

Celebrem el Premi Nobel de Química 2023. Punts quàntics: el futur és ara

Celebrating the 2023 Nobel Prize in Chemistry. Quantum dots: The future is now

Eugenia Martínez-Ferrero¹ i Emilio Palomares^{1,2}

¹ Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), Barcelona Institute of Science and Technology (BIST), Centres de Recerca de Catalunya (CERCA)

² Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA)

Resum: L'any 2023, el Premi Nobel de Química va reconèixer el treball d'Alexei I. Ekimov, Louis E. Brus i Moungi G. Bawendi pel descobriment i la síntesi dels punts quàntics, que han estat el punt de partida d'una revolució tecnològica. En aquesta revisió es descriuen les aportacions que han dut a terme els tres premiats i la contribució que han suposat els punts quàntics en el desenvolupament de les cel·les solars de tercera generació.

Paraules clau: Punts quàntics, Premi Nobel de Química 2023, fotovoltaica basada en punts quàntics.

Abstract: *The 2023 Nobel Prize in Chemistry was awarded to Alexei I. Ekimov, Louis E. Brus and Moungi G. Bawendi for the discovery and synthesis of quantum dots, which have been the starting point of a technological revolution. In this review, we look at the contributions of these three laureates and discuss how quantum dots have influenced the development of the third generation of solar cells.*

Keywords: *Quantum dots, 2023 Nobel Prize in Chemistry, quantum dot photovoltaics.*

Introducció

Els nanocristalls semiconductors, també coneguts com a *punts quàntics* (QD, de *quantum dots*), són nanoestructures semiconductores amb mides en el rang d'1 nm a 10 nm en què el moviment dels excitons (parell de càrregues de signe oposat) està restringit en les tres dimensions espacials i en què el radi és més petit que el de l'excitò de Bohr. Aquestes característiques fan que els punts quàntics, definits com estructures de dimensió gairebé zero, presentin estats d'energia discrets (atòmics) a causa del confinament quàntic que generen les restriccions de mida en les tres dimensions. Una de les propietats més sorprenents que produeix el confinament quàntic és la possibilitat d'afinar les propietats òptiques canviant només la mida del punt quàntic. Per exemple, els espectres d'absorció i d'emissió dels punts quàntics de selenur de cadmi (CdSe) (figura 1) es poden ajustar en la part visible de l'espectre (500-700 nm) simplement augmentant la mida de la nanopartícula de 2 nm a 6 nm.

Abans dels anys vuitanta (en concret, el 1979), el físic rus Alexei I. Ekimov, juntament amb el físic teòric Alexander Efros, treballaven a l'antiga URSS, on van començar a estudiar i desenvolupar teories per explicar el color dels vidres Schott, que són de colors modificats amb materials semiconductors. El professor Ekimov va analitzar l'estructura i la composició química d'aquests vidres sintetitzant per primera vegada les partícules col·loïdals i estudiant el mecanisme del seu creixement. En particular, es va centrar en el clorur de coure (CuCl_2). Els treballs experimentals van consistir a realitzar síntesis de partícules a temperatures diferents (500 °C - 700 °C) variant el temps de reacció entre unes poques hores i dies. Els materials resultants es van analitzar amb la tècnica de difracció de raigs X (XRD, de *X-ray diffraction*), que va permetre la detecció de diminuts punts de CuCl_2 al vidre. Així doncs, es varen establir les primeres evidències que la temperatura i la durada del tractament tèrmic tenen una gran influència en la dimensió dels punts. La mida d'aquests punts anava des d'un nanòmetre fins a desenes de nanòmetres. A més a més, es va comprovar que la mida dels punts influeix en l'absorció de la llum, aspecte que va representar un descobriment molt important. Les partícules més grans absorben la llum semblantment a com ho fa el CuCl_2 en la seva forma massiva (*bulk*) —és a dir, material sense nanoestructura—, mentre que els punts més petits absorben preferentment la llum blava. Ekimov va proposar que aquests efectes es devien a un efecte quàntic produït

Correspondència: Emilio Palomares
Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), Barcelona Institute of Science and Technology (BIST), Centres de Recerca de Catalunya (CERCA)
Av. dels Països Catalans, 16. 43007 Tarragona
Tel.: +34 977 920 241
A/e: epalomares@iciq.es



FIGURA 1. Imatge digital de QD col·loïdals de CdSe de mides diferents, preparats a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), il·luminats amb llum ultraviolada (UV). Imatge adaptada de J. ALBERO, J. N. CLIFFORD i E. PALOMARES, «Quantum dot based molecular solar cells», *Coordination Chemistry Reviews*, 263–264 (2014), p. 53–64. Copyright © 2014, Elsevier.

per la mida de les partícules, la qual cosa es va publicar el 1981 en una revista científica soviètica [1]. Per primera vegada es va aconseguir la producció controlada de punts quàntics.

De forma independent i quasi al mateix temps, Louis E. Brus, als Estats Units, explorava reaccions fotoquímiques en superfícies de partícules de sulfur de cadmi (CdS) mitjançant l'espectroscòpia Raman. El seu objectiu era activar aquestes reaccions químiques amb l'ús d'energia solar a través de l'absorció i l'emissió de llum per part de les partícules de CdS. Durant la seva investigació, Brus va observar també efectes quàntics associats a la mida de les partícules de CdS, després d'evidenciar canvis en les propietats òptiques d'aquestes partícules. Va demostrar que, quan obtenia partícules molt petites, el valor de l'energia entre la banda de valència (VB, de *valence band*) i la banda de conducció (CB, de *conduction band*) era més gran. La diferència d'energia entre la VB i la CB es coneix com a *banda prohibida* (Eg, de *energy band gap*). Si una dissolució de partícules es deixava reposar, els cristalls creixien a mides superiors, i el valor de l'Eg esdevenia similar al de partícules més grans. Després d'aquest descobriment es

va centrar principalment en aquestes nanopartícules i va ampliar els seus estudis al sulfur de zinc (ZnS), el selenur de zinc (ZnSe), el selenur de cadmi (CdSe) i halurs de plata —clorur de plata (AgCl) i bromur de plata (AgBr). Brus va publicar aquesta descoberta el 1983 [2]. No fou fins a la dècada dels anys noranta del segle xx que Ekimov i Efros van obtenir visats per visitar Brus als laboratoris Bell, la qual cosa va possibilitar que finalment es trobessin després d'anys de col·laboració a distància. Tot i això, quedava pendent el repte de trobar un mètode químic que permetés l'obtenció dels punts amb propietats quàntiques de forma reproducible i estable.

El 1987, Mounji G. Bawendi va ingressar com a investigador postdoctoral al grup de Brus als laboratoris Bell. En els seus primers estudis, Bawendi va poder apreciar que un tractament d'aquestes partícules amb òxid de trioctilfosfina permetia l'obtenció de partícules d'una mida molt definida i sense defectes, si bé només es podien aconseguir partícules d'una sola mida. Als anys noranta, Bawendi es va traslladar a l'Institut de Tecnologia de Massachusetts (MIT), on va portar el projecte en el qual havia estat treballant fins aleshores per desenvolupar-hi mètodes sintètics orientats a crear i caracteritzar sistemes semiconductors de punts quàntics. Amb el temps, va aconseguir un gran avanç mitjançant la síntesi per injecció en calent, que consisteix en una injecció ràpida dels precursors de la reacció, els quals es troben a temperatura ambient, en un dissolvent coordinant que està a alta temperatura. Això genera un procés de nucleació (és a dir, la formació de petites partícules col·loïdals) que es va aturant a mesura que la temperatura baixa. Llavors el laboratori de Bawendi va observar que una disminució abrupta de la temperatura provocava una aturada del procés de creixement, mentre que un increment de la temperatura fins a un valor volgut permetia un creixement controlat. El resultat van ser punts quàntics de CdSe amb una estructura i una forma regulars i d'una mida definida. Així, es van poder obtenir sèries de mides en què l'emissió de color variava des del groc pàl·lid per a les partícules més petites fins a un color vermell intens per a les partícules més grans. El 1993, Bawendi i el seu equip van publicar aquest treball [3]. El mètode descrit era adaptable i reproducible, la qual cosa significava que el podrien utilitzar altres investigadors que volguessin sintetitzar nanopartícules de mida definida. D'aquesta manera, el seu treball finalment va obrir la porta al desenvolupament d'aplicacions a gran escala.

