



---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“PELICULAS DELGADAS DE ZnO PREPARADAS DE  
PARTÍCULAS NANO ESTRUCTURADAS EXTRAÍDAS DE  
UN PRODUCTO COMERCIAL: CARACTERIZACIÓN Y SU  
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES.”**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**MAHMOUD NABIL HASSAN MAHMOUD**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

**OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO**

**2018**

Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen de Grado y hubiera sido aprobado por el sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él.

## **AGRADECIMIENTOS**

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios y el desarrollo de este trabajo de tesis.
- A la Unidad de Posgrado e Investigación de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán por todo el apoyo y las facilidades brindadas.
- Al centro de investigación y de estudios avanzados (CINVESTAV) unidad Mérida por brindar todas las facilidades durante el trabajo que se llevó a cabo en sus laboratorios.

## RESUMEN

El propósito de la presente tesis es la recuperación de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) de uno de los productos comerciales conteniéndolo. El ZnO recuperado, se crece sobre sustratos de vidrio y se evalúan sus propiedades físicas y ópticas.

ZnO es un aditivo esencial en numerosos de materiales comerciales como lubricantes, pinturas, pigmentos, champús y cremas de calamina. Debido a su alta estabilidad como semiconductor de óxido y su alta transmisión óptica en el rango de luz visible, ZnO se convirtió en un material importante para diferentes aplicaciones tecnológicas. Tales aplicaciones incluyen dispositivos fotovoltaicos de películas delgadas.

En el presente trabajo, ZnO se extrae químicamente del producto comercial "pomada de la campana", una crema de calamina muy común en el mercado mexicano. El ZnO extraído se obtiene en una forma coloidal que contiene las partículas más pequeñas en tamaño y como un precipitado de partículas relativamente más grandes. Se toma una muestra del coloide antes de aplicar una agitación magnética de 400 rpm durante 18 horas, luego se toma otra muestra. Se llevó a cabo un análisis Zetasizer en las 2 muestras, que mostró que la mayoría de las partículas en el coloide están en el nano tamaño, que oscila entre ~ 35 nm y ~ 100 nm, y que la agitación magnética sirvió para homogeneizar las partículas en el coloide.

La técnica de recubrimiento por centrifugado (spin coating) se aplica para crecer las partículas de ZnO sobre sustratos de vidrio corning. Después de algunos ensayos y cambios en los parámetros de crecimiento, se logran películas delgadas uniformes de ZnO utilizando un spin coating dinámico, una mezcla del coloide y el precipitado, 3000 rpm, 15 segundos de tiempo de rotación, 5 minutos de precalentamiento de 120 °C para crecer diferentes capas, y 1 hora de recocido a 550 °C. Las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) mostraron propiedades morfológicas similares para todas las películas crecidas. Las películas presentaron partículas nanoestructuradas de diferentes planos y tamaños, distribuidas en capas porosas.

Las medidas de espesor para 4 películas delgadas crecidas con los mismos parámetros en 1, 3, 5 y 7 capas se realiza usando imágenes transversales de SEM, que mostraron los siguientes valores respectivamente: 0,258  $\mu\text{m}$ , 0,469  $\mu\text{m}$ , 0,689  $\mu\text{m}$  y 0,895  $\mu\text{m}$ .

Realizamos un análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) y sólo aparecen las líneas espectrales características del oxígeno y el zinc. Análisis de difracción de rayos X también confirmó sólo ZnO crecido, ya que el patrón de difracción obtenido coincide con el patrón del ZnO estándar en su estructura cristalina hexagonal de wurtzita. El ZnO crecido es policristalino con buena cristalinidad, como indican 9 picos agudos presentes en el patrón de difracción. Se indicó una deformación expansiva de  $2.33207 \times 10^{-4}$  en los cristales del ZnO, aumentando su volumen por 0.7282%. Los parámetros cristalinos son  $a = b = 3.258241 \text{ \AA}$  y  $c = 5.217455 \text{ \AA}$ . El tamaño cristalino promedio calculado con el método de Williamson-Hall es  $D = 49.7 \text{ nm}$ . La densidad de dislocación ( $\delta$ ) es de  $4.0469 \times 10^{-4} (\text{nm})^{-2}$  y la longitud del enlace Zn-O (L) es 2.695454  $\text{\AA}$ .

De acuerdo con los resultados de la espectroscopia ultravioleta-visible, las muestras tienen una alta transmitancia en todo el rango visible y parte del infrarrojo cercano. La transmitancia disminuye al aumentar el espesor de las muestras. Los resultados de transmitancia son  $\sim 80\%$ , 68.5%, 61.5%, y 45%. Hallamos los valores del bandgap óptico con la relación de Tauc: 3.760 eV, 3.794 eV, 3.821 eV y 3.868 eV. El alto valor del bandgap sugiere un efecto de confinamiento cuántico debido a la existencia de las partículas más pequeñas ( $\sim 35 \text{ nm}$ ) indicadas en el análisis Zetasizer.

Las propiedades físicas y ópticas de las películas del ZnO preparadas con las partículas recuperadas del producto comercial han mostrado valores comparables con otras películas de ZnO obtenidas por otras técnicas. Las películas de ZnO obtenidas aplican para fabricar celdas solares de tercera generación, especialmente celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC). Se recomienda para el futuro mejorar aún más la uniformidad de las películas, y fabricar una DSSC usando la metodología presentada para preparar la capa del ZnO.

## ABSTRACT

The purpose of the present thesis is the recovery of nano particles of Zinc Oxide (ZnO) from one of the many commercial products that includes ZnO in its composition. Once the ZnO is recovered from the product, it is to be grown on glass substrates. The physical and optical characteristics of the ZnO thin films are then to be studied and evaluated for their application\ in third generation solar cells.

ZnO is an essential additive in numerous of commercial materials like lubricants, paints, pigments, shampoos and calamine creams. Due to its high stability as an oxide semiconductor and its high optical transmission in the range of visible light, ZnO became an important material for different technological applications. Such applications include; optical devices, optoelectronics, flat screens, liquid crystal displays, transparent electronics and thin film photovoltaic devices.

In the present work, ZnO is chemically extracted from the comercial product “pomada de la campana”, a calamine cream which is very common in the mexican market. The extracted ZnO is obtained in a colloidal form that contains the smallest particles in size, and as a precipitate of relatively bigger particles. A sample is taken from the colloid before magnetic stirring of 400 rmp is applied for 18 hours, then another sample is taken. A Zetasizer analysis was carried on the 2 samples, which showed that the majority of the particles in the colloide are in the nano size, ranging from ~35 nm to ~100 nm, and that the magnetic stirring served in homogenizing the particles in the colloide.

Spin coating tecnique is applied to grow the ZnO particles on corning glass substrates. After some trials and changes in the growing parameters, uniform thin films of ZnO are achieved using dynamic spin coating, a mixture of the colloide and the precipitate, 3000 rpm, 15 seconds of rotating time, 5 minutes of 120 C of preheating to grow different layers, and 1 hour of annealing at 550 C. The images of scanning electron microscope (SEM) showed similar morphological properties for all the grown films. The films presented nano structured particles of different plans and sizes, distributed in porous layers.

Thickness measurements for 4 ZnO thin films grown with the same parameters in 1, 3, 5, and 7 layers are done using SEM cross sectional images, which gave the following results respectively: 0.258  $\mu\text{m}$ , 0.469  $\mu\text{m}$ , 0.689  $\mu\text{m}$ , and 0.895  $\mu\text{m}$ .

Energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS) is performed on the samples, where only the characteristic spectral lines of Oxygen and zinc appeared. The X ray diffraction analysis also confirmed the existence of only ZnO grown on the samples, as the diffraction pattern obtained coincide with the pattern of the standard ZnO in its hexagonal wurtzite crystal structure. The grown ZnO is polycrystalline with good crystallinity, which is indicated by 9 sharp peaks presented in the diffraction pattern. an expansive tensile deformation of  $2.33207 \times 10^{-4}$  affecting the ZnO cristales, increasing their volume by 0.7282%. The cristaline parameters are said to be  $a = b = 3.258241 \text{ \AA}$  and  $c = 5.217455 \text{ \AA}$ . The average crystalline size calculated using Williamson-hall method is  $D = 49.7 \text{ nm}$ . The dislocation density ( $\delta$ ) is  $4.0469 \times 10^{-4} (\text{nm})^{-2}$  the length of the Zn-O bond (L) is 2.695454  $\text{\AA}$ .

According to the ultraviolet–visible spectroscopy results, the samples have high transmittance in all the visible light wavelength range and part of the near infrared. The transmittance decreases with increasing the samples' thickness. Transmittance given results are  $\sim 80\%$ , 68.5%, 61.5%, y 45%. The optical bandgaps was found using tauc's relation which gave the following results: 3.760 eV, 3.794 eV, 3.821 eV y 3.868 eV. The incremented value of the samples' bandgaps suggests a quantum confinement effect due to the existence of the smallest particles ( $\sim 35 \text{ nm}$ ) indicated in the Zetasizer analysis.

The physical and optical properties of the ZnO films prepared with the particles recovered from the commercial product have shown values comparable with other ZnO films obtained by other techniques. The ZnO films obtained in this work could be used in the fabrication of third generation solar cells, especially Dye sensitized solar cells. It is recommended for future investigations to search improving the uniformity of the films yet more, and to fabricate a DSSC using the presented methodology in the preparation of the ZnO layer.

# ÍNDICE

LISTA DE TABLAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS .....	IX
CAPÍTULO I .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1    Objetivos .....	3
1.1.1    Objetivo General .....	3
1.1.2    Objetivos Específicos .....	3
CAPÍTULO II .....	4
MARCO TEÓRICO.....	4
2.1    Energía solar y propiedades de la luz .....	4
2.1.1    Irradiación y espectro solar .....	4
2.1.2    Propiedades de La Luz y su interacción con la materia .....	6
2.2.2.1    Refracción .....	7
2.2.2.2    Dispersión .....	9
2.2.2.3    Reflexión especular y difusa.....	10
2.2.2.4    Dispersión de luz en medios .....	11
2.2.2.5    Absorción .....	12
2.2    El óxido de zinc (ZnO) .....	14
2.2.1    Formas y propiedades del material .....	14
2.2.2    Aplicaciones del ZnO .....	16
2.3    Métodos de crecimiento de películas delgadas .....	17
2.3.1    Proceso de Sol-gel .....	17
2.3.2    Técnica de Spin coating (recubrimiento por centrifugación) .....	18
2.4    Las celdas solares y la energía fotovoltaica .....	21
2.4.1    Celdas solares de primera generación .....	23
2.4.1.1    Celda solar de silicio monocristalina / monocristalina .....	25
2.4.1.2    Celda solar de silicio policristalino (Poly-Si o Mc-Si) .....	26
2.4.2    Celdas solares de segunda generación .....	27
2.4.2.1    Celda solar de silicio amorfo (a-Si).....	28
2.4.2.2    Celda solar de telurio de cadmio (CdTe).....	30

2.4.2.3 Celda solar de Seleniuro de galio de indio y cobre (CIGS) .....	32
2.4.3 Celdas solares de tercera generación	33
2.4.3.1 El uso de la nanotecnología en tecnología fotovoltaica (PV).....	34
2.4.3.2 Celdas solares orgánicas .....	36
2.4.3.3 Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) .....	40
2.4.3.4 Celdas solares de perovskita .....	47
CAPÍTULO III .....	52
METODOLOGÍA.....	52
3.1 Materiales	52
3.2 Equipos y métodos de medición y caracterización	52
3.2.1 Zetasizer	53
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido SEM	58
3.2.3 Difracción de rayos X	60
3.2.4 Espectroscopía Óptica UV-vis	65
3.3 Desarrollo experimental	67
3.3.1 Extracción, optimización y caracterización del Óxido de zinc	67
3.3.2 Depósito del oxidó de zinc en unas películas delgadas	68
3.3.3 Caracterización física y óptica de las películas de ZnO	69
CAPÍTULO IV .....	70
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	70
4.1 Zetasizer	70
4.2 Las películas crecidas	72
4.3 SEM	73
4.4 Difracción de rayos X	78
4.5 Estudio Óptico	85
CAPÍTULO V .....	89
CONCLUSIONES.....	89
5.1 Recomendaciones	90
REFERENCIAS.....	91

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades físicas de a-Si, CdTe y CIGS (Lee & Ebong, 2015).....	28
Tabla 2. Los parámetros de spin-coating utilizados. ....	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de luz basado en longitudes de onda.....	5
Figura 2. El espectro extraterrestre, y un espectro en la superficie de la Tierra (Quaschnig, 2005).....	6
Figura 3. Ejemplos de la interacción de la luz y la materia. (a) Reflexión especular en una superficie lisa. (b) Lustrosa reflexión del papel con una superficie ligeramente rugosa. (c) Reflexión difusa de una pared encalada; no absorción. d) Reflexión difusa con la absorción de las longitudes de ondas más cortas en una pared pintada de color amarillo (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013). ....	7
Figura 4. Ejemplos de la interacción de la luz y la materia. (a) Refracción. En el medio más denso (inferior), la luz viaja más lentamente y en una dirección cambiada. (b) Dispersión, no selectivo de color (leche fuertemente diluida). (c) Absorción sin dispersión (medio claro). Después de que el azul ha sido absorbido, el rayo de luz restante es amarillo. (d) Absorción de azul y verde, dispersión adicional de la luz (medio turbio como la sangre) (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013). ....	7
Figura 5. Imagen de onda de refracción (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013). ....	8
Figura 6. Refracción en la interfaz de dos medios (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).....	9
Figura 7. Dispersión en un prisma. La refracción depende del color: la luz azul-violeta se refracta más que la luz roja (Nelson, n.d.).....	10
Figura 8. Reflexión especular y difusa (Specular and Diffuse Reflection, 2017). ....	11
Figura 9. (a) Dispersión de Rayleigh, (b) Dispersión de Mie (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).....	11
Figura 10. Energía de bandgap “Eg” en (a) Dieléctricos (b) Conductores (c) Semiconductores (Electrical Study, 2016).....	13

Figura 11. El HUMO, LUMO, Y el HOMO-LUMO gap en los materiales orgánico (Illustrated Glossary of Organic Chemistry - HOMO-LUMO gap, n.d.).	13
Figura 12. El coeficiente de absorción, en una variedad de materiales semiconductores a 300K en función de la longitud de onda de luz de vacío (Absorption Coefficient, 2017).	14
Figura 13. Representación de estructuras cristalinas de ZnO: (a) rocas cúbicas (B1), (b) blende de zinc cúbico (B3), y (c) wurtzita hexagonal (B4). Esferas grises y negras sombreadas denotan átomos de Zn y O, respectivamente (Morkoç & Özgür, 2009).	15
Figura 14. Estructuras de diferentes celdas solares utilizando ETL (a) Celda solar orgánica (b) Celda solar sensibilizada (c) Celda solar de perovskita	17
Figura 15. Un proceso típico de spin coating (1) el sustrato se recubre con la resina que contiene las moléculas disueltas en un solvente. (2) el sustrato se gira a alta velocidad y la mayor parte de la resina se tira del lado. (3) El flujo de aire seca la mayor parte del solvente, dejando una película plastificada. (4) La película se seque completamente para dejar las moléculas en la superficie (Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques, 2018).	20
Figura 16. Esquema de una celda solar (Luque & Hegedus, 2003).	22
Figura 17. Estructuras de celdas solares de si, tipo p (a), y tipo n (b) (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).	25
Figura 18. Vista microscópica simbólica del arreglo de los átomos en una oblea monocristalina de Si (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).	26
Figura 19. La forma de lingotes monocristalinos y la forma inicial de sus obleas (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).	26
Figura 20. Vista microscópica simbólica del arreglo de los átomos en una oblea policristalina de Si (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).	27
Figura 21. La forma de lingotes policristalinos y la forma inicial de las obleas multicristalinas (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).	27
Figura 22. Estructura de una celda solar típica de a-Si: H (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016).	30
Figura 23. Estructura típica de una celda solar tipo CdTe (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016).	31

