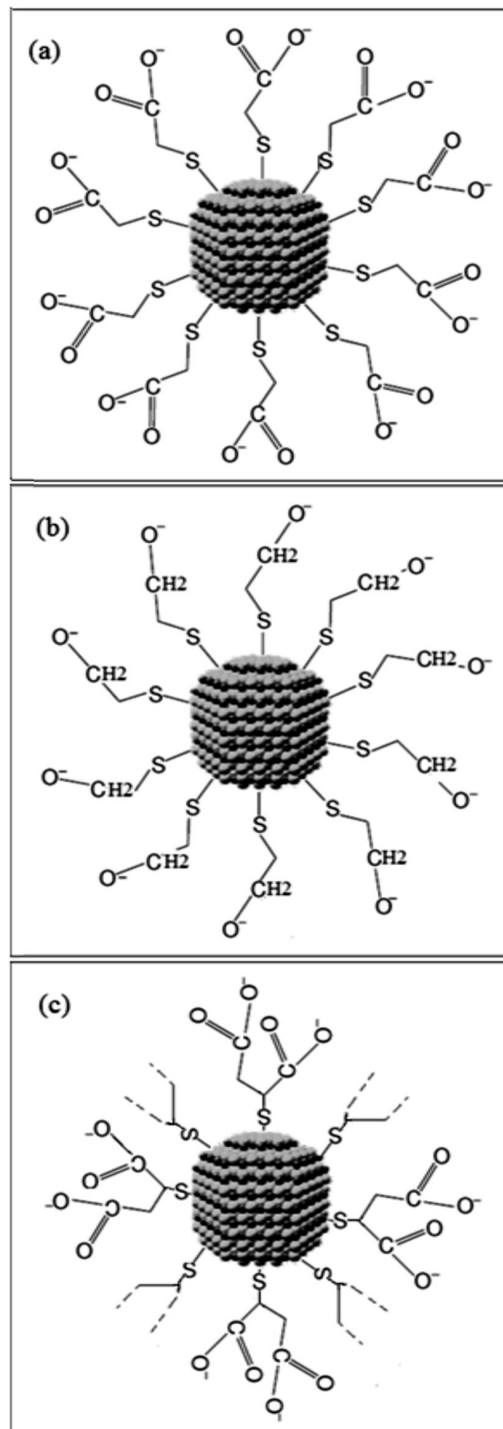
\*\* 30 días bajo irradiación

+ Solución en crudo

TGA = ácido tioglicólico / MSA = ácido mercaptosuccinico / MCE = 2-mercaptoetanol.

Al observar la Figura 2 cabe pensar que los efectos de la cubierta de TGA sean similares a los del

mercaptoetanol (MCE), ya que el camino es igual de corto para la separación completa de los portadores de carga. Sin embargo, los QDs de CdSe/MCE se descartaron dado que no se tenía suficiente información como el PL-QY%, y el FWHM del espectro PL.



**Figura 2.** QDs de CdSe con diferentes agentes estabilizantes: (a) TGA (b) MCE (c) MSA.

Según la Figura 2(c) la cubierta de ácido mercaptosuccínico (MSA) ofrece más rutas adicionales para una separación de carga efectiva con un camino más largo que en el caso del TGA. Existen dos técnicas publicadas para la síntesis de los QDs de CdSe/MSA: la de Yilin Wang (2012) [7], y la de Zhan. Se considera la de Yilin Wang, ya que esta técnica ofrece QDs con distribución de tamaño de partícula más estrecha (FWHM del espectro PL = 35 nm); estos QDs de CdSe/MSA [7] presentan un máximo rendimiento cuántico de fotoluminiscencia (PL-QY) de 18 % para un diámetro medio de partícula de 2.5 nm, siendo esta la opción potencialmente ideal para ser ensayada en el diseño de las celdas híbridas.