El Premi Nobel de Química de l'any 2023 ha estat atorgat a aquests tres investigadors per les seves contribucions al des-

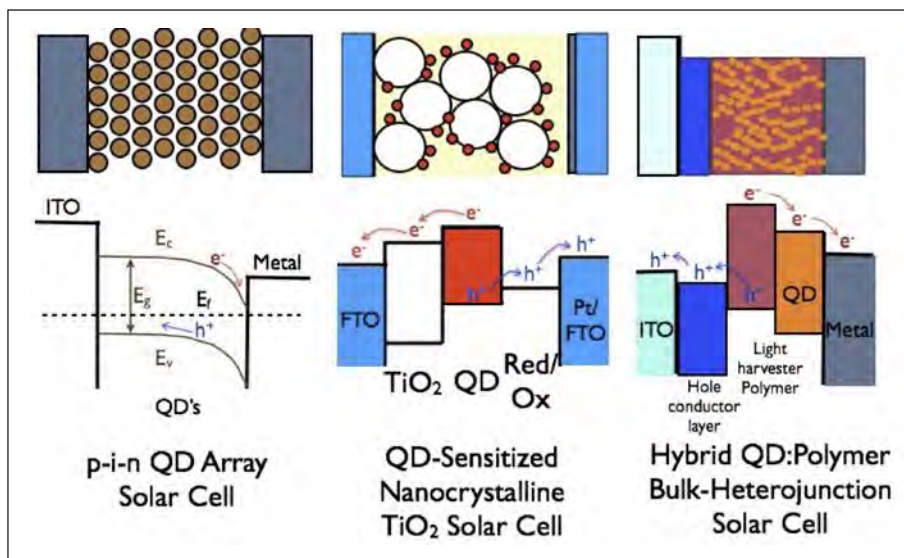


FIGURA 2. Il·lustració dels diversos tipus de cèl·lules solars basades en punts quàntics i els seus principis de funcionament més rellevants. Imatge adaptada de J. ALBERO, J. N. CLIFFORD i E. PALOMARES, «Quantum dot based molecular solar cells», *Coordination Chemistry Reviews*, 263–264 (2014), p. 53–64. Copyright © 2014, Elsevier.

costriment, la caracterització i el control de la producció de punts quàntics. En aquest article volem donar una visió general de l'ús d'aquestes partícules en dispositius fotovoltaics (figura 2).

La capacitat d'afinar l'espectre d'absorció amb la mida de la partícula fa que aquests nanocristalls siguin molt atractius per a moltes aplicacions relacionades amb la fotovoltaica, la preparació de díodes emissors de llum (LED, de *light emitting diodes*) i la biomedicina. A més, el confinament quàntic implica una altra propietat interessant per a les aplicacions fotovoltaïques: la possibilitat de generar excitons múltiples. Aquesta propietat podria permetre a les cèl·lules solars preparades amb aquests materials superar l'eficiència teòrica límit que William B. Shockley i Hans J. Queisser van proposar el 1961.

Per altra banda, es poden sintetitzar nanocristalls semiconductors formats de materials diferents (CdSe, CdS, selenur de plom —PbSe—, sulfur de plom —PbS—, ZnS, fosfur d'indi —InP—, arsenur de gal·li —AsGa—, perovskites, etc.) i de morfologies diverses (punts, nanobarres, nanofil·ls, nanofletxes, tetrapodes, etc.). A més, hi ha diferents tècniques de síntesi de punts quàntics, tot i que en les darreres dècades la més important és la basada en la piròlisi de precursors organometàl·lics mitjançant la injecció ràpida en dissolvents coordinants en calent (~300 °C), que permet una separació perfecta entre

nucleació i creixement. Això ho proposaren Bawendi i els seus companys de feina en la dècada de 1980. Amb aquesta metodologia es realitza un control estricte de la mida de nanopartícula d'una manera reproducible, ràpida i fàcil.

Per totes aquestes raons, l'ús dels punts quàntics en fotovoltaica s'ha generalitzat en les últimes dues dècades. En aquest sentit, s'han assajat tres arquitectures diferents per a dispositius fotovoltaics: a) la cèl·lula Schottky; b) les cèl·lules solars sensibilitzades amb colorant (cèl·lules de Grätzel), on el colorant és substituït per punts quàntics, i c) les cèl·lules solars d'heterounió massiva de polímer i punt quàntic.

Cèl·lules solars amb unions de tipus Schottky

De la recerca feta durant el desenvolupament dels dispositius fotovoltaics de primera generació, se sap que la unió entre un material semiconductor transportador de forats i un metall com l'alumini, el calci o el magnesi, o entre un material semiconductor transportador d'electrons i metalls com l'or o el platí, forma un contacte Schottky. L'equilibrament del nivell de Fermi es produeix quan un semiconductor entra en contacte amb una superfície metàl·lica. Per a un semiconductor massiu, les bandes de conducció i de valència varien d'energia i s'ajusten per formar una regió de càrrega espacial que depèn

de la densitat dels transportadors de càrrega. Quan reben la fotoexcitació, l'ajust energètic de la banda rectifica el flux dels portadors de càrrega fotogenerats i es produeix el fotocorrent. Tenint en compte això, en el cas dels nanocristalls semiconductor dipositats en forma de capa, s'ha de controlar que l'espai entre els QD sigui prou petit per permetre un acoblament electrònic fort que resulti en el transport d'electrons. En aquest sentit, s'han utilitzat diverses estratègies per controlar l'agregació dels nanocristalls; per exemple, l'ús d'agents coordinants (*capping ligands*) curts, com la piridina, o, fins i tot, l'ús d'ions. Si els nanocristalls tenen una distribució de mida prou petita, s'estableix una regió de depleció i el camp elèctric intern resultant pot separar els excitons formats. Els electrons fluiran cap al contacte metàl·lic i es formarà un contacte òhmic amb òxid d'estany dopat amb indi (ITO, de *indium tin oxide*) o òxid d'estany dopat amb fluor (FTO, de *fluor tin oxide*). També s'ha postulat que les propietats quàntiques dels nanocristalls semiconductors en la forma empaquetada podrien conduir a un refredament més lent de la càrrega, fet que donaria lloc a un transport més eficient dels electrons i permetria la recollida de càrrega de «portadors calents», que comportaria un valor més elevat de fotovoltatge en una cèl·lula solar de QD [4, 5]. Des de l'observació inicial, el 2005, d'un efecte fotovoltaic que implica QD col·loïdals de PbS, s'ha aconseguit un ràpid progrés en aquest camp. L'eficiència en condicions d'il·luminació estàndard a 1 sol AM1.5G ha arribat fins al 7% [6]. S'han investigat diverses arquitectures de dispositius, incloent-hi òxid metàl·lic i capa de QD [7], capa orgànica i capa de QD [8] i capes de QD i QD [9, 10]. Sargent i els seus col·laboradors van descobrir que, per bé que els dispositius Schottky es poden formar amb arquitectures simples, la seva eficiència de conversió de llum a electricitat està limitada per tres factors, que són els següents: a) l'absorció de llum al TCO, la qual cosa implica que les càrregues són fotogenerades lluny del contacte selectiu d'electrons de Schottky, i, per tant, aquests portadors es poden perdre per recombinació durant el transport; b) el voltatge de circuit obert dels dispositius no arriba mai al valor teòric a causa de la fixació del nivell de Fermi per defectes en la interfície nanocristall-metall, i c) les barreres d'injecció de forats són presents en el contacte selectiu d'electrons, fet que incrementa la recombinació de càrrega i la resistència en paral·lel (*shunt*) al dispositiu [10]. Per tant, la cèl·lula solar d'heterounió disminuïda de Sargent es va desenvolupar a fi de superar les limitacions que presenten les cèl·lules solars Schottky [11]. En els dispositius fotovoltaics basats en QD col·loïdals reportats fins ara, les