Figura 24. Estructura típica de una celda solar tipo CIGS (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016).....	33
Figura 25. Los niveles de energía en materiales orgánicos fotovoltaicos (Jäger, Isabella, Smets, van Swaaij, & Zeman, 2014). .....	37
Figura 26. La separación de electrones y huecos en un excitón en la interfaz aceptor-donante (Jäger, Isabella, Smets, van Swaaij, & Zeman, 2014). .....	38
Figura 27. Ilustrando (a) la estructura de capas de las células solares orgánicas y (b) una célula solar orgánica con una heterounión (Jäger, Isabella, Smets, van Swaaij, & Zeman, 2014). .....	39
Figura 28. Estructuras típicas de celdas solares orgánicas (a) regulares e (b) invertidas (Wang, Tan, & Li, 2015). .....	40
Figura 29. Configuración típica de una celda solar DSSC (Hagfeldt, 2012). .....	41
Figura 30. Los componentes básicos de DSSC y el mecanismo de transferencia de electrones (Agarkar, 2014). .....	42
Figura 31. a) Estructura de celda solar sensibilizada en estado sólido compuesta de (1) vidrio recubierto con SnO <sub>2</sub> dopado con F, (2) capa compacta de TiO <sub>2</sub> , (3) heterounión sensibilizada por colorante (material de TiO <sub>2</sub> adsorbido por colorante / material de perforación) y (4) Electrodo de oro. (b) Esquema de los procesos de transferencia de electrones que se producen en la heterounión sensibilizada por colorante de estado sólido (Park, 2015). .....	47
Figura 32. Estructuras de perovskita (Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction, 2017). .....	48
Figura 33. Evolución estructural de las celdas solares de perovskita: (a) concepto de sensibilización con adsorción de superficie de la perovskita de nanodot, (b) concepto de meso-superestructura con capa de andamio no inyectable, (c) estructura con pilares con un bloque de construcción de nano óxido, y (d) concepto plano de heterounión pin. Las esferas representan TiO <sub>2</sub> en (a) y (c) y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en (b) (Park, 2015). .....	50
Figura 34. Comparación de la eficiencia de las celdas de perovskita con las otras celdas (Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction, 2017). .....	51

Figura 35. El movimiento browniano de las partículas en un coloide. Las partículas pequeñas (arriba) se mueven más rápido que las partículas pequeñas (abajo) (Zetasizer Nano User Manual, 2013). .....	54
Figura 36. Diagrama de un sistema DLS típico (Zetasizer Nano User Manual, 2013). .....	55
Figura 37 patrón de moteado por la luz dispersada de las partículas (Zetasizer Nano User Manual, 2013). .....	55
Figura 38 Las ondas de luz dispersada y recibida por el detector (Zetasizer Nano User Manual, 2013). .....	56
Figura 39. Función de correlación de intensidad con el tiempo para partículas grandes y pequeñas (Zetasizer Nano User Manual, 2013). .....	57
Figura 40. Distribución de tamaño por intensidad (Zetasizer Nano User Manual, 2013). .....	57
Figura 41. Derivación de distribuciones de volumen y de número de la distribución inicial de intensidad (Zetasizer Nano User Manual, 2013). .....	58
Figura 42. Esquema tradicional de SEM (Scanning Electron Microscope, 2017). .....	59
Figura 43. Patrón de difracción de polvo de silicio policristalino (Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer, 2008). .....	62
Figura 44. Configuración típica de un difractómetro (A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction, 2018). .....	63
Figura 45. Ley de Bragg (Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer, 2008). .	64
Figura 46. Ejemplo de diferentes planos con índices de Miller (110) y (111) en una red cúbica simple (Birkholz, 2006). .....	65
Figura 47. Esquema de un espectrofotómetro convencional (Owen, 2000). .....	66
Figura 48. Las tres capas que aparecen después del tratamiento químico. ....	68
Figura 49 Resultado del análisis de zetasizer sobre la primera muestra del coloide (antes de la agitación magnética). .....	71
Figura 50 Resultado del análisis de zetasizer sobre la primera muestra del coloide (después de la agitación magnética). .....	72

Figura 51 Comparación entre la uniformidad de las primeras películas de ZnO obtenidas (a) y las últimas (b) donde se puede apreciar el mejoramiento en la uniformidad.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 52 La morfología de una de las películas del ZnO bajo una magnificación de 5000 (a) y 20,000 (b).....	74
Figura 53 mediciones aleatorias para las partículas del ZnO en dos películas diferentes bajo una magnificación de 50,000. Muestran tamaños variados desde menos que 100 nm, hasta 400 nm. ....	75
Figura 54 Zonas de vidrio no sin ZnO, variando entre pequeños huecos (a) y zonas grandes (b).....	76
Figura 55 imagen transversal de una película delgada de ZnO crecida en 5 capas, mostrando las variaciones en su espesor .....	76
Figura 56 espesores de 0.258 $\mu\text{m}$ , 0.469 $\mu\text{m}$ , 0.689 $\mu\text{m}$ , y 0.895 $\mu\text{m}$ para las películas crecidas con 1, 3, 5 y 7 capas respectivamente.....	77

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

El desafío para producir energía accesible y eficiente es tan antiguo como la civilización humana, el desafío entró en una nueva etapa en la era de la revolución industrial avanzando hacia una nueva fase delicada con el aumento exponencial actual de las industrias electrónicas acompañado de un aumento masivo de la población mundial. Este viejo desafío no se espera que termine en un futuro cercano, ya que la demanda de energía aumenta debido a la aspiración de los países y comunidades menos afortunados de obtener los frutos de los avances tecnológicos, así como de los países y comunidades más afortunados que tienden a producir y utilizar tecnologías más sofisticadas para facilitar su estilo de vida aún más. La energía siempre ha sido y continuará siendo uno de los principales factores que afectan nuestro orden socioeconómico y político mundial.

La importancia de la disponibilidad de energía para la estabilidad socioeconómica y política de nuestro mundo no es el único motivo en la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de energía. Recientemente aumentaron las inquietudes sobre el ecosistema de nuestro planeta y la preocupación por el cambio climático debido al aumento de las emisiones de carbono que resulta en un peligroso aumento del efecto invernadero que es una amenaza real a la vida en la tierra, al menos como la conocemos. Esas preocupaciones hacen que sea urgente no sólo atender las demandas de energía, sino también reemplazar las fuentes convencionales de energía con fuentes más limpias y sostenibles.

El sol siempre ha sido y siempre será la fuente principal de energía en la tierra, todo de los seres humanos, las plantas, los océanos, los ríos, el clima y mucho más son dependientes directos del sol para su ciclo de vida. Por consiguiente, el sol como fuente de energía no es un descubrimiento, sino un hecho inevitable para la vida continua en la tierra. La conversión de la luz solar a una forma directa de energía para uso humano -electricidad- es la nueva Idea que comenzó en el año 1839 observando el efecto fotovoltaico, evolucionó hasta la producción de la primera celda

solar práctica en los años cincuenta y desde entonces ha evolucionado durante los años acercándose cada vez más a su objetivo de convertirse a una fuente de energía competitiva, confiable, accesible y ecológica.

Tanto en laboratorios como en empresas especializadas en celdas solares hay un esfuerzo continuo de investigación y desarrollo para mejorar el rendimiento y la eficiencia de las celdas solares. Las células solares de tercera generación están atrayendo mayor atención en los últimos años ya que tienen el potencial de superar las dos generaciones posteriores de celdas solares en términos de eficiencia y simplicidad de fabricación con costos de producción significativamente menores, utilizando materiales abundantes y no tóxicos.

Uno de los materiales altamente investigados debido a sus aplicaciones importantes en celdas solares de tercera generación es el óxido de zinc (ZnO). En este trabajo, el ZnO se extrae en una forma nanoestructurada de una crema de calamina ampliamente conocida en el mercado mexicano con el nombre comercial de "pomada de la campana". Con un proceso químico se logra extraer el Óxido de Zinc en una forma coloidal parecida a lo que se obtiene mediante el famoso proceso químico de sol-gel. Después de extraer el ZnO del producto, se hace un depósito del ZnO sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de "spin-coating" para obtener películas delgadas de ZnO con diferentes espesores. Luego se hace un estudio físico y óptico sobre las películas de ZnO para investigar sus posibles aplicaciones en celdas solares de tercera generación.

La obtención del óxido de zinc nanoestructurado mediante un proceso alternativo, extrayéndolo de un producto comercial, abre la puerta para reciclar y reusar los materiales para fabricar celdas solares con el fin de producir energía limpia, económica y abundante.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo General**

Obtener y caracterizar películas delgadas de ZnO preparadas en base a partículas nano estructuradas extraídas de un producto comercial, y analizar sus potenciales aplicaciones en celdas solares.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Extraer partículas de óxido de zinc nano estructuradas del producto comercial “pomada de la campana” en una forma coloidal, y luego optimizar y caracterizar el coloide obtenido.
- Depositar por spin coating las partículas del oxidó de zinc en películas delgadas, y hacer un estudio de las propiedades físicas y ópticas de las mismas.
- Analizar las potenciales aplicaciones de las películas delgadas de ZnO en celdas solares.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan algunas bases teóricas relacionadas con el desarrollo experimental, las técnicas de caracterización, y el objetivo final del trabajo.

#### 2.1 Energía solar y propiedades de la luz

##### 2.1.1 Irradiación y espectro solar

La constante solar es la cantidad de radiación solar recibida fuera de la atmósfera terrestre en una superficie normal a la radiación incidente por unidad de tiempo y por unidad de área a la distancia media de la Tierra desde el Sol. La constante solar es un valor importante para los estudios del equilibrio energético global y el clima. Mediciones confiables de la constante solar se pueden hacer sólo desde el espacio y se ha obtenido un récord de más de 20 años basado en observaciones superpuestas de satélites. El análisis de datos de satélite sugiere una constante solar de  $1366 \text{ W / m}^2$  con una incertidumbre de medición de  $73 \text{ W / m}^2$ . De la energía radiante emitida por el Sol, aproximadamente el 50% se encuentra en la región infrarroja ( $40,7 \text{ mm}$ ), alrededor del 40% en la región visible ( $0,4\text{-}0,7 \text{ mm}$ ) y alrededor del 10% en la región UV ( $0,4 \text{ mm}$ ) (Kahle, et al., 2003).

La distribución de la radiación solar en función de la longitud de onda se denomina espectro solar, que consiste en una emisión continua con algunas estructuras de líneas superpuestas, como se muestra en Figura 1.

En el caso de infrarrojos, luz visible, ultravioleta y radiación gamma, la longitud de onda se especifica con mayor frecuencia en unidades de nanómetros o en angstrom. El espectro visible es la porción del espectro electromagnético que es detectable por el ojo humano. Un ojo humano típico responderá a longitudes de onda de aproximadamente 390 a 700 nm.

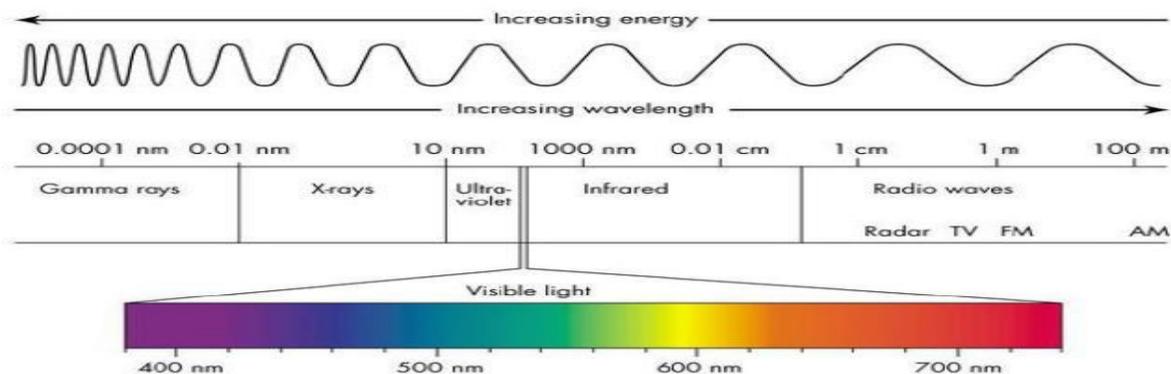


Figura 1. Espectro de luz basado en longitudes de onda

Los valores de irradiación solar medidos en la superficie de la Tierra suelen ser inferiores al de la constante solar, debido a diversas influencias en la atmósfera que reducen la intensidad de la irradiación solar antes de llegar a la superficie. Las mismas son: la reducción debida a la reflexión por la atmósfera, la reducción debida a la absorción en la atmósfera (principalmente  $O_3$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  y  $CO_2$ ) y la reducción debida a la dispersión lateral de la radiación ya sea tipo Rayleigh o tipo Mie.

Partículas de aire molecular con diámetros menores que la longitud de onda de la luz causan dispersión de Rayleigh. La influencia de la dispersión de Rayleigh aumenta con la disminución de la longitud de onda de la luz. Las partículas de polvo y la contaminación del aire causan dispersión de Mie. El diámetro de estas partículas es mayor que la longitud de onda de la luz. Dispersión de Mie depende significativamente de la ubicación; en las regiones de alta montaña es relativamente baja, mientras que en las regiones industriales suele ser elevado (Quaschnig, 2005).

La absorción de luz por diferentes gases en la atmósfera, como el vapor de agua, ozono y dióxido de carbono, es altamente selectivo e influye sólo en algunas partes del espectro. En la Figura 2 se muestra una comparación del espectro fuera de la atmósfera y otro en la superficie de la Tierra. El espectro describe la composición de la luz y la contribución de las diferentes longitudes de onda a la irradiación total.

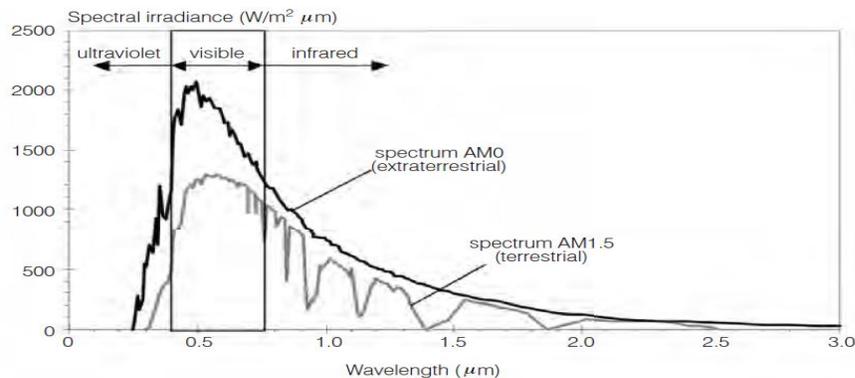


Figura 2. El espectro extraterrestre, y un espectro en la superficie de la Tierra (Quaschnig, 2005).