Por otro lado, los QDs con TGA publicados por Yilin Wang en el 2010 [5], fueron sintetizados a temperatura ambiente, es decir, sin etapa de reflujo, y un diámetro único de partícula fue obtenido (1.9 nm) con un QY de 1.9 %, un rendimiento cuántico de PL tan bajo y una banda prohibida mucho más ancha, asociada al diámetro descartarían de entrada esta opción; sin embargo, se propone realizar la misma síntesis de los QDs/TGA con la etapa adi-

cional de reflujo, la cual permitirá un crecimiento de los nanocristales de CdSe.

### 2.2.2 Selección del semiconductor orgánico tipo-p

Después de un adecuado filtro de la lista de semiconductores tipo-p disponibles, encontramos tres polímeros y una molécula orgánica que cumplieran con los requerimientos especificados anteriormente (Tabla 3). Uno de los polímeros es el TFB, empleado en un modelo de celda anterior, el cual se incluye en el cuadro comparativo como material de partida a ser mejorado. Por comparación, el tetraceno es la mejor opción entre los materiales considerados, debido a su bajo peso molecular (228.29), su alta movilidad de huecos ( $0.4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) y menor costo en COP \$/mg.

El tetraceno es un semiconductor orgánico molecular utilizado recientemente en transistores orgánicos de efecto de campo (OLEFETs), LEDs y dispositivos fotovoltaicos orgánicos por tener buenas propiedades de transporte de portadores de carga y electroluminiscencia. Sin embargo, películas policristalinas de tetraceno pueden presentar menor

**Tabla 3.** Cuadro comparativo de semiconductores transportadores de huecos (tipo-p)

	(TFB) <sup>1</sup>	(Poli-TPD) <sup>1</sup>	(PVK) <sup>2</sup>	Tetraceno <sup>2</sup>
Peso molecular promedio	10000 - 200000	10000 - 120000	25000 - 50000	228.29
Nivel HOMO (eV)	-5.3	-5.2	-5.8	-5.4
Nivel LUMO (eV)	-2.3	-2.3	-2.2	-2.7
Movilidad de huecos ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )*	0.01	$4.18 \times 10^{-5}$	$1.63 \times 10^{-6}$	0.4
HOMO – LUMO gap / eV (Polímero) Banda prohibida / eV (molécula)	3.0	2.9	3.6	2.7
Inyección de huecos en la interfase QD/m. tipo-p   BV QD   >   HOMO	CdSe/TFB  -6.5  >  -5.3	CdSe/Poly-TPD  -6.5  >  -5.2	CdSe/PVK  -6.5  >  -5.8	CdSe/Tetraceno  -6.5  >  -5.4
Inyección de huecos en la interfase m. tipo-p/Au *	-5.3  >  -5.2	No  -5.2  >  -5.2	-5.8  >  -5.2	-5.4  >  -5.2
Soluble en	Tolueno THF	Tolueno THF	Tolueno THF	Tolueno 1-Octanol
Punto de fusión (°C)			>300	357
Costo (COP \$ /mg)	5061	5061	250**	2312

<sup>1</sup> Fuente: American Dye

<sup>2</sup> Fuente: Aldrich – Sigma / THF = Tetrahidrofurano.

\* Función de trabajo del Au: 5.2 eV /

\*\*Cantidad base de 5000 mg (los demás en base a 500 mg).

flexibilidad y mayor absorción del espectro solar que una película de los otros polímeros considerados: TFB, Poli-TPD (Poli [N, N'-bis (4-butilfenil)-N, N'-bis (fenil)-bencidina]) y PVK. La solución a este inconveniente se plasma en los resultados.

### 2.2.3 Selección de la técnica de formación de monocapas

Se compararon tres técnicas de deposición sobre superficie sólida desde una solución acuosa, usando como criterio de selección las ventajas y desventajas características de cada técnica descritas en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Técnicas de deposición de película desde una solución.