heterounions p-n es van formar reunint dos tipus diferents de nanocristalls amb materials de transport de càrrega oposada i normalment, també, amb diferents composicions químiques i bandes prohibides d'energia; per exemple, TiO_2 :PbS o Bi_2S_3 :PbS [3, 9]. Per aconseguir una divisió excitònica eficient del parell electró-forat fotoinduït, es requereix que el material transportador d'electrons tingui el nivell de CB a menor energia, la qual cosa permet una injecció eficient d'electrons des del material transportador de forats. Les propietats quàntiques dels nanocristalls proporcionen un ajust fi dels nivells d'energia del QD i, per tant, la CB i la VB del punt quàntic es poden definir a voluntat. D'altra banda, recentment s'han reportat cèl·lules solars de múltiples unions fetes per una combinació de QD de mides diferents que formen cèl·lules solars en tàndem [12, 13]. Utilitzant PbS col·loïdal de mides diferents s'ha aconseguit una cèl·lula solar en tàndem amb un voltatge de circuit obert d'1,06 V, que correspon a la suma dels dispositius d'unió única, i una eficiència de conversió d'energia solar de fins al 4,2% [12, 13, 14]. A més, en els últims anys han aparegut dispositius fotovoltaics basats en capes híbrides QD i molècules orgàniques que han obtingut eficiències de fins al 5,2%, una eficiència quàntica externa (EQE, de *external quantum efficiency*) amb pics superiors al 100% o, fins i tot, que mostren fissió del singlet en punts quàntics de PbSe i de pentacè [15, 16, 17].

Cèl·lules solars sensibilitzades per punts quàntics

Les cèl·lules solars sensibilitzades per punts quàntics (QDSSC, de *quantum dot sensitised solar cells*) són una variació de la cèl·lula solar sensibilitzada amb colorants (DSSC, de *dye sensitised solar cells*), també coneguda com a *cèl·lula solar de Grätzel*. En les DSSC, les molècules de colorant s'uneixen covalentment a la superfície de nanopartícules de diòxid de titani (TiO_2) que han estat sinteritzades i que han format una pel·lícula nanocristal·lina altament porosa que constitueix l'elèctrode de treball. La separació de càrregues es produeix amb la fotoexcitació de la capa de molècules de colorant, ja que els electrons fotoexcitats s'injecten des de l'estat excitat del colorant a la CB del TiO_2 , i s'esdevé un efecte fotovoltaic. Per regenerar els cations produïts en les molècules de colorants, sovint s'utilitza un material transportador de forats (HTM, *hole transporting material*), com un electròlit de iodur/triiodur dissolt en acetonitril (I^-/I_3^-). L'elèctrode contrari con-

sisteix en una capa platinitzada que redueix l'electròlit oxidat. En les QDSSC, els QD substitueixen el sensibilitzador de colorant molecular. Tanmateix, el principi de funcionament del dispositiu de les QDSSC és similar al de les DSSC. En els últims anys, les QDSSC han cridat més l'atenció a causa del desenvolupament de la tecnologia, que ha possibilitat preparar i caracteritzar capes fines de QD d'una manera senzilla, i aconseguir eficiències superiors al 5% [18, 19, 20, 21, 22]. En qualsevol cas, l'experiència obtinguda en la preparació de les DSSC ha permès transferir molts dels desenvolupaments i coneixements en aquest camp a les QDSSC [5, 23, 24].

No obstant això, hi ha diverses diferències entre les QDSSC i les DSSC. Per exemple, en aquest tipus de dispositius, segons la composició de la cèl·lula solar, es pot produir un desplaçament fotoinduit del límit de la CB. En la preparació de QDSSC, s'utilitza una major varietat de materials —per exemple, electròlits aquosos de polisulfur [25, 26]— que en el cas de les DSSC, en què s'empra l'electròlit típic basat en iodur/triiodur (I^-/I_3^-). En les QDSSC, els electròlits basats en iodur/triiodur (I^-/I_3^-) no es poden utilitzar a causa de la seva naturalesa corrosiva en els QD; tanmateix, els electròlits basats en aigua amb pH controlat mouen la CB dels semiconductors i també tenen una influència notable sobre la densitat de les trampes electròniques a la superfície de les nanopartícules semiconductores. A més, l'acumulació de càrrega en la trampa superficial comporta el desplaçament de la CB, que és menys pronunciat en dissolvents de base orgànica com l'acetonitril de les DSSC, fet que dona lloc a un voltatge de circuit obert del dispositiu més baix. D'altra banda, hi ha diferències estructurals respecte a les DSSC; per exemple, la cobertura del TiO_2 amb QD és típicament molt inferior que una monocapa de colorant i, per tant, el percentatge de cobertura superficial aconseguit pel sensibilitzador de nanocrystals també afectarà la recombinació cinètica i, posteriorment, l'eficiència del dispositiu [27, 28].

Els nanocrystals semiconductors com CdS, PbS, sulfur de bismut(III) (Bi_2S_3), sulfur d'antimoni(III) (Sb_2S_3), CdSe i InP, que absorbeixen la llum a la part visible de l'espectre solar, poden servir com a sensibilitzadors, ja que són capaços d'injectar electrons en semiconductors com el TiO_2 , l'òxid de zinc (ZnO) o el diòxid d'estany (SnO_2). Entre els avantatges que els nanocrystals poden tenir respecte de les molècules de colorant, trobem la possible sintonització de les bandes d'energia fins al rang de l'infraroig canviant-ne les mides i les composicions, la generació d'excitons múltiples a partir de l'absorció d'un fotó,

una millor fotoestabilitat després de la irradiació a llarg termini, una resistivitat més alta cap a l'oxigen i l'aigua i una millor formació d'heterounió amb conductors de forats. Un dels principals avantatges de les QDSSC és que el mateix tipus de semiconductor es pot preparar de moltes maneres diferents. Els QD es poden adsorbir a la superfície de l'òxid metàl·lic a partir de solucions de QD col·loïdals o produïdes *in situ*. Les propietats del material semiconductor i el rendiment final de la cèl·lula solar depenen en gran mesura del mètode de preparació. Els QD col·loïdals presenten un bon rendiment, però una capacitat de recobriments de l'electrode baixa, mentre que el creixement dels QD *in situ* recobreix millor la capa inferior de TiO_2 , però pot conduir a una major recombinació interna [29, 30].