### 2.1.2 Propiedades de La Luz y su interacción con la materia

La luz es una radiación electromagnética que se puede representar cuánticamente por fotones cuya energía está relacionada con su frecuencia y velocidad de la siguiente manera:

$$E = h\nu \quad (1)$$

$$C = \nu\lambda \quad (2)$$

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad (3)$$

Donde  $E$  es la energía de cada fotón,  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  Joule.Sec),  $\nu$  es la frecuencia,  $C$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $2.998 \times 10^8$  m/sec) y  $\lambda$  es la longitud de onda.

Cuando la luz contacta una materia, su campo electromagnético interactúa con el campo electromagnético localizado de los átomos de la materia. El resultado es un probable cambio en las características y propiedades de la luz. Cómo la luz se ve afectada por la materia depende de la intensidad del campo de la luz, su longitud de onda y de la materia misma. Además, las influencias externas sobre la materia, como la temperatura, la presión y otros campos externos (eléctricos, magnéticos) que pueden influir en la interacción de la luz con la materia (Interaction of light with matter).

Algunos procesos importantes que se producen por la interacción de la luz y la materia son: refracción, dispersión, reflexión especular, reflexión difusa en

superficies, dispersión de luz en medios y absorción. Se muestra algunos interacciones a continuación en la Figura 3 y la Figura 4.

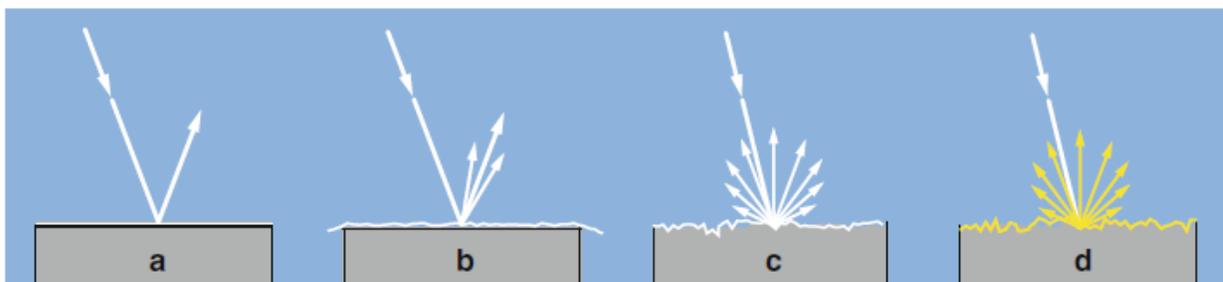


Figura 3. Ejemplos de la interacción de la luz y la materia. (a) Reflexión especular en una superficie lisa. (b) Lustrosa reflexión del papel con una superficie ligeramente rugosa. (c) Reflexión difusa de una pared encalada; no absorción. (d) Reflexión difusa con la absorción de las longitudes de onda más cortas en una pared pintada de color amarillo (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).

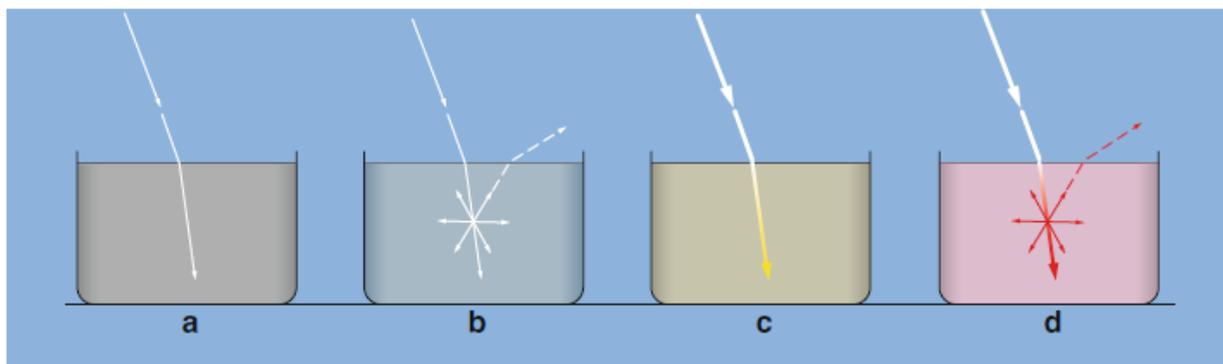


Figura 4. Ejemplos de la interacción de la luz y la materia. (a) Refracción. En el medio más denso (inferior), la luz viaja más lentamente y en una dirección cambiada. (b) Dispersión, no selectivo de color (leche fuertemente diluida). (c) Absorción sin dispersión (medio claro). Después de que el azul ha sido absorbido, el rayo de luz restante es amarillo. (d) Absorción de azul y verde, dispersión adicional de la luz (medio turbio como la sangre) (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).

### 2.2.2.1 Refracción

La velocidad de la luz,  $C$ , en el vacío es de  $2.998 \times 10^8 \text{ m/sec}$ . La luz no puede viajar más rápido que esta velocidad, pero si viaja a través de una materia, su velocidad disminuirá. De aquí se tiene la definición del índice de refracción,  $n$ , de un material o sustancia como la relación de la velocidad de la luz en el vacío,  $C$ , a la velocidad de la luz en un material a través del cual pasa,  $C_m$ .

$$n = C/C_m \quad (4)$$

El valor del índice de refracción siempre será mayor que 1.0, ya que  $C_m$  nunca puede ser mayor que  $C$ . En general,  $C_m$  depende de la densidad del material, con  $C_m$  disminuyendo al aumentar la densidad. Por lo tanto, los materiales de mayor densidad tendrán índices de refracción más elevados.

El índice de refracción de cualquier material depende de la longitud de onda de la luz debido a que diferentes longitudes de onda son interferidas con diferentes maneras por los átomos que componen el material. En general, el índice de refracción varía monótonamente con la longitud de onda, como se muestra en Figura 5.

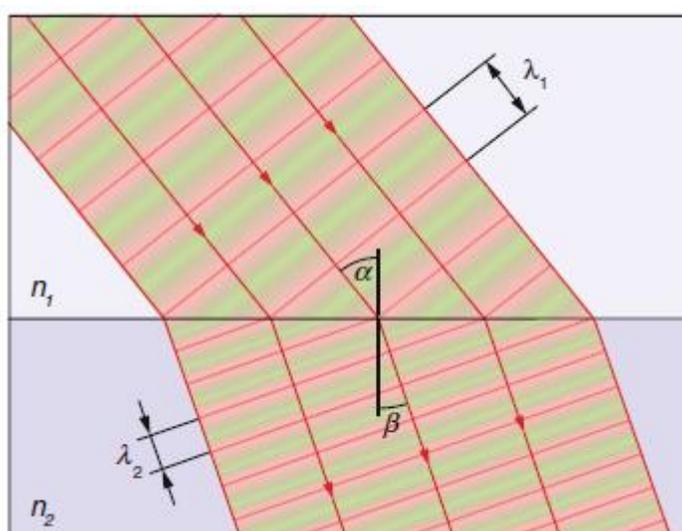


Figura 5. Imagen de onda de refracción (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).

A partir de la ecuación (2) dada anteriormente, La frecuencia de vibración,  $\nu$ , permanece constante *cuando* la luz atraviesa una sustancia. Por lo tanto, si la velocidad,  $C$ , se reduce al pasar por una sustancia, la longitud de onda,  $\lambda$ , también disminuye como se puede notar en (Nelson, n.d.).

Cuando la luz golpea una interfaz entre dos materiales con diferentes índices de refracción, ocurren dos cosas. Un rayo incidente de luz que golpea la interfaz en un ángulo,  $\alpha$ , medido entre una línea perpendicular a la interfaz y la dirección de propagación del rayo incidente, se reflejará fuera de la interfaz en el mismo ángulo,  $\alpha$ . En otras palabras, el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia. Si la segunda materia es transparente a la luz, entonces un rayo de luz entrará en la sustancia con diferente velocidad de propagación y se refractará o doblará con un

ángulo  $\beta$ , el ángulo de refracción. El ángulo de refracción depende del ángulo de incidencia y del índice de refracción de los materiales a ambos lados de la interfaz de acuerdo con la Ley de Snell:

$$\sin \alpha / \sin \beta = n_2 / n_1 \quad (5)$$

Donde  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción de los dos materiales diferentes, y los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  están definidos en Figura 6 (Nelson, n.d.).

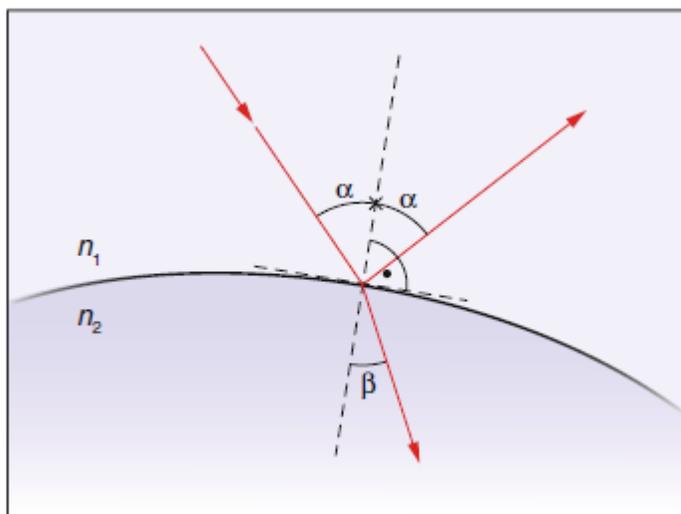


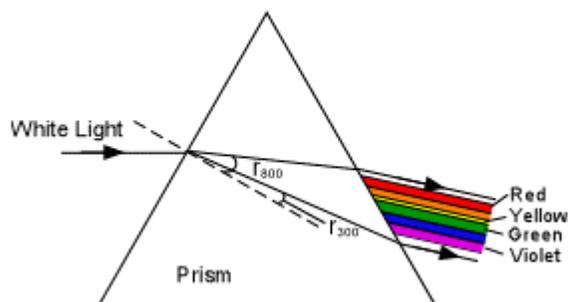
Figura 6. Refracción en la interfaz de dos medios (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).

### 2.2.2.2 Dispersión

El hecho de que los índices de refracción difieren para cada longitud de onda de luz produce un efecto llamado “dispersión”. Dispersión fenomenológicamente consiste en la descomposición de la luz blanca en cada uno de sus colores componentes. Esto se puede ver al iluminar un rayo de luz blanca en un prisma triangular hecho de vidrio. La luz blanca que entra en dicho prisma con un único ángulo de incidencia se refractará en el prisma con diferentes ángulos dependiendo de cada frecuencia componente de la luz incidente.

El índice de refracción para longitudes de onda más largas (rojo) es menor que el de las longitudes de onda más cortas (violeta). Esto da como resultado un ángulo de refracción mayor para las longitudes de onda más cortas que para las longitudes de onda más largas. En Figura 7 se muestran los caminos tomados para una longitud de

onda de 800 nm, y para una longitud de onda de 300 nm. Cuando la luz sale del otro lado del prisma, vemos las diferentes longitudes de onda dispersas para mostrar los diferentes colores del espectro (Nelson, n.d.).



*Figura 7. Dispersión en un prisma. La refracción depende del color: la luz azul-violeta se refracta más que la luz roja (Nelson, n.d.).*

### 2.2.2.3 Reflexión especular y difusa

Cuando la luz que viaja en medio con un índice de refracción  $n_1$  incide en una interfaz y parte de ella se dispersa en el medio  $n_1$  mismo, entonces el fenómeno se conoce como reflexión. Dos formas de reflexión son generalmente reconocidas. El primero es la dispersión o reflexión difusa en la que la dirección de la luz reflejada es impredecible o aleatoria con respecto a la dirección del haz incidente. El segundo es el reflejo especular en el que el haz incidente y la luz dispersa tienen una relación bien establecida con respecto a la dirección, en la Figura 8 se muestran las dos formas de reflexión. En el caso de reflexión especular cuando la luz incide sobre una superficie que forma un ángulo  $\alpha$  con la normal a la superficie, se refleja con el mismo ángulo  $\alpha$  medido con respecto a la normal a la superficie en el punto de incidencia del haz. Además, otra propiedad importante de esta reflexión es que los rayos incidentes y reflejados se encuentran en el mismo plano conocido como el plano de reflexión. Estas dos propiedades definen la ley de la reflexión (Hecht, 2002).

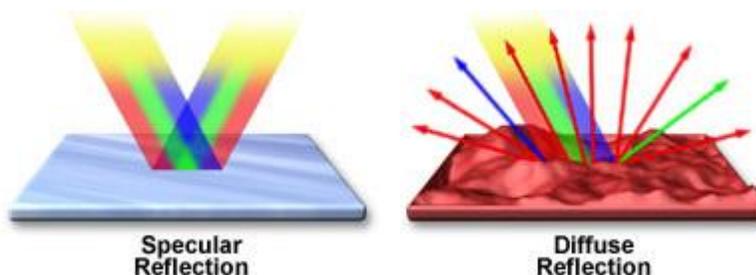


Figura 8. Reflexión especular y difusa (Specular and Diffuse Reflection, 2017).

#### 2.2.2.4 Dispersión de luz en medios

Una superficie exterior no siempre dispersa toda la luz que la penetra. En cambio, la dispersión también puede tener lugar más profundo en el interior del medio. Entre innumerables ejemplos, el azul del cielo es el más conocido: las moléculas de aire dispersan la luz solar y principalmente las longitudes de onda más cortas, o sea, las azules. Sin la dispersión Rayleigh debida a las moléculas de aire, el cielo parecería negro a nuestros ojos y la luz entraría en nuestros ojos solo cuando se mirara directamente al sol. Otros ejemplos incluyen, la visibilidad de un rayo láser desde un lado cuando pasa a través de humo o leche fuertemente diluida en otro líquido. Un vaso de cerveza absorbe la luz de longitudes de onda cortas y dispersa la luz con longitudes de onda más largas en todas las direcciones. La dispersión de luz por partículas depende del tamaño de partícula. La dispersión debida a partículas que son considerablemente más pequeñas que la longitud de onda de la luz se conoce como dispersión de Rayleigh. La dispersión de Rayleigh ocurre en todas las direcciones. Para partículas más grandes, con diámetros del orden de longitudes de onda de luz o más grandes, la dispersión se produce principalmente en la dirección de avance, y es menos dependiente del color, esta dispersión se conoce como dispersión Mie. En Figura 9 se muestran la diferencia entre las dos tipos de dispersión (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).

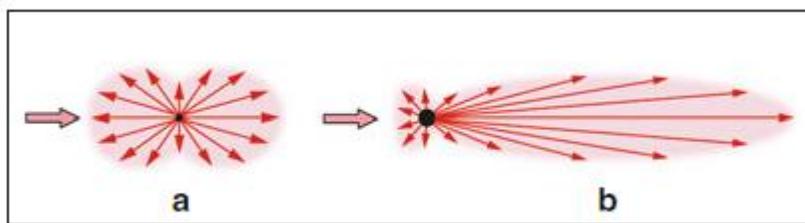


Figura 9. (a) Dispersión de Rayleigh, (b) Dispersión de Mie (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).