	Dip coating	Spin coating	Drop cast
Uniformidad	Buena	Buena	Baja
Reproducibilidad	Buena	Buena	Baja
Aplicación	Fácil	Fácil	Fácil
Área de cobertura	Alta	Media	Media
Desperdicio de material	Medio	Alto	Bajo
Consumo de tiempo	Alto	Bajo	Medio

Según los requerimientos de ensamble de la nueva celda, la técnica más indicada es el *dip-coating* mediante el mecanismo de adsorción de auto-ensamblable capa por capa, por interacción electrostática. La adsorción de moléculas que transportan más de una carga equivalente, permite la inversión de carga en la superficie, lo cual tiene dos consecuencias importantes:

- Repulsión de moléculas con igual carga y, así, autorregulación de la adsorción y restricción a una sola capa.
- La habilidad de una molécula opuestamente cargada de ser adsorbida en un segundo paso sobre la cima de la capa anterior.

La repetición cíclica de ambos pasos de adsorción conduce a la formación de estructuras multicapa.

### 2.2.4 Costos de inversión

La cotización de material y equipo se dividió por etapas de equipamiento y fabricación de las celdas; en la Tabla 5 se presenta cada etapa con su respectivo costo porcentual (%), en base al costo de inversión total.

**Tabla 5.** Balance de costos de inversión en %.

Etapas del diseño	% del costo total (TGA)	% del costo total (MSA)
Equipamiento y adecuación del laboratorio.	83.95	83.46
Síntesis de QDs de CdSe con agente estabilizante: (1) TGA (2) MSA.	3.69	4.25
Obtención de suspensiones acuosas de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> con carga negativa.	0.35	0.35
Limpieza RCA de sustratos (soportes de vidrio recubiertos por FTO).	2.33	2.31
Deposición capa compacta de TiO <sub>2</sub> por "dip-coating" <sup>2</sup> SOL-GEL.	1.34	1.34
Auto-ensamble de monocapas alternadas QDs-TiO <sub>2</sub> -QDs-TiO <sub>2</sub> .	1.13	1.13
Deposición capa de tetraceno-PVK por "drop casting".	2.18	2.17
Recubrimiento de oro por "sputtering" al vacío.	5.03	5.00

La gran mayoría de los reactivos seleccionados fueron de grado analítico y, en general, tomamos la cantidad mínima de reactivo ofertada, dado que la síntesis y fabricación de las mini-celdas requieren cantidades muy pequeñas de reactivo para un solo prototipo (en el orden de  $1 \times 10^{-1}$  g o mL en síntesis de QDs).

La cotización se realizó teniendo en cuenta el exceso de reactivos requerido durante la etapa de recubrimiento de sustratos, debido al desperdicio en las etapas de lavado y secado, además de que el volumen de la solución en el beaker debe garantizar la inmersión total de los sustratos (10 mm x 40 mm) sin causar derrames, aunque gran parte del contenido de la solución no se logre depositar.

Finalmente, los costos de inversión para el diseño de las celdas en salarios mínimos vigentes en Colombia (SMMLV) fueron los siguientes: 133 SMMLVs usando QDs de CdSe/TGA, y 134 SMMLVs empleando QDs de CdSe/MSA, cuya diferencia se debe únicamente a los agentes estabilizantes (TGA y MSA) dado que los precursores de ambas síntesis son idénticos.

### 3. Resultados y análisis

Para la síntesis de los QDs de CdSe se escogieron dos rutas señaladas en la metodología: la de Yilin 2010 [5] y Yilin 2012 [7]. Posteriormente, la etapa experimental nos permitirá escoger adecuadamente entre QDs de CdSe/TGA o de CdSe/MSA, al comparar sus características (PL-QY% y FWHM) en cada diámetro medio recolectado durante las etapas de reflujo. Finalmente, se impone el valor reportado de 2.5 nm [7] como el límite inferior del diámetro de partícula, ya que un diámetro menor conduce a dos efectos negativos:

- Una banda prohibida mayor, con menor aprovechamiento del espectro solar (más fotones no alcanzan el umbral necesario de excitación).
- Poros más pequeños entre las nanopartículas, reflejado en un menor grado de llenado del material orgánico tipo-p entre los intersticios.