En les últimes dècades s'han estudiat reaccions de transferència de càrrega fotoinduïdes en nanocrystals semiconductors [31]. Tot i que domina la relaxació de càrrega dels semiconductors de mida nanomètrica, la separació de càrregues es pot millorar considerablement si s'acoblen amb altres semiconductors que tinguin nivells d'energia favorable. Aquest procés ha estat àmpliament estudiat en semiconductors com CdS, PbS, Bi_2S_3 , CdSe i InP, que absorbeixen llum a la regió visible, ja que poden transferir electrons a semiconductors de banda ampla com TiO_2 , ZnO o SnO_2 . Els nivells d'energia de les nanopartícules es poden variar controlant la mida dels nanocrystals. Per tant, l'augment de les energies de banda dels punts quàntics es pot utilitzar per promoure, suprimir o rectificar processos de transferència d'electrons entre dues nanoestructures semiconductores [31]. La majoria dels primers estudis reportats sobre nanocrystals semiconductors es limitaven a dilucidar-ne les propietats fotofísiques i fotoquímiques. Tanmateix, hi ha hagut molts esforços per estudiar les principals reaccions de transferència de càrrega en QDSSC: separació de càrregues, recombinació de càrrega, regeneració de càrrega i transport de càrrega [32]. A la figura 3 es mostra una representació esquemàtica d'aquests processos i de les escales temporals de cadascun.

Seguint la fotoexcitació, la separació de càrregues es produeix si la reacció és termodinàmica i cinèticament favorable. La separació eficient de càrregues requereix que la injecció d'electrons (figura 3, procés 3) sigui més ràpida que el decaïment de l'estat excitat a l'estat fonamental (figura 3, procés 2). La competència cinètica entre aquests dos processos és, per tant, crucial. A més, aquesta reacció només tindrà lloc si l'alineació de la CB del QD i l'òxid metàl·lic és energèti-

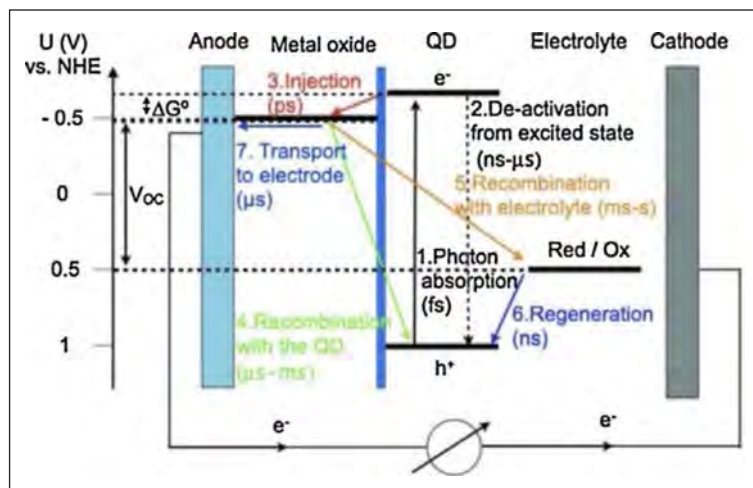


FIGURA 3. Representació dels processos cinètics i de les seves energies en un dispositiu de tipus QDSSC. Imatge adaptada de J. ALBERO, J. N. CLIFFORD i E. PALOMARES, «Quantum dot based molecular solar cells», *Coordination Chemistry Reviews*, 263–264 (2014), p. 53–64. Copyright © 2014, Elsevier.

cament favorable. Podem trobar relacions similars per a la resta de processos. El parell redox ha de regenerar (figura 3, procés 6) el nanocrystal oxidat abans que els electrons de la CB es recombinin (figura 3, procés 4) i el transport (figura 3, procés 7) ha de ser prou ràpid per evitar pèrdues de càrrega (figura 3, processos 4 i 5) abans de ser recollits en els elèctrodes. S'ha d'aconseguir l'equilibri correcte entre injecció, regeneració, transport i recombinació cinètica per a una conversió eficient de la llum en corrent elèctric. Per tant, l'estudi i el control de la cinètica i la dinàmica de reacció de tots aquests processos és un dels principals reptes per optar a la configuració del dispositiu i millorar-ne l'eficiència global.

Cèl·lules solars formades per polímers i punts quàntics

El concepte d'heterunió massiva en cèl·lules solars híbrides formades per polímers i QD és idèntic al de les cèl·lules solars orgàniques. L'absorció de llum pels materials dona lloc a la formació de parells electró-forat (excitons), que posteriorment se separen en portadors de càrrega lliure a la interfície entre ambdós materials semiconductors. Dependrà de la naturalesa química i de les propietats físiques dels materials (per exemple, el seu potencial d'ionització). Hi ha exemples de cèl·lules solars híbrides inorgàniques/orgàniques formades per polímers i QD que utilitzen polímers semiconductors com MEH-PPV (poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinilè], APFO-3 poli[2,7-(9,9-dioctil-fluoren)-alt-5,5-(4',7'-di-2-

tienil-2',1',3'-benzotiadiazole)], P3HT (poli(3-hexiltiofè)) i PCDTBT poli[N-9'-heptadecanil-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazole)], i nanocrystals semiconductors com CdSe, sulfur de coure i indi (CuInS₂), CdS o PbS. Aquests dispositius són prometedors per diverses raons [33, 34, 35]. En primer lloc, a diferència del conegut derivat del full-lerè PCBM ([6,6]fenil-C61-àcid butíric metil èster), que té bones propietats electròniques però no presenta grans característiques d'absorció en el rang visible de l'espectre electromagnètic, els nanocrystals semiconductors inorgànics tenen coeficients d'absorció alts i una fotoconductivitat bona. La substitució del full-lerè per nanocrystals semiconductors proporcionarà una recollida eficient de la llum pancromàtica. En segon lloc, les característiques del transport d'electrons o transport de forats dels materials nanocrystal·lins es poden ajustar fàcilment, com s'ha esmentat abans. El mateix nanocrystal semiconductor (per exemple, CdSe), que pot actuar com a recol·lector de llum i donador d'electrons en QDSSC, també pot actuar com a acceptor d'electrons en cèl·lules solars d'heterunió massiva formades per polímers i QD. A més, el transport d'electrons en aquests nanocrystals és, de fet, més ràpid que per als polímers (per a CdSe és de 600 cm²/(V·s) i per al P3HT és d'1,5 × 10⁻⁴ cm²/(V·s)), que normalment tenen propietats de transport de forats electrònics més altes (per al P3HT és de 3 × 10⁻³ cm²/(V·s)), la qual cosa fa que els nanocrystals semiconductors siguin excel·lents materials de transport d'electrons en cèl·lules solars híbrides [36, 37]. En tercer lloc, la sintonització de la banda prohibida en QD amb diferents mides de nanopartícules es pot utilitzar per fabricar

arquitectures de dispositius, com ara cèl·lules solars en tàndem, en què es poden obtenir les diferents bandes prohibides modificant un paràmetre en la reacció química. A més, l'alta relació superfície-volum dels nanocristalls proporciona una àrea interfacial considerable per a la separació de càrregues. En quart lloc, l'ús de materials que es poden processar en solució permet que aquests dispositius es puguin preparar a gran escala amb una producció a baix cost i la possibilitat d'obtenir dispositius sobre substrats flexibles, com succeeix en la fotovoltaica orgànica. Les cèl·lules solars basades en punts quàntics, com a material acceptor d'electrons, i els polímers semiconductors, com a material de transport de forats, han estat estudiats en el nostre grup [38]. En comparació amb les cèl·lules solars orgàniques completes, el rendiment d'aquest tipus de dispositius continua sent baix, amb dispositius que tenen una eficiència del 4,1% [39]. Malgrat això, cal dur a terme més experiments bàsics per controlar la nanomorfologia d'heterounió massiva i prevenir les pèrdues de càrrega degudes als processos de recombinació que es produeixen sota la il·luminació del dispositiu perquè coincideixin amb les eficiències de les cèl·lules solars orgàniques. El treball pioner en la fotogeneració de càrrega en capes de polímer-QD (el polímer era N-polivinil carbazole) [40] va utilitzar un fort biaix elèctric per separar els excitons formats en portadors lliures. No obstant això, aquests alts voltatges aplicats no s'observen en cèl·lules solars funcionals de polímer-QD, que, en les millors condicions, només mostren voltatges de circuit obert propers a 1 V. El 1996, Greenham *et al.*, combinant nanocristalls CdS o CdSe amb MEH-PPV, van aconseguir una eficiència històrica, que va obrir una nova ruta cap a cèl·lules solars híbrides més eficients basades en punts quàntics; el seu treball va assenyalar la importància del lligand als QD [41]. Altres autors com Cao i col·laboradors van dur a terme estudis complets centrats no només en la qualitat de la síntesi de nanocristalls, sinó també en el dissolvent utilitzat per formar la capa prima d'heterounió massiva [42]. En dispositius fabricats amb CdSe i MEH-PPV, es va mesurar una millora destacada que triplicava l'eficiència inicial utilitzant clorobenzè en lloc de toluè. D'altra banda, l'ús de punts quàntics PbS també va assenyalar la importància no només dels nivells energètics del punt quàntic en aquests dispositius, sinó també, una vegada més, la importància del lligand coordinant utilitzat, que pot marcar la diferència en el procés de transferència d'electrons en funció de la longitud de la cadena del lligand [43]. L'ús de polímers més cristal·lins, com el P3HT, va comportar millores importants en l'eficiència de les cèl·lules solars híbrides. L'ús dels posttracta-