### 2.2.2.5 Absorción

La dispersión en una superficie exterior se puede modificar mediante la absorción de una parte de la luz incidente. Una superficie negra absorbe toda la luz incidente. Una hoja de papel aparece roja cuando absorbe los componentes azul y verde de la luz. Si para todos los colores, se absorbe la misma cantidad, la superficie aparece gris. La absorción también puede ocurrir en el interior de un material y también puede estar relacionada con la dispersión de la luz. El vino tinto deja pasar una parte de la luz blanca, absorbe los componentes azules y verdes y dispersa el componente rojo hacia los lados y hacia atrás (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013).

En el lenguaje de la física atómica, la absorción se produce cuando la energía del fotón se absorbe y se transforma en la energía de excitación de una nube de electrones. En lugar de volver a emitir esta energía inmediatamente como un solo fotón con la energía original, como ocurre en un proceso de dispersión, puede convertirse en energía vibratoria del material (es decir, calor) o en varios fotones infrarrojos energéticamente más débiles (Flammer, Mozaffarieh, & Bebie, 2013). En algunos materiales, la energía del fotón absorbida por un electrón permite que este electrón suba a un nivel energético más alto dentro del material, en caso de que la energía del fotón es igual o superior que la diferencia entre la energía de los dos niveles.

Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción de un diagrama de bandas de energías se encuentran en el mismo valor del vector de onda "k" en el espacio inverso (donde  $k=2\pi/a$ , donde "a" es el parámetro de la red o distancia entre átomos), el diagrama de bandas del semiconductor es de gap directo, en caso contrario es de gap indirecto. En materiales inorgánicos, la banda de valencia se refiere al nivel de energía más bajo, la banda de conducción se refiere al nivel de energía más alto, y la diferencia energética entre las dos bandas se denomina energía de banda prohibida o "bandgap" (PVEducation, 2017), en la Figura 10 se muestra los diferentes bandgap de materiales dieléctricos, semiconductores y conductores.

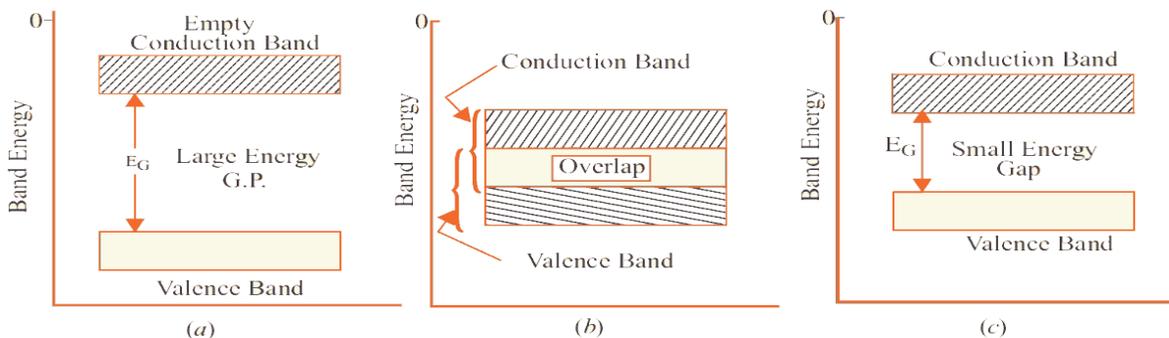


Figura 10. Energía de bandgap “Eg” en (a) Dieléctricos (b) Conductores (c) Semiconductores (Electrical Study, 2016).

En materiales orgánicos, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) se refiere al nivel de energía más bajo, el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se refiere al nivel de energía más alto y la diferencia energética entre el HOMO y el LUMO se denomina “HOMO-LUMO gap” (HOMO/LUMO, 2017), como se muestra en la Figura 11.

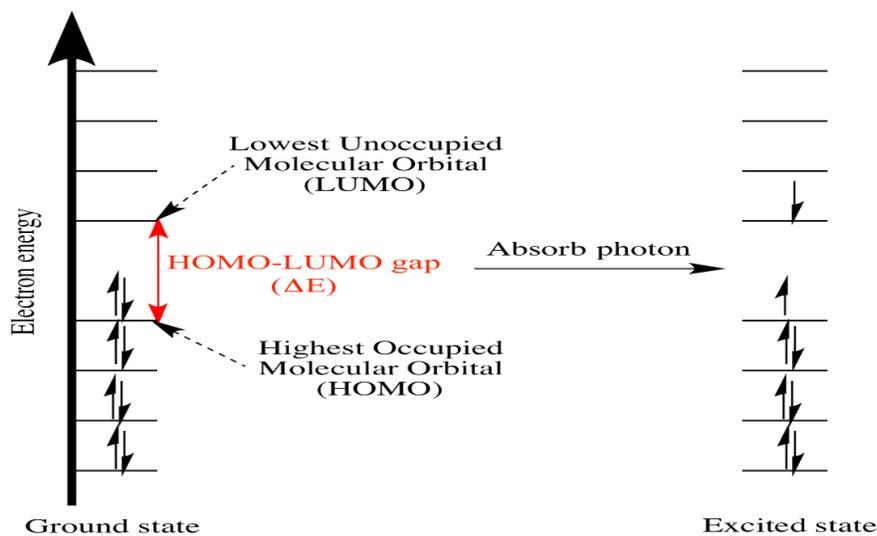


Figura 11. El HOMO, LUMO, Y el HOMO-LUMO gap en los materiales orgánicos (Illustrated Glossary of Organic Chemistry - HOMO-LUMO gap, n.d.).

El coeficiente de absorción determina qué tan lejos la luz de una longitud de onda particular puede penetrar en el material antes de ser absorbida. En un material con un bajo coeficiente de absorción, la luz solo se absorbe poco, y si el material es lo suficientemente delgado, parecerá transparente a esa longitud de onda. El

coeficiente de absorción depende del material y también de la longitud de onda de la luz que se está absorbiendo. Por ejemplo, los materiales semiconductores tienen un borde afilado en su coeficiente de absorción, ya que la luz que tiene energía por debajo del bandgap no tiene suficiente energía para excitar a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. En consecuencia, esta luz no se absorbe. El coeficiente de absorción para varios materiales semiconductores se muestra a continuación en la Figura 12 (Absorption Coefficient, 2017).

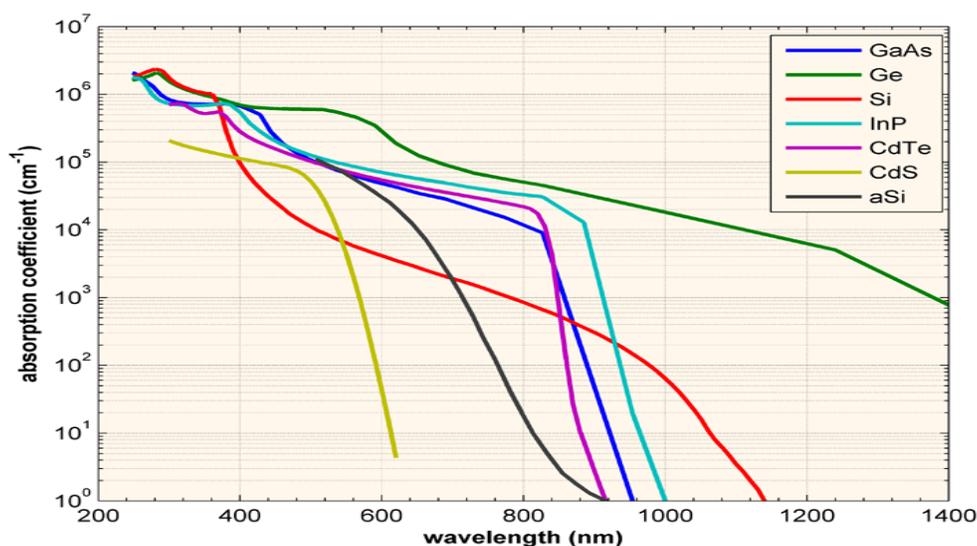


Figura 12. El coeficiente de absorción, en una variedad de materiales semiconductores a 300K en función de la longitud de onda de luz de vacío (Absorption Coefficient, 2017).

## 2.2 El óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un compuesto inorgánico, un polvo blanco que es insoluble en agua, existe naturalmente en forma de mineral cincita, pero la mayor parte del óxido de zinc se produce sintéticamente (National Center for Biotechnology Information, 2017).

### 2.2.1 Formas y propiedades del material

El óxido de zinc es uno de los materiales semiconductores más importantes del grupo II-VI. Es un óxido semiconductor de banda ancha con un bandgap de energía directa de aproximadamente 3.37 eV. El ZnO tiene una alta estabilidad química y mecánica; además, es de naturaleza no tóxica y es abundantemente disponible. El ZnO se caracteriza por su alta transmisión óptica en el rango de luz visible y por su

baja resistividad (Wisiz, Virt, Sagan, Potera, & Yavorskyi, 2017). También posee una gran energía de enlace en los excitones de 60 meV (Kumar, Reddy, & Reddy, 2013).

La mayoría de los semiconductores compuestos binarios del grupo II-VI cristalizan en blenda de zinc cúbico o en estructura de wurtzita hexagonal (Wz) donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es típica del enlace covalente  $sp^3$ , pero estos materiales también tienen un carácter iónico sustancial que tiende a aumentar el intervalo de su bandgap más allá del esperado del enlace covalente. El ZnO es un semiconductor compuesto II-VI cuya ionicidad reside en el límite entre los semiconductores con enlace covalente y enlace iónico. Las estructuras cristalinas compartidas por ZnO son wurtzita (B4), zinc blenda (B3) y rocksalt (o sal de Rochelle) (B1) como se muestra esquemáticamente en la Figura 13. B1, B3 y B4 indican las designaciones de Strukturbericht para las tres fases. En condiciones ambientales, la fase termodinámicamente estable es la de la simetría de wurtzita. La estructura ZnO de zinc blenda se puede estabilizar solo mediante el crecimiento en sustratos cúbicos, y la estructura rocksalt o sal de Rochelle (NaCl) se puede obtener a presiones relativamente altas (Morkoç & Özgür, 2009).

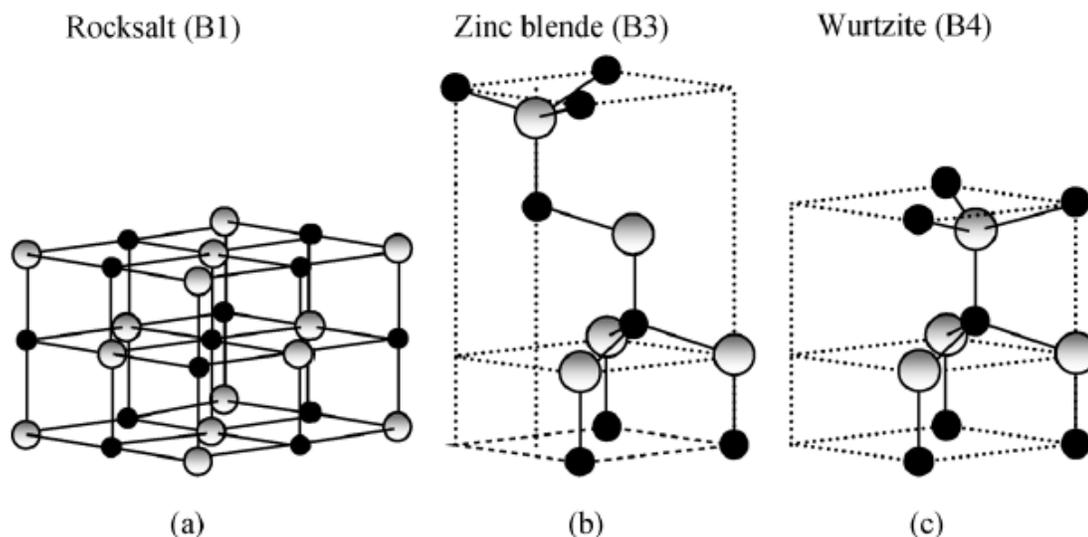


Figura 13. Representación de estructuras cristalinas de ZnO: (a) rocas cúbicas (B1), (b) blende de zinc cúbico (B3), y (c) wurtzita hexagonal (B4). Esferas grises y negras sombreadas denotan átomos de Zn y O, respectivamente (Morkoç & Özgür, 2009).

### 2.2.2 Aplicaciones del ZnO

El ZnO es ampliamente utilizado como un aditivo en numerosos materiales y productos comerciales en la actualidad, incluyendo cauchos, plásticos, cerámicas, vidrios, cemento, lubricantes, pinturas, adhesivos, selladores, pigmentos, alimentos, baterías, ferritas, retardadores de fuego y cintas de primeros auxilios. Además se utiliza en ungüentos, cremas y lociones para proteger contra las quemaduras de sol y otros daños a la piel causados por la luz ultravioleta. También es ampliamente utilizado para tratar una variedad de otras condiciones de la piel, en productos tales como polvo del bebé y cremas de la barrera para tratar erupciones del pañal, champú anticasta y crema de la calamin (National Center for Biotechnology Information, 2017) a.

El ZnO es un material muy útil para diferentes aplicaciones tecnológicas, como dispositivos ópticos, optoelectrónicas, pantallas planas, pantallas de cristal líquido y dispositivos fotovoltaicos de película delgada, electrónica transparente, etc. Después del avance de la nanotecnología, hay mucha sed para estudiar las diversas propiedades importantes de este material en su forma nano dimensional, es decir, ya sea en forma de película delgada nano dimensional o nano estructura / nano partícula. Las películas delgadas nano dimensionales atraen mucho interés para sus aplicaciones en futuras aplicaciones ópticas y optoelectrónicas debido a sus propiedades típicas tales como alta transmitancia óptica en regiones visibles e inmediatas de IR, alta conductividad eléctrica y alta estabilidad química y física (Joshi, Saxena, & Khera, 2016)

Una de las aplicaciones más importantes de las películas delgadas de ZnO en las celdas solares es como una capa transporte de electrones (ETL, por sus signos en inglés, Electron Transport Layer, también a veces conocido como Electron Collecting Layer, ECL) debido a su alta movilidad de electrones. Una capa de transporte de electrones (ETL) es una capa que tiene una alta afinidad electrónica y una alta movilidad de electrones. Estas características permiten que los electrones fluyan a través de la capa, mientras que los huecos están "bloqueados" y no pueden pasar, lo que ayuda al proceso de separación de los pares electron-hueco generados en una

celda solar, específicamente las celdas que no utilizan una juntura PN (Corazza & Angmo, 2017).

Dentro las celdas solares de tercera generación que utilizan las películas delgadas del ZnO como una capa transporte de electrones son: las celdas solares orgánicas (Chang, Lin, & Huang, 2016), las celdas solares sensibilizadas por colorante (Tahir, Javad, Nadeem, & Majid, 2017) y las celdas solares de perovskita (Mahmud, y otros, 2016). En la Figura 14 se muestran unas estructuras de diferentes celdas solares utilizando ETL, una celda solar orgánica de multi juntura, una celda solar sensibilizada por colorante donde la capa transporte de electrones está sensibilizada por la capa absorbente, y una celda solar de perovskita.