De acuerdo al procedimiento de selección de la película de semiconductor tipo-p, se propuso una mezcla de tetraceno y del polímero poli(9-vinilcarbazol) o PVK, el cual tiene un bajo peso molecular; el tetraceno confiere una alta movilidad de huecos mientras que el PVK posee un HOMO-LUMO

gap (3.6 eV) que lo hace transparente a todo el espectro vis/IR. Respecto a la deposición de la película tetraceno-PVK, si utilizamos un solvente como el tolueno que disuelva simultáneamente el PVK y el tetraceno en determinada concentración, podemos emplear la técnica “drop casting” y depositar una película por interacción de fuerzas de Van der Waals.

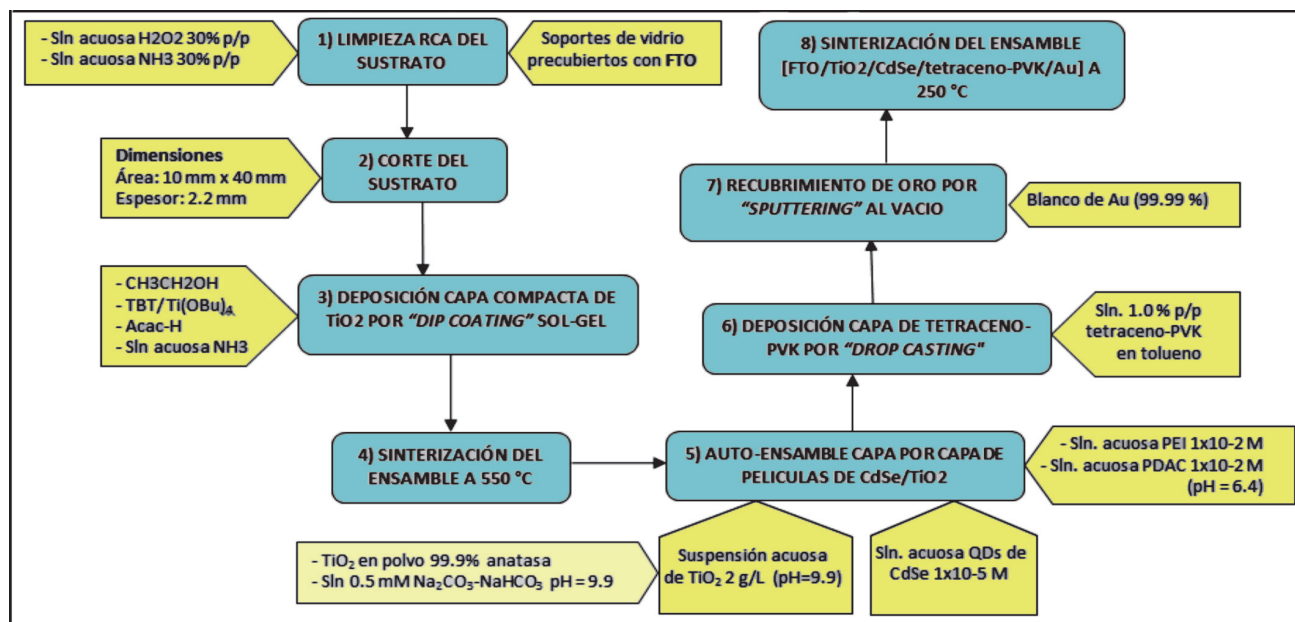
La técnica seleccionada para la fabricación de las películas de QDs/TiO<sub>2</sub> fue *dip coating* mediante el mecanismo de adsorción por interacción electrostática, de manera que las etapas de formación de las monocapas son:

- Limpieza y carga superficial del sustrato.
- Inmersión en solución de poli-ion ligante y lavado con agua.
- Inmersión en solución de coloides o partículas a depositar con carga opuesta, seguido de lavado.
- Se repiten los dos pasos anteriores según el número de capas a depositar.
- Evaporación o secado con nitrógeno.