ments de les capes fines preparades amb la tècnica de recobriments per centrifugació (*spin-coating*), incloent-hi tractament tèrmic [44] o tractaments químics amb àcids orgànics, va permetre assolir eficiències de conversió llum-energia superiors al 3% en condicions estàndard de mesura [45, 46]. Tots aquests tractaments de fabricació posteriors a la deposició del film van plantejar la qüestió de si hi ha la necessitat d'utilitzar lligands de coordinació en els QD o si, per contra, l'eliminació dels lligands millorarà els processos de transferència de càrrega entre el nanocristall i el polímer, i, per tant, l'eficiència dels dispositius. Per exemple, Haque i els seus col·laboradors van utilitzar un nou enfocament per sintetitzar *in situ* nanocristalls de CdS en una matriu de P3HT, i obtingueren eficiències del 2,17% a 1 sol [47, 48]. De la mateixa manera, s'ha publicat la fabricació de cèl·lules solars híbrides PPV/CdTe completament a partir de solucions aquoses. En aquest cas, els punts quàntics CdTe es van sintetitzar utilitzant 2-mercaptoetilamina com a lligand coordinant i van esdevenir solubles en aigua. El monòmer del polímer PPV (poli(p-fenilènilènilè)), soluble en aigua, es va polimeritzar en presència d'una solució de punts quàntics de CdTe, per la qual cosa la formació del polímer es va dur a terme *in situ* dins de la solució de QD. Els dispositius preparats amb aquest mètode van mostrar un rendiment del 2,14% a 1 sol [48]. D'altra banda, el 2002, la modificació de la morfologia dels nanocristalls del QD per part del grup del professor Alivisatos va representar un avenç important. La utilització de composicions amb forma de tetràpodes va augmentar l'eficiència del dispositiu a causa de l'increment del contacte interfacial a la nanoescala entre els nanocristalls i el polímer. No obstant això, l'augment de la longitud de la pota del nanocristall va comportar una disminució significativa en la solubilitat del material. En aquest sentit, es van desenvolupar diverses estratègies que utilitzaven mesclades binàries de dissolvents per controlar la separació de fases i poder resoldre aquest inconvenient [49, 50]. Els estudis inicials sobre tetràpodes CdSe i el polímer MDMO-PPV (poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilènilènilè]) van mostrar que, en condicions de mesura estàndard, l'eficiència estava per sota del 2% [51]. No obstant això, utilitzant 1,2,4-triclorobenzè, que té un punt d'ebullició de més de 200 °C, el mateix grup de recerca va duplicar l'eficiència del dispositiu [24, 52]. En aquest cas, el treball posterior per millorar l'absorció vermella de les cèl·lules solars mitjançant l'ús d'un polímer amb una banda electrònica de menys energia ha permès una millora marginal [53]. Tanmateix, el polímer PCPDTBT (poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-

b;3,4-b']ditiófen)-alt-4,7 (2,1,3-benzotiadiazole]] ha donat bons resultats en cèl·lules solars orgàniques pures i, també, en cèl·lules solars híbrides de polímer-QD. De fet, l'ús de PCPDTBT estén la resposta espectral dels dispositius i augmenta substancialment el valor de l'EQE i d'eficiències de més del 3% [54]. Ara bé, hi ha pocs exemples en la bibliografia en els quals s'utilitzin polímers de banda prohibida tan baixa i nanocristalls de punts quàntics per a la conversió d'energia solar.

Per tal d'obtenir dispositius més eficients, s'han dut a terme molts altres procediments alternatius. Per exemple, la modificació de les unitats de tiofè en la part final del polímer permet que el polímer s'uneixi més favorablement a les nanobarres [55]. No obstant això, l'eficiència més elevada s'ha obtingut amb la combinació de QD de CdS amb nanofils cristal·lins de P3HT. Els QD s'uneixen als nanofils per un procés en què intervé el solvent on participa l'intercanvi de lligands, fet que dona lloc a una separació controlada de la fase orgànica i inorgànica i a una eficiència del 4,1% [39]. Malgrat la major comprensió que es té de la relació entre l'eficiència del dispositiu i la morfologia, els estudis que investiguen les pèrdues de càrrega dels dispositius a causa dels processos de recombinació en dispositius polímer-QD encara són escassos [56]. Per la seva simplicitat, l'espectroscòpia de fotoluminescència ha estat àmpliament utilitzada quan s'investiguen processos de transferència de càrrega en capes híbrides de polímer-QD. Els polímers purament conductors com P3HT o PPV tenen una gran fotoluminescència, i la seva disminució en presència de QD pot indicar transferència d'electrons. Tanmateix, si l'espectre d'absorció del QD se superposa amb l'espectre de fotoluminescència del polímer, no es pot concloure si s'ha produït transferència d'electrons o transferència d'energia de ressonància de Förster (FRET, de *Förster resonance energy transfer*). Així, per estudiar els processos de transferència d'electrons, l'espectroscòpia de fotoluminescència s'ha convertit en un complement a altres tècniques espectroscòpiques, com ara l'absorció fotoinduída (PIA, de *photo-induced absorption*), la ressonància electrònica induïda per la llum (L-ESR, de *light induced electron spin resonance*) o l'espectroscòpia d'absorció transitòria (L-TAS, de *light induced transient absorbance*) [35]. També és clau tenir en compte que no només la morfologia de la capa prima d'heterounió massiva determinarà els processos de transferència de càrrega interfacial entre el polímer i el punt quàntic, sinó que també ho farà la dimensionalitat nanocristal·lina, tal com s'ha demostrat utilitzant espec-

troscòpia transitòria de fotoconductivitat [54]. La investigació sobre cèl·lules solars d'heterounió polímer-QD exigeix una atenció especial als processos elementals dins d'aquests dispositius i els seus factors limitats. Els nanocristalls semiconductors tenen avantatges com a acceptors d'electrons en comparació amb els derivats del full·lerè, com ara unes propietats d'absorció més bones. A més, l'ús de nanocristalls elongats pot tenir un efecte positiu en el rendiment del dispositiu. Tanmateix, les eficiències reportades per a les cèl·lules solars d'heterounió polímer-QD són encara inferiors a les de les cèl·lules solars de polímer-full·lerè d'última generació. Cal una major comprensió de la recombinació de portadors de càrrega per descobrir la importància de la química superficial dels nanocristalls semiconductors col·loïdals i la morfologia dels nanocristalls en el rendiment dels dispositius. Així mateix, per al desenvolupament futur en aquest camp, també és necessari obtenir una comprensió més detallada de les pèrdues de recombinació de càrrega que limiten el rendiment del dispositiu en condicions de treball [32].