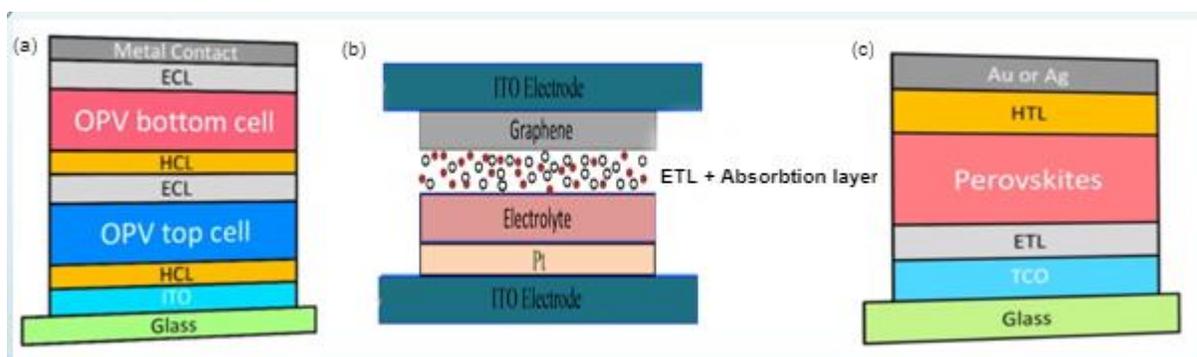


Figura 14. Estructuras de diferentes celdas solares utilizando ETL (a) Celda solar orgánica (b) Celda solar sensibilizada (c) Celda solar de perovskita

## 2.3 Métodos de crecimiento de películas delgadas

### 2.3.1 Proceso de Sol-gel

El proceso sol-gel es una ruta química que permite la fabricación de materiales amorfos y poli cristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de vidrios por fusión. El sol-gel inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo

de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico/mecánico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada (Castañeda-Contreras, 2006).

### **2.3.2 Técnica de Spin coating (recubrimiento por centrifugación)**

El spin coating es una de las técnicas más comunes para aplicar películas delgadas a sustratos. Se usa en una amplia variedad de industrias y sectores tecnológicos. En general el spin coating tiene la capacidad de producir películas uniformes con facilidad y rapidez, que varían desde unos pocos nanómetros hasta unas pocas micras de espesor.

El uso del spin coating en la nanotecnología está muy extendido y se ha basado en muchas de las técnicas utilizadas en otras industrias de semiconductores. También tiene algunas diferencias debido a las películas relativamente delgadas y la alta uniformidad requerida para la preparación efectiva del dispositivo.

Las aplicaciones del spin coating pueden variar mucho. La técnica se puede usar para recubrir sustratos pequeños (de unos pocos mm cuadrados) o televisores de panel plano que pueden tener un metro o más de diámetro. Se utiliza para recubrir sustratos con todo tipo de materiales, desde fotoprotectores, aislantes, semiconductores orgánicos, metales sintéticos, nanomateriales, precursores de metales y óxidos metálicos, óxidos conductores transparentes y muchos más materiales. En resumen, es importante en todos los sectores de la Industria de semiconductores y nanotecnología.

Las ventajas del spin coating son la simplicidad y la relativa facilidad con la que se puede configurar un proceso, junto con el recubrimiento delgado y uniforme que se puede lograr. Debido a la capacidad de tener altas velocidades de centrifugado, el alto flujo de aire conduce a tiempos de secado rápidos, lo que a su vez da como resultado una alta consistencia tanto a escala macroscópica como de nano longitud.

La desventaja del spin coating es que es un proceso inherentemente discontinuo (sustrato único) y, por lo tanto, tiene un rendimiento relativamente bajo en comparación con otros procesos. Los tiempos de secado rápidos también pueden

conducir a un rendimiento inferior para algunas nanotecnologías particulares, que requieren tiempo para auto ensamblarse y/o cristalizarse. Finalmente, el uso real del material en un proceso de recubrimiento por centrifugación es típicamente muy bajo (alrededor del 10% o menos), y el resto se desprende lateralmente y se desperdicia. Si bien esto no suele ser un problema para los entornos de investigación, es claramente un desperdicio para la fabricación a escala industrial.

A pesar de estos inconvenientes, el recubrimiento por centrifugación “spin coating” suele ser el punto de partida y el punto de referencia para la mayoría de los procesos académicos e industriales que requieren un depósito delgado y uniforme (Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques, 2018).

Un proceso típico de spin coating implica depositar pequeña cantidad de una resina fluida en el centro de un sustrato y luego hacer girar el sustrato a alta velocidad. La aceleración centrípeta hará que la resina se extienda, y eventualmente se desconecte, del borde del sustrato, dejando una fina capa de resina en la superficie. El espesor final de la película y otras propiedades dependerán de la naturaleza de la resina (viscosidad, velocidad de secado, porcentaje de sólidos, tensión superficial, etc.) y los parámetros elegidos para el proceso de centrifugado. Factores como la velocidad de rotación final, el tiempo de la rotación y el método de spin coating elegido contribuyen a la definición de las propiedades de las películas recubiertas. En la Figura 15 Se muestra el funcionamiento de un proceso típico de spin coating (Spin coating theory, October 2013).

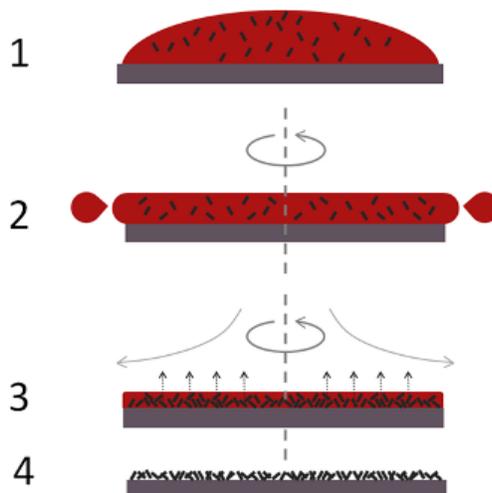


Figura 15. Un proceso típico de spin coating (1) el sustrato se recubre con la resina que contiene las moléculas disueltas en un solvente. (2) el sustrato se gira a alta velocidad y la mayor parte de la resina se tira del lado. (3) El flujo de aire seca la mayor parte del solvente, dejando una película plastificada. (4) La película se seque completamente para dejar las moléculas en la superficie (Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques, 2018).

El spin coating statico es simplemente depositar una pequeña cantidad de fluido sobre o cerca del centro del sustrato, y luego comienza el proceso de centrifugado a velocidades de centrifugado inferiores a 1000 rpm. El volumen del fluido puede variar de 1 a 10 cc dependiendo de la viscosidad del fluido y del tamaño del sustrato a recubrir. Una mayor viscosidad y/o sustratos más grandes requieren típicamente una cantidad más grande para asegurar una cobertura completa del sustrato durante el paso de centrifugado a alta velocidad.

El spin coating dinámico es depositar el material (normalmente por goteo) mientras el sustrato está girando. Esto sirve para extender el fluido sobre el sustrato y puede dar como resultado menos desperdicio de material de resina ya que generalmente no es necesario depositar tanto para humedecer toda la superficie del sustrato. Este es un método particularmente ventajoso cuando el fluido o sustrato en sí mismo tiene poca capacidad de humectación y puede eliminar vacíos que de otro modo podrían formarse. Normalmente se usan altas velocidades de giro en rango de 1500-6000 rpm (Spin coating theory, October 2013).

## 2.4 Las celdas solares y la energía fotovoltaica

El efecto fotovoltaico (PV) fue observado por primera vez por Alexandre-Edmond Becquerel en 1839. Posteriormente, en 1946, Russel Ohl inventó la primera celda solar moderna utilizando la energía fotovoltaica (Sharma, Jain, & Sharma, 2015).

La energía fotovoltaica es la tecnología que genera energía eléctrica de corriente continua (CC) medida en Watts (W) o kiloWatts (kW) a partir de semiconductores cuando están iluminados por fotones. Mientras la luz esté incidiendo en la celda solar (el nombre del elemento fotovoltaico individual), genera energía eléctrica. Cuando la luz cesa, la electricidad también. Las celdas solares nunca necesitan recargarse como una batería. Algunas han estado en operación continua al aire libre en la Tierra o en el espacio sideral durante más de 30 años.

Las celdas solares están hechas de materiales llamados semiconductores, que tienen electrones débilmente unidos que ocupan una banda de energía llamada banda de valencia. Cuando la energía que excede cierto límite, llamada energía de banda prohibida o energía de "bandgap", se aplica a un electrón en la banda de valencia, los enlaces se rompen y el electrón se libera de sus enlaces y pasa a ser "libre" para moverse en una nueva banda de energía llamada banda de conducción donde se puede "conducir" a través del material, o sea, se genera una corriente eléctrica. Por lo tanto, los electrones libres en la banda de conducción están separados de la banda de valencia por el salto energético entre las bandas o energía del gap  $E_g$ . Esta energía necesaria para liberar el electrón puede ser suministrada por fotones con energía igual o superior a  $E_g$ , donde los fotones se consideran partículas de luz.

Cuando la celda solar está expuesta a la luz solar, los fotones golpean los electrones en la banda de valencia, rompiendo los enlaces y bombeándolos a la banda de conducción. Allí, un contacto selectivo especialmente creado que recolecta electrones de banda de conducción impulsa dichos electrones al circuito externo. Los electrones pierden su energía haciendo trabajo en el circuito externo. Luego, se restauran a la celda solar de vuelta por un circuito de retorno a través de un segundo contacto selectivo, que los devuelve a la banda de valencia con la misma energía

con la que comenzaron. El movimiento de estos electrones en el circuito externo y los contactos se denomina corriente eléctrica. La Figura 16 Muestra un esquema de una celda solar, sus bandas de energía, y el movimiento de los electrones que genera energía en el circuito exterior (Luque & Hegedus, 2003).

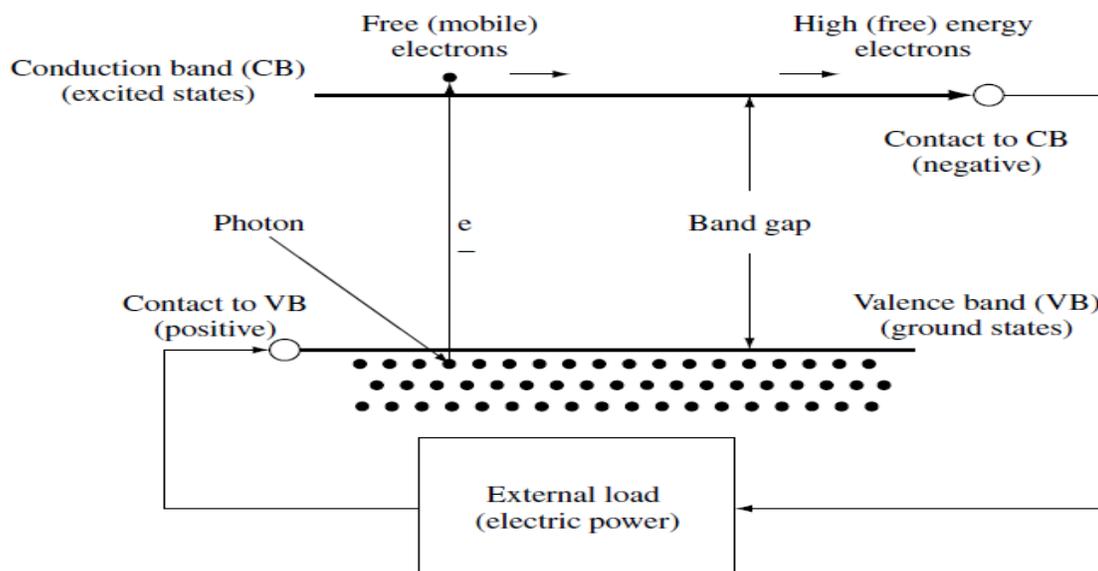


Figura 16. Esquema de una celda solar (Luque & Hegedus, 2003).

Las celdas solares suelen tener el nombre del material semiconductor del que están hechas. Estos materiales deben tener ciertas características para absorber la luz solar. Algunas celdas están diseñadas para manejar la luz del sol que llega a la superficie de la Tierra, mientras que otras están optimizadas para su uso en el espacio. Las celdas solares pueden estar hechas de un solo tipo de material absorbente de luz (unión única u homojuntura) o pueden usarse múltiples configuraciones físicas (multiuniones o heterojunturas) para aprovechar los diversos mecanismos de absorción y separación de carga.

Las celdas solares se pueden clasificar en celdas de primera, segunda y tercera generación. Las celdas de la primera generación -también llamadas celdas convencionales o tradicionales- están hechas de silicio cristalino, la tecnología fotovoltaica predominante comercialmente, que incluye materiales como el silicio monocristalino y el polisilicio. Las celdas de segunda generación son celdas solares de película delgada, que incluyen silicio amorfo, celdas CdTe y CIGS y son comercialmente significativas en estaciones de energía fotovoltaica a escala de

servicios públicos, construcción fotovoltaica integrada o en un pequeño sistema de energía independiente.

La tercera generación de celdas solares incluye una serie de tecnologías de capa delgada a menudo descritas como fotovoltaicas emergentes, la mayoría de ellas aún no se han aplicado comercialmente y todavía están en fase de investigación o desarrollo. Muchos usan materiales orgánicos, a menudo compuestos organometálicos, así como sustancias inorgánicas. A pesar del hecho de que sus eficiencias habían sido bajas y la estabilidad del material absorbente a menudo era demasiado corta para aplicaciones comerciales, hay una gran cantidad de investigación invertida en estas tecnologías, ya que prometen alcanzar el objetivo de producir celdas solares a bajo costo y alta eficiencia (Askari, Mirzaei, & Mirhabibi, 2015).

#### **2.4.1 Celdas solares de primera generación**

Las celdas solares de la primera generación están hechas de silicio cristalino (c-Si). La primera celda solar de c-Si se fabricó en el 1941. En aquel entonces, la celda solar de c-Si tenía una eficiencia del 1%. La tecnología de celdas solares basadas en c-Si ha cruzado la marca de eficiencia del 25%. Este desarrollo se debe a los esfuerzos continuos para mejorar el diseño de las celdas solares, la calidad de los materiales, las tecnologías de pasivación y las arquitecturas de atrapamiento de luz. La reducción de costos con una mejor eficiencia ha sido el foco del desarrollo de la tecnología de celdas solares basadas en c-Si para hacer que las celdas solares sean más rentables y accesible para el público. Hoy, módulos basados en células solares c-Si; principalmente mono c-Si y multi c-Si, representan el 85-90% del mercado mundial. La primera celda solar se fabricó utilizando obleas mono c-Si, sin embargo, la tecnología de celda solar basada en multi c-Si, como la alternativa más barata y disponible, surgió en 1974.

Una celda solar c-Si típica tiene una base de tipo p o de tipo n que está moderadamente dopada con una concentración de impureza de dopaje alrededor de  $10^{15}/cm^3$  o  $10^{16}/cm^3$ . Se forma una juntura/unión entre la base y una región altamente dopada denominada emisor que tiene concentración de impurezas

alrededor de  $10^{20}/\text{cm}^3$ , de tipo n para la base de tipo p y tipo p para la base de tipo n. Para reducir el reflejo de la luz en la superficie, se aplica una superficie texturizada con un revestimiento anti reflectante, que también actúa como capa de pasivación superficial. Luego se pone contactos de metal en la parte delantera y en la parte trasera de la celda.