El anterior procedimiento corresponde al paso cinco del diagrama de flujo del proceso de fabricación de la celda (Figura 3), donde los cuadros azules conectados corresponden a la secuencia del proceso y las etiquetas amarillas contienen los reactivos y materiales utilizados en cada paso.

Respecto al análisis de costos realizado, es necesario mencionar que esta inversión solo se requiere al inicio del proyecto. Adicionalmente debe tenerse en cuenta que el costo de inversión se eleva por la inclusión del equipamiento del laboratorio, debido principalmente al sistema de “sputtering” con un 73.5 % del costo total de inversión. Al ver investigaciones previas, el costo de equipos se aumentaba sustancialmente debido al empleo de un robot en las etapas de “dip-coating”, el cual garantiza mayor reproducibilidad y uniformidad en el espesor de película (proceso estándar). Sin embargo, aquí no se considera un robot de inmersión ya que el “dip coating” manual presenta buenos resultados para una cantidad mínima de prototipos a fabricar.

Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de la celda / PEI: Poli (Etilenimina) / PDAC: Poli (cloruro de dialildimetilamonio).



## 4. Conclusiones

Finalmente, hemos configurado un prototipo de celda solar híbrida con características satisfactorias para la etapa posterior de diseño experimental y caracterización. El análisis comparativo siguiendo las etapas de selección, condujo a la siguiente configuración de celda híbrida: FTO/TiO<sub>2</sub>/QDs de CdSe/tetraceno-PVK/Au. No obstante, queda por definir el agente estabilizante más favorable entre el MSA y el TGA, hasta que no se realice la síntesis y caracterización de los QDs de CdSe/TGA [5] adicionando la etapa de reflujo. Se presentaron los porcentajes del costo de inversión total que corresponden a las etapas de equipamiento y fabricación de los prototipos configurados, demostrando que el costo de inversión es el de un proyecto pequeño de una universidad pública. También se valida el auto-ensamble capa por capa vía “dip coating” desde suspensiones acuosas, como la técnica más apropiada para el crecimiento de películas de nanopartículas de CdSe y de TiO<sub>2</sub>.

## Agradecimientos

Al programa Jóvenes Investigadores e Innovadores “Virginia Gutiérrez de Pineda” de COL-

CIENCIAS, por la financiación durante el proyecto “Diseño de un prototipo de celda solar híbrida fabricada vía recubrimiento por inmersión o “dip coating” en la Universidad del Valle.

## Referencias

1. Kniprath, R. (2008). Layer by layer self-assembled active electrodes for hybrid photovoltaic cells. Universidad de Humboldt. Berlin, Alemania.
2. Kniprath, R., Rabe, J., McLeskey, J., Wang, D., Kirstein, S. (2009) Hybrid photovoltaic cells with II-VI quantum dot sensitizers fabricated by layer-by-layer deposition of water-soluble components, Thin solid films, 518, 295-298.
3. Rogach, A L., Kornowski, A., Gao, M., Eychemüller, A., Weller, H. (1999) Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals, J. Phys. Chem.B, 103, 3065–3069.
4. G, Decher. (1997) Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, Science, 277, 1232.
5. Wang, Y., Lu, J P., Tong, Z F. (2010) Rapid synthesis of CdSe nanocrystals in aqueous so-



- lution at room temperature” *Bull. Mater. Sci.*, 33, 5, 543–546.
6. Gaponik, A., Talapin, D.V., Rogach, A.L., Hoppe, K., Shevchenko, E.V., Kornowski, A., Eychmüller, A., Weller, H. (2002) Thiol-Capping of CdTe Nanocrystals: An Alternative to Organometallic Synthetic Routes, *J. Phys. Chem. B*, 106, 7177-7185.
  7. Wang, Y., Yang, K., Pan, H., Liu, S., Zhou, L. (2012) Synthesis of high-quality CdSe quantum dots in aqueous solution, *Micro & Nano Letters*, 7, 9, 889–891.