Finalment, cal esmentar les publicacions més recents en què es reemplacen els QD de PbX o CdX (X = S, Se, Te) per altres composicions que tenen una major capacitat d'absorbir llum, com les perovskites. Aquests materials, amb estructura ABX₃ (A = Cs, formamidini, metil amoni, B = Pb, X = Br, I), comparteixen —tant en la forma massissa com en punts quàntics— la tolerància als defectes, l'alta conductivitat de càrrega i un temps de vida llarg dels transportadors de càrrega. Així, actualment, les cel·les de perovskita en capa són l'alternativa més ferma per assolir altes eficiències tant en dispositius d'unió única com en dispositius multiunió [57]. D'altra banda, els punts quàntics de perovskita aporten estabilitat a l'hora de mantenir l'estructura cúbica, reducció de la migració iònica i supressió de la recombinació no radiativa, aspectes que comporten més estabilitat amb el temps i menys pèrdues de voltatge de circuit obert [58]. Els esforços s'han centrat a provar composicions diferents, especialment en relació amb el catió A, en què s'ha assolit el rècord d'eficiència d'un 18,1% amb triòdud de plom i formamidini (FAPbI₃) [59].

Conclusions

Aquest article vol posar en relleu el gran repte que implica l'ús de nanocristalls semiconductors com a materials recollidors de llum i/o acceptors d'electrons en noves arquitectu-

res de cèl·lules solars fotovoltaïques. Tot i que aquests sistemes tenen una eficiència que encara es troba una mica per darrere de la de les millors cèl·lules solars preparades amb capes de perovskita, la major comprensió que es té de l'efecte de la nanomorfologia en l'eficiència, especialment mitjançant el control de la recombinació, sens dubte ajudarà a millorar el rendiment dels dispositius. La possibilitat d'utilitzar aquests materials barats per a aplicacions fotovoltaïques indubtablement atraurà més investigadors, tant de l'àmbit acadèmic com de la indústria. Tot i així, la naturalesa dels materials emprats en els nanocristalls semiconductors planteja preocupacions respecte a la toxicitat d'aquests nous dispositius. De fet, és desitjable l'ús de materials no tòxics i abundants al planeta Terra, com el sulfur de bismut o perovskites basades en estany, tot i que per ara tenen una eficiència molt inferior a la de les cèl·lules solars d'última generació.

Agraïments

Emilio Palomares agraeix a la Societat Catalana de Química la seva invitació a parlar del Premi Nobel de Química de l'any 2023. També agraeix a Elsevier® l'autorització per adaptar les figures i el text de l'article de Josep Albero, John N. Clifford i Emilio Palomares titulat «Quantum dot based molecular solar cells», publicat a *Coordination Chemistry Reviews*, 263-264 (2014), p. 53-64.

Referències

- [1] EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. «Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals». *JETP Lett.* [en línia], 34 (1981), p. 363-366. <<https://doi.org/10.1134/S0021364023130040>>.
- [2] BRUS, L. E. «A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites». *J. Chem. Phys.* [en línia], 79 (1983), p. 5566-5571. <<https://doi.org/10.1063/1.445676>>.
- [3] MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. «Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 115 (1993), p. 8706-8715. <<https://doi.org/10.1021/ja00072a025>>.
- [4] NOZIK, A. J.; BEARD, M. C.; LUTHER, J. M.; LAW, M.; ELLINGSON, R. J.; JOHNSON, J. C. «Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells». *Chem. Rev.* [en línia], 110 (2010) p. 6873-6890. <<https://doi.org/10.1021/cr900289f>>.
- [5] NOZIK, A. J. «Nanoscience and nanostructures for photovoltaics and solar fuels». *Nano Lett.* [en línia], 10 (2010), p. 2735-2741. <<https://doi.org/10.1021/nl102122x>>.
- [6] TANG, J.; KEMP, K. W.; HOOGLAND, S.; JEONG, K. S.; LIU, H.; LEVINA, L.; FURUKAWA, M.; WANG, X.; DEBNATH, R.; CHA, D.; CHOU, K. W.; FISCHER, A.; AMASSIAN, A.; ASBURY, J. B.; SARGENT, E. H. «Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation». *Nat. Mater.* [en línia], 10 (2011), p. 765-771. <<https://doi.org/10.1038/nmat3118>>.
- [7] EHRLER, B.; MUSSELMAN, K. P.; BÖHM, M. L.; MORGENSTERN, F. S. F.; VAYNZOF, Y.; WALKER, B. J.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L.; GREENHAM, N. C. «Preventing interfacial recombination in colloidal quantum dot solar cells by doping the metal oxide». *ACS Nano* [en línia], 7 (2013), p. 4210-4220. <<https://doi.org/10.1021/nn400656n>>.
- [8] MA, W.; SWISHER, S. L.; EWERS, T.; ENGEL, J.; FERRY, V. E.; ATWATER, H. A.; ALIVISATOS, A. P. «Photovoltaic performance of ultra-small PbSe quantum dots». *ACS Nano* [en línia], 5 (2011), p. 8140-8147. <<https://doi.org/10.1021/nn202786g>>.
- [9] TANG, J.; LIU, H.; ZHITOMIRSKY, D.; HOOGLAND, S.; WANG, X.; FURUKAWA, M.; LEVINA, L.; SARGENT, E. H. «Quantum junction solar cells». *Nano Lett.* [en línia], 12 (2012), p. 4889-4894. <<https://doi.org/10.1021/nl302436r>>.
- [10] TANG, J.; SARGENT, E. H. «Infrared colloidal quantum dots for photovoltaics: Fundamentals and recent progress». *Adv. Mater.* [en línia], 23 (2011), p. 12-29. <<https://doi.org/10.1002/adma.201001491>>.
- [11] BARKHOUSE, D. A. R.; DEBNATH, R.; KRAMER, I. J.; ZHITOMIRSKY, D.; PATTANYUS-ABRAHAM, A. G.; LEVINA, L.; ETGAR, L.; GRÄTZEL, M.; SARGENT, E. H. «Depleted bulk heterojunction colloidal quantum dot photovoltaics». *Adv. Mater.* [en línia], 23 (2011), p. 3134-3138. <<https://doi.org/10.1002/adma.201101065>>.
- [12] CHOI, J. J.; WENGER, W. N.; HOFFMAN, R. S.; LIM, Y.-F.; LURIA, J.; JASINIENIAK, J.; MAROHN, J. A.; HANRATH, T. «Solution-processed nanocrystal quantum dot tandem solar cells». *Adv. Mater.* [en línia], 23 (2011), p. 3144-3148. <<https://doi.org/10.1002/adma.201100723>>.
- [13] WANG, X.; KOLEILAT, G. I.; TANG, J.; LIU, H.; KRAMER, I. J.; DEBNATH, R.; BRZozowski, L.; BARKHOUSE, D. A. R.; LEVINA, L.; HOOGLAND, S.; SARGENT, E. H. «Tandem colloidal quantum dot solar cells employing a graded recombination layer». *Nat. Photonics* [en línia], 5 (2011), p. 480-484. <<https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.123>>.