En la Figura 17 se muestran las estructuras diferentes de las celdas solares de c-Si tipo p y tipo n. En la celda solar c-Si de tipo p la base es de tipo p y el emisor se fabrica mediante dopaje pesado de dopante pentavalente, generalmente fósforo, que forma la región  $n^+$  y así se forma la juntura p-n. La juntura p-n ayuda a separar los portadores de carga (electrones y huecos) que se generan cuando la luz se absorbe en la base. La superficie de la celda está texturizada para mejorar la absorción de la luz en la celda solar. El recubrimiento dieléctrico se realiza para pasivar el enlace colgante presente en la superficie del Si. Si la superficie no se pasiva, los enlaces colgantes actuarían como centros de recombinación para portadores de carga fotogenerados y reducirían el rendimiento eléctrico de la celda.

De forma similar, en las celdas de tipo n, la base es de tipo n y el emisor se fabrica dopando el dopante trivalente, generalmente boro, que forma la región  $p^+$ . En este caso, también se texturiza la superficie para mejorar la absorción de la luz y se realiza el recubrimiento dieléctrico para pasivar la unión colgante presente en la superficie que también actúa como revestimiento antirreflectante (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).



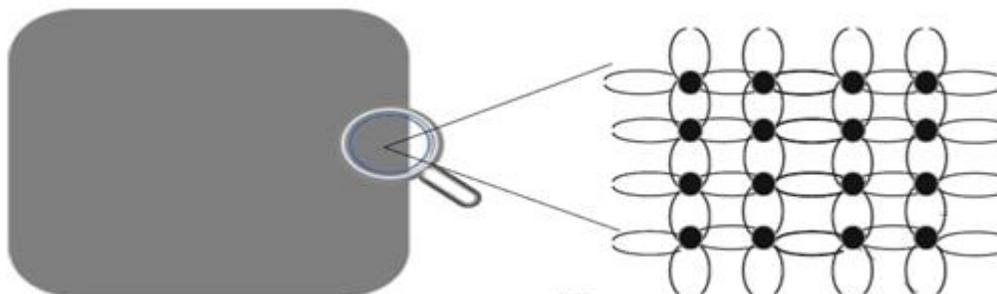


Figura 18. Vista microscópica simbólica del arreglo de los átomos en una oblea monocristalina de Si (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).



Figura 19. La forma de lingotes monocristalinos y la forma inicial de sus obleas (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).

#### 2.4.1.2 Celda solar de silicio policristalino (Poly-Si o Mc-Si)

En celdas solares multi/poli c-Si, se usan obleas multicristalinas. Estas obleas tienen muchos átomos bien arreglados en la estructura cristalográfica; el tamaño del cristal típicamente varía en el rango de mm a cm, separado por límites de grano. La Figura 20 muestra la vista normal de una oblea típica multi/poli c-Si acompañada con una vista microscópica simbólica de la oblea donde los átomos de Si están arreglados de manera periódica en pequeños tamaños de grano separados por granos de diferentes tamaños. Debido a la presencia de granos, la oblea se ve de color no uniforme y los límites de grano se pueden distinguir fácilmente a través de la oblea. El método para fabricar poli-Si purificado para obleas multi-c-Si es el mismo que el de las obleas mono-c-Si; sin embargo, es posible hacer lingotes de forma cuadrada y, por lo tanto, obleas cuadradas y rectangulares, como se muestra en la Figura 21, que son beneficiosas para la fabricación de módulos fotovoltaicos. Al igual que las obleas mono c-Si, las obleas multi c-Si también pueden ser tipo p y tipo n. El proceso

utilizado para fabricar las obleas poli/multi c-Si es más simple y rentable, sin embargo, la eficiencia lograda en estos tipos de células basadas en obleas es típicamente 1-2% más baja que la de las basadas en obleas mono c-Si con referencia a celdas producidas con el mismo proceso (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).

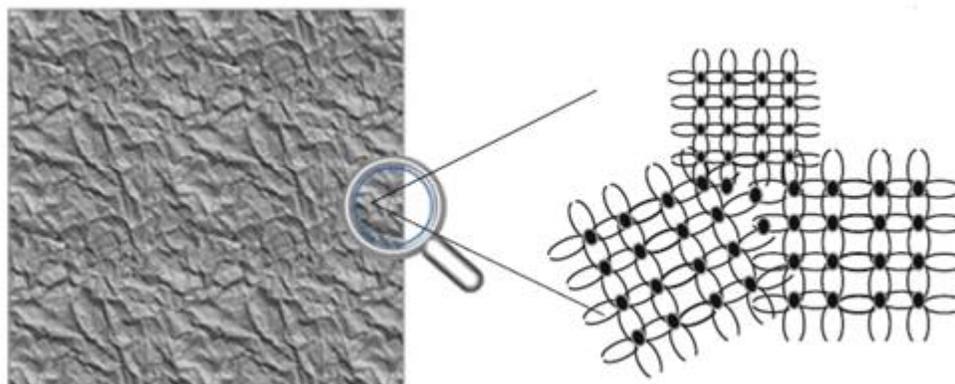


Figura 20. Vista microscópica simbólica del arreglo de los átomos en una oblea policristalina de Si (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).

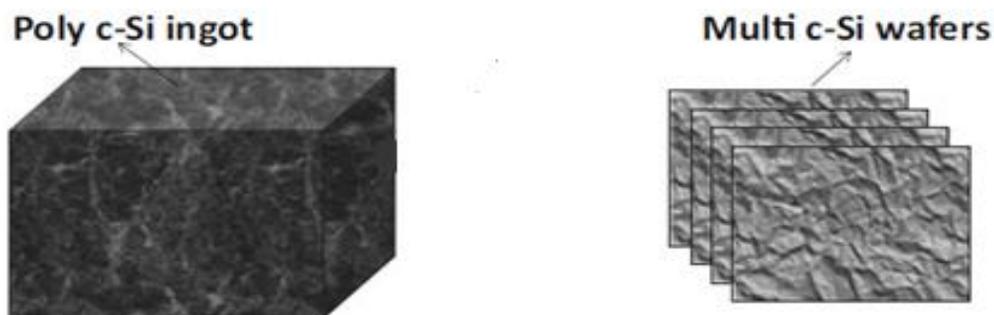


Figura 21. La forma de lingotes policristalinos y la forma inicial de las obleas multicristalinas (Solanki, Singh, Singh, & Kumar, 2017).

#### 2.4.2 Celdas solares de segunda generación

Las celdas solares de silicio amorfo ( $\alpha$ -Si), cobre indio seleniuro de galio (CIGS) y telururo de cadmio (CdTe) son las tres típicas celdas solares de película delgada de segunda generación más investigadas y comercializadas. La celda solar de silicio amorfo se utiliza principalmente en productos electrónicos de consumo como calculadoras, relojes, etc. Todas las tres tecnologías se pueden incorporar como fotovoltaica integrada en edificios (BIPV). La Tabla 1 muestra algunas propiedades

físicas de los tres materiales. Común entre los tres materiales es su banda prohibida directa, que permite el uso de material muy delgado. También tienen un coeficiente de temperatura muy bajo. El coeficiente de absorción de los materiales de película delgada es mucho mayor que el de silicio cristalino, razón por la cual, pueden absorber todo el espectro del sol con muy pequeño espesor del material. Cuando se compara con CdTe y CIGS,  $\alpha$ -Si no solo requiere una menor cantidad de silicio, sino que también es menos tóxico. El uso de cadmio por parte del CdTe y del CdS en celdas solares de CdTe (como material absorbedor de la luz solar) demuestra ser perjudicial tanto para el productor como para el consumidor, limitando ligeramente sus aplicaciones comerciales. A lo largo de la historia,  $\alpha$ -Si ha tenido el tiempo más largo en el ámbito comercial, comenzando con su introducción como fuente confiable de relojes y calculadoras a fines de la década de 1980. Sin embargo, CIGS y CdTe son tecnologías relativamente nuevas, y son más prometedoras en términos de eficiencia de conversión de energía que  $\alpha$ -Si. A pesar de esta ventaja, las tecnologías CIGS y CdTe todavía están por detrás de las contrapartes de celdas solares de silicio cristalino en eficiencia y confiabilidad (Lee & Ebong, 2015).

Tabla 1 Propiedades físicas de  $\alpha$ -Si, CdTe y CIGS (Lee & Ebong, 2015)

	$\alpha$ -Si	CdTe	CIGS
Absorption Coefficient	1.7442E+06 $\text{cm}^{-1}$	1.1148E+06 $\text{cm}^{-1}$	> 1E+05 $\text{cm}^{-1}$
Band Gap	Direct 1.75 eV	Direct 1.44 eV	Direct 1.0eV-1.6eV
Sufficient Thickness	1 $\mu\text{m}$	3-5 $\mu\text{m}$	1-2 $\mu\text{m}$
Temperature Coefficient	-0.3%/°C	-0.25%/°C	-0.26%/ °C
Toxicity	None	Cadmium	None

#### 2.4.2.1 Celda solar de silicio amorfo ( $\alpha$ -Si)

Las celdas solares amorfas ( $\alpha$ -Si) se fabricaron por primera vez en los laboratorios RCA en 1976. La eficiencia de conversión inicial fue del 2,7%. Desde entonces, se ha realizado un progreso considerable para mejorar la eficacia de conversión hasta llegar a una eficiencia del 14% para celdas solares de laboratorio con área pequeña (Photovoltaic Research | NREL, 2018). Las celdas solares  $\alpha$ -Si pueden ser

dispositivos de juntura simple, doble juntura o multijuntura. La eficiencia estable más alta se ha demostrado utilizando dispositivos tándem y de multijuntura. Las celdas solares a-Si se fabrican en sustratos tales como vidrio sódico de bajo costo, acero inoxidable y poliimida. Todas las plantas de fabricación usan la técnica deposición química de vapor asistida con plasma (PECVD por sus siglas en inglés) para el proceso de depósito. La estructura de superestrato típica es p-i-n en la estructura de vidrio o sustrato de n-i-p en las láminas no vítreas, con un óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés) como contacto frontal a la luz y una capa de metal como contacto posterior de la celda solar (Ullal, 2008).

El fotodiodo fundamental dentro de una celda solar a base de silicio amorfo tiene tres capas depositadas en la secuencia p i-n o n-i-p. Las tres capas son una capa de tipo p muy delgada (típicamente 20 nm), una capa intrínseca (i) no dopada mucho más gruesa (típicamente unos pocos cientos de nanómetros) y una capa de tipo n muy delgada. Como se ilustra en la Figura 22, en esta estructura los electrones en exceso son donados desde la capa tipo n a la capa tipo p, dejando las capas positiva y negativamente cargadas (respectivamente), y creando un campo eléctrico "incorporado" considerable (típicamente más de  $10^4$  V / cm). La luz del sol entra en el fotodiodo como una corriente de fotones que pasa a través de la capa de conductividad tipo p, que es una capa "ventana" a la luz solar por ser casi transparente. Los fotones solares se absorben en su mayoría en la capa intrínseca mucho más gruesa; cada fotón que se absorba generará un par electrón-hueco o portadores de cargas (un electrón y un hueco por cada fotón absorbido). Los portadores de carga son arrastrados por el campo eléctrico incorporado a las capas tipo n y p, respectivamente, generando electricidad solar (Luque & Hegedus, 2003).

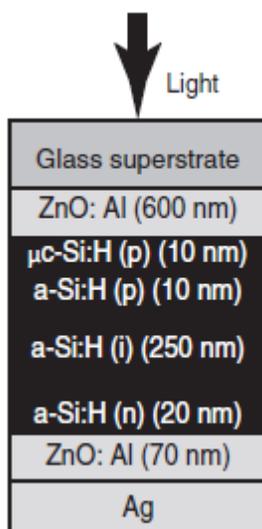


Figura 22. Estructura de una celda solar típica de a-Si: H (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016).

El uso de una estructura p-i-n para las celdas solares basadas en a: Si: H es algo diferente de los diseños de celdas solares para otros materiales, que a menudo se basan en estructuras p-n más simples. Para a-Si dopado: H, resulta que los portadores minoritarios (huecos en a-Si:H de tipo n, electrones en a-Si:H de tipo p) no se mueven muy lejos, por lo que una estructura de tipo p-n solo recoge portadores de fotones generados en una capa extremadamente delgada de la celda de a-Si dopado: H. De hecho, al analizar el rendimiento de las celdas solares basadas en a: Si: H, normalmente uno considera que los fotones absorbidos por las capas dopadas son "desperdiciados". El truco de mantener los átomos dopantes fuera de la capa absorbente permite que esta capa sea lo suficientemente gruesa como para capturar la mayor parte de la luz solar (Luque & Hegedus, 2003).

#### 2.4.2.2 Celda solar de telurio de cadmio (CdTe)

Las celdas solares CdTe son uno de los dispositivos fotovoltaicos de película delgada más prometedores. Con un margen de banda de 1,45 eV, tiene una compatibilidad excelente con el espectro solar visible. Dado que estos son semiconductores de bandgap directo con un alto coeficiente de absorción, se necesitan capas de absorción muy delgadas para absorber los fotones (Ullal, 2008).

Los dispositivos CdS/CdTe son descendientes de las primeras células solares CdS/Cu<sub>2</sub>S. A mediados de la década de 1960, se realizaron los primeros

experimentos con telururos. Se obtuvieron eficiencias entre 5 y 6% para dispositivos CdTe/CuTe<sub>2</sub>. Como la difusión de Cu produjo inestabilidades en estos dispositivos, se cambió el cobre por azufre (S) y tanto CdS como CdTe se combinaron para formar una heterojuntura p-n con eficiencias de alrededor del 6%. En la actualidad, se han demostrado eficiencias de laboratorio del 21,1% para celdas solares CdTe de película delgada de acuerdo con el NREL (Photovoltaic Research | NREL, 2018). Además, los módulos solares CdTe representan la tecnología de película delgada fotovoltaica más exitosa con una participación de aproximadamente el 10% en el mercado fotovoltaico global (datos de 2014). Una razón decisiva de este éxito es la relativa facilidad con que se preparan las celdas solares y los módulos de CdTe. Varios tipos de óxidos conductores transparentes (TCO) se utilizan como materiales de contacto frontal para la preparación de celdas solares CdTe, SnO<sub>2</sub>: F e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: F son las más comunes. Ambos materiales, CdS y CdTe, que forman la heterojuntura de la celda solar, se desarrollan con métodos igualmente rápidos y fiables, que incluyen sublimación en espacio cerrado, pulverización, impresión de pantalla seguida de sinterización y electrodeposición. Como el CdS crece de forma nativa como material de tipo n y CdTe como material de tipo p, la heterojuntura p-n se forma automáticamente, la Figura 23 muestra la estructura típica de una celda solar de CdTe. (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016).