- [14] BROWN, P. R.; LUNT, R. R.; ZHAO, N.; OSEDACH, T. P.; WANGER, D. D.; CHANG, L.-Y.; BAWENDI, M. G.; BULOVIC, V. «Improved current extraction from ZnO/PbS quantum dot heterojunction photovoltaics using a MoO₃ interfacial layer». *Nano Lett.* [en línia], 11 (2011), p. 2955-2961.
- [15] EHRLER, B.; WALKER, B. J.; BÖHM, M. L.; WILSON, M. W. B.; VAYNZOF, Y.; FRIEND, R. H.; GREENHAM, N. C. «In situ measurement of exciton energy in hybrid singlet-fission solar cells». *Nat. Commun.* [en línia], 3 (2012), p. 1019. <<https://doi.org/10.1038/ncomms2012>>.
- [16] SEMONIN, O. E.; LUTHER, J. M.; CHOI, S.; CHEN, H.-Y.; GAO, J.; NOZIK, A. J.; BEARD, M. C. «Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell». *Science* [en línia], 334 (2011), p. 1530-1533. <<https://doi.org/10.1126/science.1209845>>.
- [17] KLEM, E. J. D.; GREGORY, C. W.; CUNNINGHAM, G. B.; HALL, S.; TEMPLE, D. S.; LEWIS, J. S. «Planar PbS quantum dot/C 60 heterojunction photovoltaic devices with 5.2% power conversion efficiency». *Appl. Phys. Lett.* [en línia], 100 (2012), p. 173109. <<https://doi.org/10.1063/1.4707377>>.
- [18] LEE, J.-W.; SON, D.-Y.; AHN, T. K.; SHIN, H.-W.; KIM, I. Y.; HWANG, S.-J.; KO, M. J.; SUL, S.; HAN, H.; PARK, N.-G. «Quantum-dot-sensitized solar cell with unprecedentedly high photocurrent». *Sci. Rep.* [en línia], 3 (2013), p. 1050.
- [19] SANTRA, P. K.; KAMAT, P. V. «Mn-doped quantum dot sensitized solar cells: A strategy to boost efficiency over 5%». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 134 (2012), p. 2508-2511. <<https://doi.org/10.1021/ja211224s>>.
- [20] KAMAT, P. V. «Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics». *J. Phys. Chem. Lett.* [en línia], 4 (2013), p. 908-918. <<https://doi.org/10.1021/jz400052e>>.
- [21] PAN, Z.; ZHAO, K.; WANG, J.; ZHANG, H.; FENG, Y.; ZHONG, X. «Near infrared absorption of CdSexTe1-x alloyed quantum dot sensitized solar cells with more than 6% efficiency and high stability». *ACS Nano* [en línia], 7 (2013), p. 5215-5222. <<https://doi.org/10.1021/nn400947e>>.
- [22] ZHANG, H.; CHENG, K.; HOU, Y. M.; FANG, Z.; PAN, Z. X.; WU, W. J.; HUA, J. L.; ZHONG, X. H. «Efficient CdSe quantum dot-sensitized solar cells prepared by a postsynthesis assembly approach». *Chem. Commun.* [en línia], 48 (2012), p. 11235-11237. <<https://doi.org/10.1039/c2cc36526j>>.
- [23] RÜHLE, S.; SHALOM, M.; ZABAN, A. «Quantum-dot-sensitized solar cells». *ChemPhysChem* [en línia], 11 (2010), p. 2290-2304. <<https://doi.org/10.1002/cphc.201000069>>.
- [24] SUN, B.; SNAITH, H. J.; DHOOT, A. S.; WESTENHOFF, S.; GREENHAM, N. C. «Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency». *J. Appl. Phys.* [en línia], 97 (2005), p. 014914. <<https://doi.org/10.1063/1.1804613>>.
- [25] JOVANOVSKI, V.; GONZÁLEZ-PEDRO, V.; GIMÉNEZ, S.; AZACETA, E.; CABAÑERO, G.; GRANDE, H.; TENA-ZAERA, R.; MORA-SERÓ, I.; BISQUERT, J. «A sulfide/polysulfide-based ionic liquid electrolyte for quantum dot-sensitized solar cells». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 133 (2011), p. 20156-20159. <<https://doi.org/10.1021/ja2096865>>.
- [26] CHAKRAPANI, V.; BAKER, D.; KAMAT, P. V. «Understanding the role of the sulfide redox couple (S²⁻/S_n²⁻) in quantum dot-sensitized solar cells». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 133 (2011), p. 9607-9615. <<https://doi.org/10.1021/ja203131b>>.
- [27] MORA-SERÓ, I.; GIMÉNEZ, S.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; GÓMEZ, R.; SHEN, Q.; TOYODA, T.; BISQUERT, J. «Recombination in quantum dot sensitized solar cells». *Acc. Chem. Res.* [en línia], 42 (2009), p. 1848-1857. <<https://doi.org/10.1021/ar900134d>>.
- [28] MORA-SERÓ, I.; BISQUERT, J. «Breakthroughs in the development of semiconductor-sensitized solar cells». *J. Phys. Chem. Lett.* [en línia], 1 (2010), p. 3046-3052. <<https://doi.org/10.1021/jz100863b>>.
- [29] BAREA, E. M.; SHALOM, M.; GIMÉNEZ, S.; HOD, I.; MORA-SERÓ, I.; ZABAN, A.; BISQUERT, J. «Design of injection and recombination in quantum dot sensitized solar cells». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 132 (2010), p. 6834-6839. <<https://doi.org/10.1021/ja101752d>>.
- [30] MORA-SERÓ, I.; GIMÉNEZ, S.; MOEHL, T.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; LANA-VILLAREAL, T.; GÓMEZ, R.; BISQUERT, J. «Factors determining the photovoltaic performance of a CdSe quantum dot sensitized solar cell: The role of the linker molecule and of the counter electrode». *Nanotechnology* [en línia], 19 (2008), p. 424007 <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/42/424007>>.
- [31] KAMAT, P. V. «Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters». *J. Phys. Chem. C.* [en línia], 112 (2008), p. 18737-18753. <<https://doi.org/10.1021/jp806791s>>.
- [32] MARTÍNEZ-FERRERO, E.; SERÓ, I. M.; ALBERO, J.; GIMÉNEZ, S.; BISQUERT, J.; PALOMARES, E. «Charge transfer kinetics in CdSe quantum dot sensitized solar cells». *Phys. Chem. Chem. Phys.* [en línia], 12 (2010), p. 2819-2821. <<https://doi.org/10.1039/b924970b>>.
- [33] SALANT, A.; SHALOM, M.; HOD, I.; FAUST, A.; ZABAN, A.; BANIN, U. «Quantum dot sensitized solar cells with improved efficiency prepared using electrophoretic deposition». *ACS Nano* [en línia], 4 (2010), p. 5962-5968. <<https://doi.org/10.1021/nn1018208>>.

- [34] SUN, S.-S.; SARICIFICI, N. S. *Organic photovoltaics: Mechanisms, materials and devices*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [35] BORCHERT, H. «Elementary processes and limiting factors in hybrid polymer/nanoparticle solar cells». *Energy Environ. Sci.* [en línea], 3 (2010), p. 1682-1694. <<https://doi.org/10.1039/c0ee00181c>>.
- [36] SAUNDERS, B. R.; TURNER, M. L. «Nanoparticle-polymer photovoltaic cells». *Adv. Colloid Interface Sci.* [en línea], 138 (2008), p. 1-23. <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.09.001>>.
- [37] HAUFF, E. von; PARISI, J.; DYAKONOV, V. «Field effect measurements on charge carrier mobilities in various polymer-fullerene blend compositions». *Thin Solid Films* [en línea], 511-512 (2006), p. 506-511. <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.025>>.
- [38] MARTÍNEZ-FERRERO, E.; ALBERO, J.; PALOMARES, E. «Materials, nanomorphology, and interfacial charge transfer reactions in quantum dot/polymer solar cell devices». *J. Phys. Chem. Lett.* [en línea], 1 (2010), p. 3039-3045. <<https://doi.org/10.1021/jz101228z>>.
- [39] REN, S.; CHANG, L.-Y.; LIM, S.-K.; ZHAO, J.; SMITH, M.; ZHAO, N.; BULOVIĆ, V.; BAWENDI, M.; GRADEČAK, S. «Inorganic-organic hybrid solar cell: Bridging quantum dots to conjugated polymer nanowires». *Nano Lett.*, 11 (2011), p. 3998-4002. <<https://doi.org/10.1021/nl202435t>>.
- [40] WANG, Y.; HERRON, N. «Semiconductor nanocrystals in carrier-transporting polymers: Charge generation and charge transport». *J. Lumin.* [en línea], 70 (1996), p. 48-59. <[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00043-9](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00043-9)>.
- [41] GREENHAM, N.; PENG, X.; ALIVISATOS, A. «Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity». *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* [en línea], 54 (1996), p. 17628-17637. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17628>>.
- [42] HAN, L.; QIN, D.; JIANG, X.; LIU, Y.; WANG, L.; CHEN, J.; CAO, Y. «Synthesis of high quality zinc-blende CdSe nanocrystals and their application in hybrid solar cells». *Nanotechnology*. [en línea], 17 (2006), p. 4736-4742. <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/18/035>>.
- [43] CHANG, T.-W. F.; MUSIKHIN, S.; BAKUEVA, L.; LEVINA, L.; HINES, M. A.; CYR, P. W.; SARGENT, E. H. «Efficient excitation transfer from polymer to nanocrystals». *Appl. Phys. Lett.* [en línea], 84 (2004), p. 4295-4297. <<https://doi.org/10.1063/1.1755414>>.
- [44] OLSON, J. D.; GRAY, G. P.; CARTER, S. A. «Optimizing hybrid photovoltaics through annealing and ligand choice». *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* [en línea], 93 (2009), p. 519-523. <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.022>>.
- [45] ZHOU, Y.; RIEHLE, F. S.; YUAN, Y.; SCHLEIERMACHER, H.-F.; NIGGEMANN, M.; URBAN, G. A.; KRÜGER, M. «Improved efficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly(3-hexylthiophene)». *Appl. Phys. Lett.* [en línea], 96 (2010), p. 013304. <<https://doi.org/10.1063/1.3280370>>.
- [46] CELIK, D.; KRUEGER, M.; VEIT, C.; SCHLEIERMACHER, H. F.; ZIMMERMANN, B.; ALLARD, S.; DUMSCH, I.; SCHERF, U.; RAUSCHER, F.; NIYAMAKOM, P. «Performance enhancement of CdSe nanorod-polymer based hybrid solar cells utilizing a novel combination of post-synthetic nanoparticle surface treatments». *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* [en línea], 98 (2012), p. 433-440. <<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.049>>.
- [47] DOWLAND, S.; LUTZ, T.; WARD, A.; KING, S. P.; SUDLOW, A.; HILL, M. S.; MOLLOY, K. C.; HAQUE, S. A. «Direct growth of metal sulfide nanoparticle networks in solid-state polymer films for hybrid inorganic-organic solar cells». *Adv. Mater.* [en línea], 23 (2011), p. 2739-2744. <<https://doi.org/10.1002/adma.201100625>>.
- [48] LEVENTIS, H. C.; KING, S. P.; SUDLOW, A.; HILL, M. S.; MOLLOY, K. C.; HAQUE, S. A. «Nanostructured hybrid polymer/inorganic solar cell active layers formed by controllable in situ growth of semiconducting sulfide networks». *Nano Lett.* [en línea], 10 (2010), p. 1253-1258. <<https://doi.org/10.1021/nl903787j>>.
- [49] HUYNH, W. U.; DITTMER, J. J.; ALIVISATOS, A. P. «Hybrid nanorod-polymer solar cells». *Science* [en línea], 295 (2002), p. 2425-2427. <<https://doi.org/10.1126/science.1069156>>.
- [50] HUYNH, W. U.; DITTMER, J. J.; LIBBY, W. C.; WHITING, G. L.; ALIVISATOS, A. P. «Controlling the morphology of nanocrystal-polymer composites for solar cells». *Adv. Funct. Mater.* [en línea], 13 (2003), p. 73-79. <<https://doi.org/10.1002/adfm.200390009>>.
- [51] SUN, B.; MARX, E.; GREENHAM, N. C. «Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers». *Nano Lett.* [en línea], 3 (2003), p. 961-963. <<https://doi.org/10.1021/nl0342895>>.
- [52] WU, Y.; ZHANG, G. «Performance enhancement of hybrid solar cells through chemical vapor annealing». *Nano Lett.*, 10 (2010), p. 1628-1631. <<https://doi.org/10.1021/nl904095n>>.
- [53] WANG, P.; ABRUSCI, A.; WONG, H. M. P.; SVENSSON, M.; ANDERSSON, M. R.; GREENHAM, N. C. «Photoinduced charge transfer and efficient solar energy conversion in a blend of a red polyfluorene copolymer with CdSe nanoparticles». *Nano Lett.* [en línea], 6 (2006), p. 1789-1793. <<https://doi.org/10.1021/nl061085q>>.
- [54] DAYAL, S.; KOPIDAKIS, N.; OLSON, D. C.; GINLEY, D. S.; RUMBLES, G. «Photovoltaic devices with a low band gap polymer and CdSe nanostructures exceeding 3% efficiency». *Nano Lett.*

[en línia], 10 (2010), p. 239-242. <<https://doi.org/10.1021/nl903406s>>.

[55] LIU, J.; TANAKA, T.; SIVULA, K.; ALIVISATOS, A. P.; FRÉCHET, J. M. J. «Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal - Polymer composites in hybrid solar cells». *J. Am. Chem. Soc.* [en línia], 126 (2004), p. 6550-6551. <<https://doi.org/10.1021/ja0489184>>.

[56] PIENKA, M.; WISCH, J.; BÖGER, S.; PARISI, J.; DYAKONOV, V.; ROGACH, A.; TALAPIN, D.; WELLER, H. «Photogeneration of charge carriers in blends of conjugated polymers and semiconducting nanoparticles». *Thin Solid Films* [en línia], 451-452 (2004), p. 48-53. <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.040>>.

[57] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. *Best research-cell efficiency chart*, 2024. <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>.

[58] HAO, M.; DING, S.; GAZNAGHI, S.; CHENG, H.; WANG, L. «Perovskite quantum dot solar cells: Current status and future outlook». *ACS Energy Lett.* [en línia], 9 (2024), p. 308-322. <<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c01983>>.

[59] AQOMA, H.; LEE, S.-H.; IMRAN, I. F.; HWANG, J.-H.; LEE, S.-H.; JANG, S.-Y. «Alkyl ammonium iodide-based ligand exchange strategy for high-efficiency organic-cation perovskite quantum dot solar cells». *Nat. Energy* [en línia], 9 (2024), p. 324-332. <<https://doi.org/10.1038/s41560-024-01450-9>>.



E. Martínez-Ferrero



E. Palomares

Eugenia Martínez-Ferrero és doctora en química, especialista en ciència de materials. La seva recerca, des de fa més de quinze anys, està centrada en dispositius optoelectrònics com les cel·les solars i els díodes electroluminescents orgànics (OLED) per trobar la manera de millorar-ne l'eficiència, l'estabilitat i l'escalabilitat. És autora de més de setanta articles relacionats amb aquests camps de recerca. Actualment treballa a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ).

Emilio Palomares és doctor en química, professor de la Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA) i cap de grup a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ). Els seus interessos científics estan focalitzats en la preparació de materials per a la producció d'energia i les aplicacions biomèdiques, en concret, els dispositius fotovoltaics, l'electrocatalisi, els processos de transferència de càrrega i la nanociència. És autor de més de dues-centes vuitanta publicacions en aquests temes, de dos capítols de llibre i de sis patents.