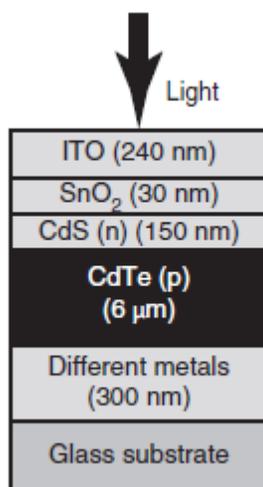


Figura 23. Estructura típica de una celda solar tipo CdTe (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016)

### 2.4.2.3 Celda solar de Seleniuro de galio de indio y cobre (CIGS)

La tecnología fotovoltaica de película delgada a base de seleniuro de cobre e indio-galio es otra opción atractiva para la fabricación de módulos de película delgada de alta eficiencia, bajo costo y confiables. CIS también es un semiconductor de banda prohibida directa y tiene una banda prohibida de  $\sim 0.95$  eV. Cuando el Ga se agrega a CIS, el intervalo de banda aumenta a  $\sim 1.2$  eV dependiendo de la cantidad de Ga añadida a la película de CIGS (Ullal, 2008). Este material ha demostrado la eficiencia de conversión de área total más alta para cualquier celda solar de película delgada en el rango de 22.6% a 23.3% (cuando se usa concentrador de rayos solares), según el NREL (Photovoltaic Research | NREL, 2018).

La estructura típica de las celdas solares tipo CIGS se muestra en la Figura 24. Consiste en una capa de Molibdeno (Mo) generalmente de  $1 \mu\text{m}$  de espesor depositada sobre un sustrato de vidrio de cal sodada y que sirve como el contacto posterior para la celda solar. Luego, el  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  se deposita sobre el electrodo posterior de Mo como material absorbente fotovoltaico. Esta capa tiene un grosor de  $1\text{-}2 \mu\text{m}$ . La heterojuntura se completa con la deposición por baño químico de CdS (normalmente  $50 \text{ nm}$ ) y mediante la deposición por pulverización de una capa de i-ZnO (ZnO intrínseco) nominalmente no impurificada (generalmente de  $50\text{-}70 \text{ nm}$  de espesor) y luego una capa ventana de ZnO:Al fuertemente dopada como contacto frontal a la radiación solar o contacto conductor transparente a la luz. El material absorbente  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  que produce las eficiencias más altas se prepara por coevaporación a partir de fuentes elementales. El proceso requiere una temperatura máxima del sustrato de  $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$  cierto tiempo durante el crecimiento de la película, preferiblemente hacia el final del mismo (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016).

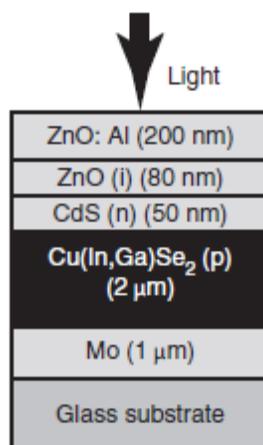


Figura 24. Estructura típica de una celda solar tipo CIGS (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016).

En los años recientes, se han desarrollado celdas solares con la misma estructura que las celdas solares de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pero reemplazando In y Ga en la capa absorbente por los elementos Zn y Sn abundantes en la tierra. Se espera que estas celdas solares sean una alternativa eficiente y más rentable que las celdas solares CIGS convencionales (Kirchartz, Abou-Ras, & Rau, 2016).

### 2.4.3 Celdas solares de tercera generación

Los PV de tercera generación todavía están bajo investigación. Aunque el desarrollo de esta tecnología ha estado en curso durante más de 20 años, recién ahora están comenzando a surgir en el mercado. Se espera que la fotovoltaica de tercera generación combine lo mejor de las tecnologías de primera y segunda generación; por lo tanto, deben tener alta eficiencia y bajo costo. La definición original de "tercera generación" era que la tecnología tenía que tener una eficiencia intrínsecamente más alta que un solo dispositivo de unión, tenía que usar tecnología de película delgada, así como materiales abundantes, no tóxicos y duraderos (Green, 2009).

Las tecnologías de celdas solares de tercera generación apuntan a mejorar el bajo rendimiento eléctrico de la segunda generación (tecnologías de película delgada) a la vez que mantienen costos de producción muy bajos. En general, las células de tercera generación incluyen células solares que no necesitan la unión p-n necesaria en los semiconductores tradicionales, las células basadas en silicio. La tercera

generación contiene una amplia gama de innovaciones solares potenciales que incluyen

- Celdas solares orgánicas / de polímero.
- Celdas solares sensibilizadas por colorante.
- Celdas solares de Peroskita (Swami, 2012).

Los investigadores esperan que esta generación tenga la capacidad de superar el límite de Shockley-Queisser del 31-41% de eficiencia que fue visto por las generaciones anteriores. El límite de Shockley-Queisser es simplemente puesto como un límite de física básica en la máxima eficiencia posible de células solares, y tiene como objetivo mantener bajos costos de producción al tratar de mejorar el rendimiento (Shockley & Queisser, 1961).

Un área importante de celdas solares de tercera generación se centra en el desarrollo de nanoestructuras, que obviamente tienen el tamaño de nanómetros. Debe entenderse que existen grandes diferencias entre las partículas de tamaño normal y las nanoestructuras, dado que a esa pequeña escala el efecto físico cuántico se hace cargo del dispositivo. La característica más importante de la nanoestructura es que sus características ópticas cambian a medida que el tamaño varía, proporcionando la opción de cambiar las propiedades ópticas mediante la optimización del tamaño de la nanoestructura. Esto proporciona muchas más opciones con respecto a cómo se puede optimizar la captura de los fotones, permitiendo que se use más energía del espectro solar, proporcionando así la máxima eficiencia (Mott MacDonald, 2013).

#### **2.4.3.1 El uso de la nanotecnología en tecnología fotovoltaica (PV)**

La nanotecnología está relacionada con el control directo de la materia en la escala atómica y también se puede utilizar para describir material, dispositivos o estructuras con una de sus dimensiones entre 1 y 100 nanómetros. Un átomo se considera el bloque de construcción básico y tiene un diámetro de 0.1 nm con su núcleo siendo más pequeño a 0.00001 nm. Donde un nanómetro (nm) es igual a una milmillonésima o  $10^{-9}$  de un metro (Rodger, 2006).

Actualmente, la nanotecnología ha sido aceptada para su uso en aplicaciones relacionadas con ciencias de la superficie, química orgánica, física de semiconductores, biología modular y micro fabricación, pero en el futuro se espera que se amplíe para incluir productos electrónicos, medicinas, biomateriales y producción de energía.

Si la tecnología fotovoltaica se convierte en un buen competidor de los combustibles fósiles, debe ser competitiva en cuanto a costos. Actualmente, los PV basados en silicio son en realidad más caros por kilovatio hora, lo que crea un gran motivo para buscar otras soluciones económicas y eficientes. La industria fotovoltaica considera que la nanotecnología ofrece flexibilidad y también puede superar las limitaciones con problemas de banda prohibida (Serrano, Rus, & García-Martínez, 2009).

Las razones principales para considerar la nanotecnología como una solución de tercera generación son: la reducción en los costos de fabricación, la reducción en las pérdidas de celdas solares a partir de la reflexión de fotones, una aplicación / instalación más fácil y económica y un aumento considerable en las eficiencias de conversión de fotones a electrones. Los paneles fotovoltaicos que utilizan nanotecnología ofrecen una opción solar que no solo podría ser más eficiente sino también más "ecológica" ya que el producto ofrece la posibilidad de reciclar al final de su vida útil, algo que inicialmente no se consideraba al evaluar tecnologías de energía renovable.

Aunque la nanotecnología todavía se encuentra principalmente en la fase de investigación y desarrollo, hay algunas empresas en la etapa de fabricación. Uno de los beneficios del diseño fotovoltaico de nanotecnología es que las dimensiones de los nanocristales identifican qué parte del espectro solar se absorbe con su banda específica, por lo que se resuelven algunos problemas anteriores (Mott MacDonald, 2013).

Actualmente, los PV fabricados con materiales a nanoescala no son adecuados para instalaciones a gran escala debido a problemas no solo por su eficiencia sino también por su estabilidad a largo plazo. Estos problemas se deben al hecho de que hay algunos factores que son difíciles de comprender experimentalmente en el rango

de nanoescala, por lo tanto, se requiere un cálculo de alta potencia, que hasta hace poco era un problema. Actualmente, debido al desarrollo de computación de alto rendimiento y los avances en el cálculo de las estructuras electrónicas, es más fácil considerar las propiedades del material utilizando información atómica, lo que permite a los investigadores desarrollar más materiales con propiedades específicas a través del cálculo (Kanai, Neaton, & Grossman, 2010).

#### **2.4.3.2 Celdas solares orgánicas**

Las celdas solares orgánicas y las celdas solares de polímeros se construyen a partir de películas delgadas (típicamente 100 nm) de semiconductores orgánicos que incluyen polímeros, como polifenileno vinileno y compuestos de moléculas pequeñas como fullerenos de cobre y carbono y derivados de fullereno como PCBM. Las eficiencias de conversión de energía logradas hasta la fecha usando polímeros conductores son bajas en comparación con los materiales inorgánicos. Sin embargo, ha mejorado rápidamente en los últimos años y la eficiencia certificada más alta del NREL (National Renewable Energy Laboratory) ha llegado al 13,2% (Photovoltaic Research | NREL, 2018). Además, estas células podrían ser beneficiosas para algunas aplicaciones donde la flexibilidad mecánica y la desechabilidad son importantes.

Estos dispositivos difieren de las celdas solares semiconductoras inorgánicas en que no dependen del gran campo eléctrico integrado de una juntura PN para separar los electrones y los huecos creados cuando los fotones de luz son absorbidos. La región activa de un dispositivo orgánico consiste en dos materiales, uno que actúa como donador de electrones y el otro como aceptor (Swami, 2012).

A temperatura ambiente, la mayoría de los electrones se encuentran en estado de enlace, que también se denomina el orbital molecular ocupado más alto (HOMO). El estado antiadherente se puede considerar como el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). A medida que las moléculas conjugadas se hacen más largas, HOMO y LUMO se ampliarán y actuarán de forma similar a la banda de valencia y conducción en los semiconductores convencionales. La diferencia de energía entre

los niveles HOMO y LUMO se puede considerar como la banda prohibida del material polimérico.

Para discutir si un material orgánico es tipo p o tipo n, primero tenemos que introducir el concepto del nivel de vacío, que se muestra en la Figura 25. El nivel de vacío se define como la energía de un electrón estacionario libre que está fuera de cualquier material, o en otras palabras, in “vacuo”. Este nivel a menudo se usa como el nivel de alineación para los niveles de energía de dos materiales diferentes. La energía de ionización es la energía requerida para excitar un electrón de la banda de valencia o HOMO al estado de vacío. La afinidad electrónica es la energía que se obtiene al mover un electrón desde el vacío justo fuera del semiconductor o polímero conjugado hasta el fondo de la banda de conducción o LUMO. Cuando un material tiene un bajo potencial de ionización, puede liberar un electrón del material de forma relativamente fácil, es decir, puede actuar como un donador de electrones. Por otro lado, cuando un material tiene una alta afinidad electrónica, puede aceptar fácilmente un electrón adicional en la LUMO o banda de conducción, por lo tanto, actúa como un aceptor de electrones.

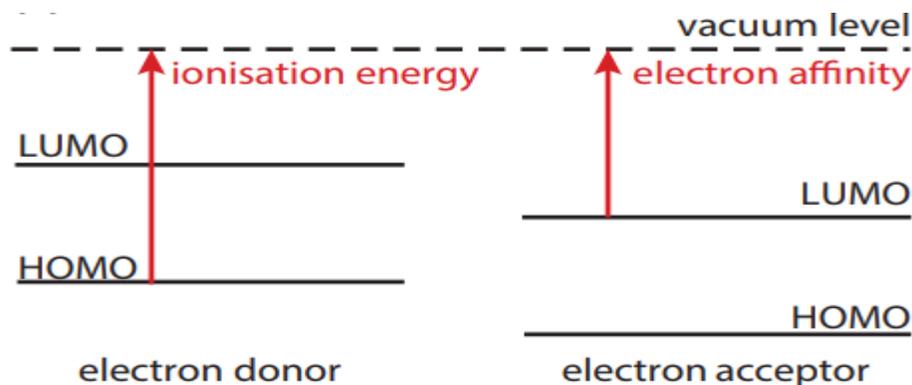


Figura 25. Los niveles de energía en materiales orgánicos fotovoltaicos (Jäger, Isabella, Smets, van Swaaij, & Zeman, 2014).

En materiales orgánicos, la absorción de un fotón con energía suficiente da como resultado la creación de un excitón, ilustrado en la Figura 26. Un excitón es un par excitado de electrón-hueco que todavía está en estado ligado debido a las fuerzas mutuas de Coulomb entre las partículas. Tales excitones pueden difundirse a través del material, pero tienen un tiempo de vida bajo en materiales orgánicos,

recombinándose nuevamente al estado base en unos pocos nanosegundos. Por lo tanto, la longitud de difusión de tales excitones es del orden de solo 10 nm.

Si un donador de electrones y un material aceptor de electrones se juntan, se forma una interfaz entre esos dos. El HOMO y el LUMO de ambos polímeros se pueden alinear considerando sus niveles de energía con referencia al nivel de vacío, como se ilustra en la Figura 26. En la interfaz, vemos una diferencia en los niveles de HOMO y LUMO. Debido a esta diferencia, existe una fuerza electrostática entre los dos materiales. Si los materiales se eligen de modo que la diferencia sea lo suficientemente grande, estos campos eléctricos locales pueden romper el excitón. Luego, el electrón puede inyectarse en el aceptor de electrones y queda un hueco en el material donante de electrones.

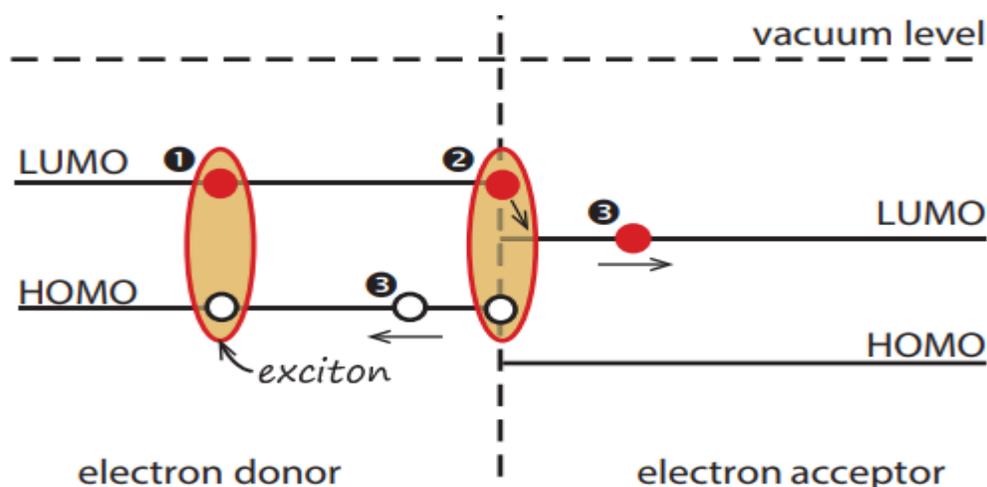


Figura 26. La separación de electrones y huecos en un excitón en la interfaz aceptor-donante (Jäger, Isabella, Smets, van Swaaij, & Zeman, 2014).

La Figura 27(a) muestra la estructura de una celda solar orgánica típica. Aquí, consideramos una celda solar que consta de materiales de tipo aceptor orgánico y de tipo donante. De forma similar a los materiales semiconductores, se puede construir una heterounión basada en dos materiales diferentes o compuestos conjugados. Como se mencionó anteriormente, la longitud de difusión típica en los materiales orgánicos es solo de aproximadamente 10 nm. Por lo tanto, el grosor de la celda solar en principio está fuertemente limitado por la longitud de difusión, mientras que debe ser de al menos 100 nm para absorber una fracción suficiente de la luz. Por lo tanto, las celdas solares orgánicas se basan en dispositivos fotovoltaicos de

heterounión a granel que se ilustran en la Figura 27(b) donde el donador de electrones y los materiales aceptores de electrones se mezclan entre sí y forman una mezcla. De esta forma, se pueden lograr escalas de longitud típicas en el orden de las longitudes de difusión del excitón. Por lo tanto, una gran fracción de los excitones puede llegar a una interfaz, donde se separan en un electrón y un hueco. Los electrones se mueven a través del material aceptor al electrodo y los huecos se mueven a través del material donante para ser recogidos en el otro electrodo. Habitualmente, los huecos generalmente se recogen en un electrodo de TCO, por ejemplo, óxido de indio y estaño (ITO). Los electrones se recolectan en un electrodo posterior de metal (Jäger, Isabella, Smets, van Swaaij, & Zeman, 2014).

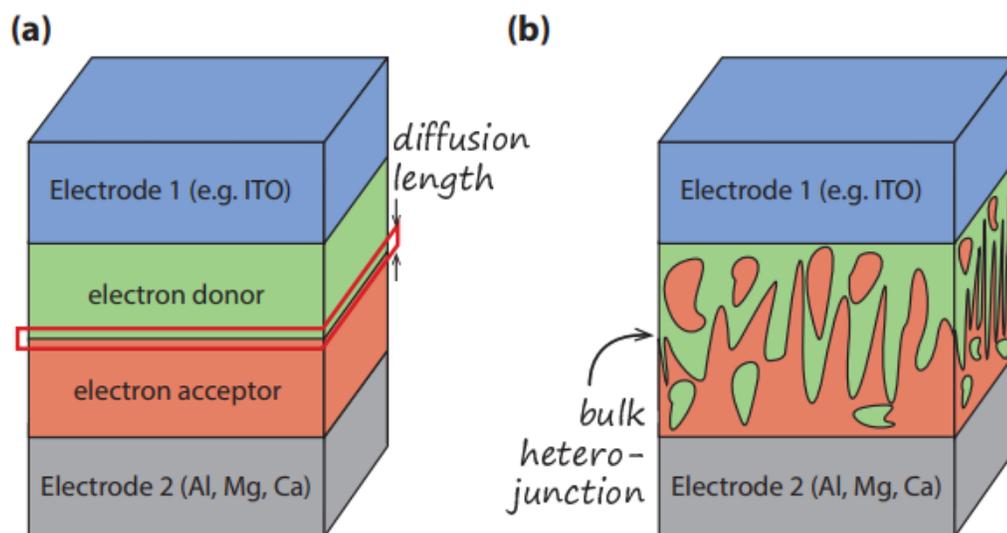


Figura 27. Ilustrando (a) la estructura de capas de las células solares orgánicas y (b) una célula solar orgánica con una heterounión (Jäger, Isabella, Smets, van Swaaij, & Zeman, 2014).

La Figura 28 demuestra la arquitectura convencional de celdas solares orgánicas y poliméricas basadas en la capa activa de heterounión combinada. Los materiales donantes y aceptores se mezclan en la absorbente. Esto permite que los excitones lleguen a una interfaz donador-receptor antes de recombinarse. Los electrones viajan a través de las capas aceptoras y se recogen en la capa recolectora de electrones, abreviadas aquí con ECL, mientras que los huecos se mueven a través del material donante y se recogen en la capa recolectora de huecos, aquí abreviado con HCL.

Las celdas solares orgánicas tienen dos configuraciones estructurales. La primera configuración se llama configuración 'regular', lo que significa que la capa de recolección de huecos es la primera capa procesada sobre el sustrato de vidrio / ITO. La estructura 'invertida', es cuando la capa de recolección de electrones se procesa primero sobre el sustrato de vidrio / ITO. Por lo tanto, los electrones se deben recolectar en el lado de la ventana donde la luz ingresa a la celda. Los huecos se recogen en la parte posterior. Como una típica capa de recolección de electrones, ZnO o TiO<sub>2</sub> se han utilizado en muchos conceptos de dispositivos orgánicos. PEDOT: PSS, MO<sub>x</sub> y WO<sub>3</sub> se usan a menudo como capas de recolección de huecos (Technology, 2018).

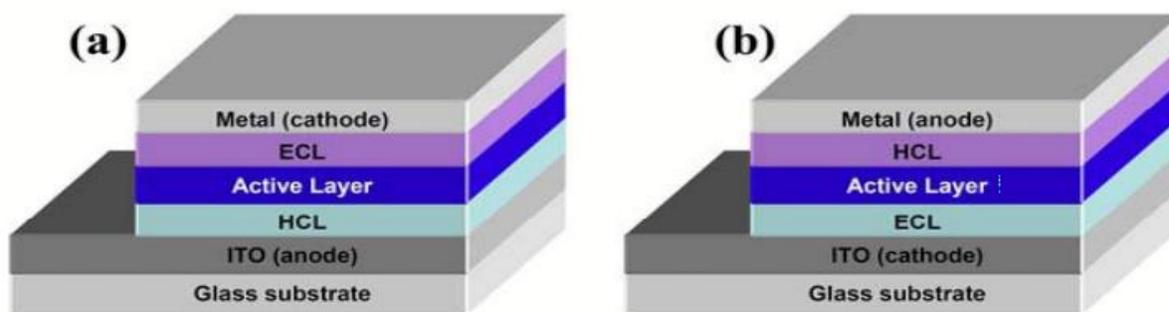


Figura 28. Estructuras típicas de celdas solares orgánicas (a) regulares e (b) invertidas (Wang, Tan, & Li, 2015).

#### 2.4.3.3 Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)

Los componentes básicos de DSSC se muestran en la Figura 29 e incluyen:

- Un electrodo (ánodo) transparente formado por una lámina de vidrio tratada con una capa de óxido conductor transparente.
- Una capa de óxido mesoporosa (por ejemplo, ZnO) depositada en el ánodo para activar la conducción electrónica.
- Un colorante (sensibilizador) monocapa unido covalentemente a la superficie de la capa de óxido mesoporosa para la absorción de la luz.
- Un electrolito que contiene un mediador redox en un disolvente orgánico que efectúa la regeneración del colorante.

- Un cátodo hecho de vidrio recubierto con un catalizador (por ejemplo, platino) para facilitar la recolección de electrones.

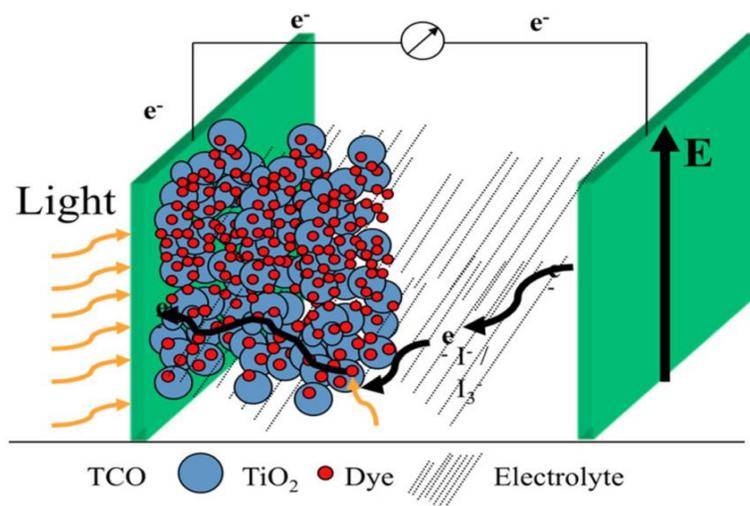


Figura 29. Configuración típica de una celda solar DSSC (Hagfeldt, 2012).

El mecanismo de transferencia de electrones en un DSSC se muestra en la Figura 30 e implica los siguientes pasos:

- Excitación del colorante tras la irradiación.  

$$\text{TiO}_2 | \text{S} + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{S}^*$$
- Oxidación del colorante debido a la inyección de electrones en TiO<sub>2</sub>  

$$\text{TiO}_2 | \text{S}^* \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{S}^+ + e^-$$
- El colorante recupera su estado original  

$$\text{TiO}_2 | \text{S}^+ + e^- \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{S}$$
- Oxidación del electrolito  

$$\text{TiO}_2 | \text{S}^+ + 3/2 \text{I}^- \rightarrow \text{TiO}_2 | \text{S} + 1/2 \text{I}_3^-$$
- Restauración de electrolito en el contra electrodo  

$$1/2 \text{I}_3^- + 1/2 \text{I}_3^- + e^- \rightarrow 3/2 \text{I}^-$$

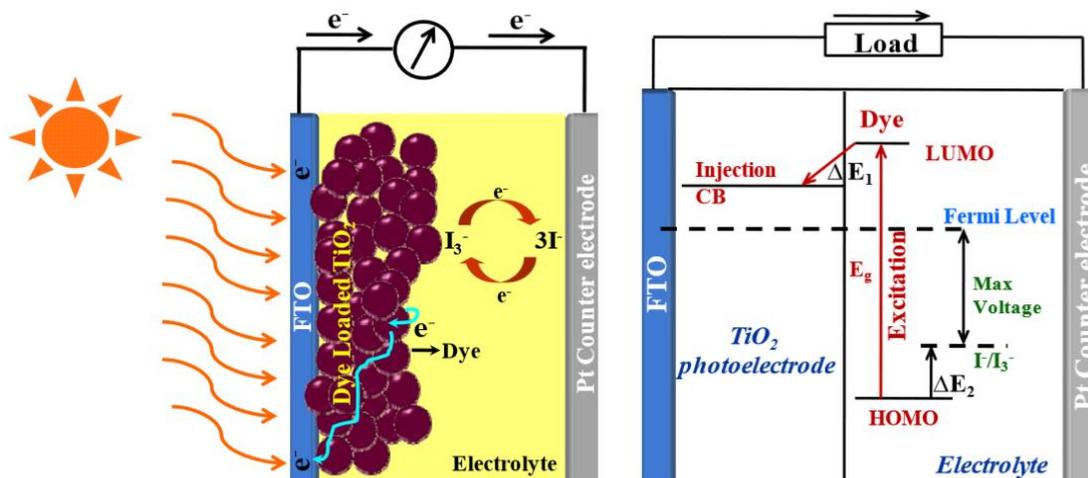


Figura 30. Los componentes básicos de DSSC y el mecanismo de transferencia de electrones (Agarkar, 2014).

### El sustrato de vidrio TCO (El electrodo)

El sustrato conductor transparente juega un papel importante en el dictado del rendimiento del DSSC. Funciona como un colector de corriente y un soporte de la capa de semiconductor en DSSC. Tiene dos características importantes: la alta transparencia óptica que permite que la luz solar natural pase a la parte inferior del material activo sin absorción indeseada del espectro solar, y baja resistividad eléctrica que facilita el proceso de transferencia de electrones y reduce la pérdida de energía. Los óxidos conductores transparentes actuales utilizados en la industria son principalmente conductores de tipo n.

Los conductores transparentes para aplicaciones fotovoltaicas se han fabricado utilizando materiales inorgánicos y orgánicos. Las películas inorgánicas se componen típicamente de una capa de óxido conductor transparente (TCO), generalmente en forma de óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o óxido de zinc dopado (Stadler, 2012).

### Material semiconductor nano estructurado

Entre los muchos semiconductores de óxido de banda ancha que se han examinado como posibles aceptores de electrones para DSSC, el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  son los más versátiles. Ofrecen las más altas eficiencias, son químicamente estable, no tóxicos y están disponibles en grandes cantidades. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor con banda

prohibida ancha, estructura nanoporosa con gran área de superficie y alineación adecuada de HOMO y LUMO con el electrolito y el colorante, respectivamente. EL ZnO tiene bandas idénticas y posiciones de borde de banda como el TiO<sub>2</sub> con estructura de cristal similar. Tanto las nanopartículas de ZnO como los nanotubos se han empleado en DSSC. ZnO no requiere un proceso de recocido a alta temperatura como el TiO<sub>2</sub>, que permite la fabricación de DSSC en sustratos de polímero flexible. Se han estudiado otros óxidos alternativos de gran abertura como SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y tienen potencial para DSSC. Aunque el rendimiento individual de estos semiconductores no es tan eficiente, algunas de sus combinaciones han mostrado resultados prometedores (Khan, 2013).

### **El sensibilizador (Colorante)**

El sensibilizador ideal utilizado en DSSC debe cumplir varios requisitos que guían la ingeniería molecular efectiva: (i) el sensibilizador debe ser capaz de absorber toda la luz incidente por debajo de la longitud de onda cercana del infrarrojo a aproximadamente 920 nm; (ii) debe llevar un grupo carboxilato o fosfonato para anclarse en la superficie del óxido semiconductor; (iii) el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del sensibilizador debe coincidir con el borde de la banda de conducción del óxido para minimizar las pérdidas de potencial energético durante la reacción de transferencia de electrones; (iv) el orbital más alto ocupado (HOMO) del sensibilizador debe ser suficientemente bajo para aceptar la donación de electrones de un electrolito; (v) debe ser estable.

El sensibilizador, o monocapa de colorante, es la capa que interactúa con la luz solar y, por lo tanto, es una parte muy importante del DSSC. Típicamente, las películas de óxido metálico se sumergen en la solución de colorante durante 12 a 24 horas, de modo que las moléculas de colorante se adsorben en la superficie de las nanopartículas de óxido metálico.

Ruthenizer 535-bisTBA (también conocido como N719) y Ruthenizer 535 (también conocido como colorante N3) en la literatura, han sido hasta ahora los sensibilizadores más eficientes en las células solares sensibilizadas por colorante que sensibilizan a los semiconductores de óxido de banda ancha, como el dióxido de

titanio, muy eficientemente hasta una longitud de onda de 750 nm. Se espera que el rendimiento fotovoltaico del colorante negro sea superior a todos los demás sensibilizadores de transferencia de carga conocidos en términos de la absorción de todo el rango de la luz (Agarkar, 2014). Pero el alto costo, la limitada abundancia y disponibilidad de metales nobles, y también los sofisticados pasos de síntesis y purificación han empujado a la comunidad científica a buscar tintes orgánicos libres de metales, abundantes, degradables y fáciles de sintetizar que abrieron una amplia puerta para experimentar colorantes naturales (a base de plantas) (Hernandez, et al., 2013).

### **Electrolito**

En general, el electrolito para DSSC consiste en una solución a base de disolvente que contiene la pareja redox y diversos aditivos, tales como una sal de litio y terc-butilpiridina. La función de la pareja redox es reducir el catión de colorante, después de la inyección de carga, y trabajar como transporte, llevando la carga adelante y atrás entre los dos electrodos.

Entre muchas parejas redox examinadas, se ha encontrado que la pareja de yoduro / triyoduro tiene el mejor rendimiento. Los electrolitos pueden dividirse aproximadamente en tres categorías: electrolito líquido, electrolito de estado cuasi sólido y electrolito de estado sólido. Los electrolitos líquidos se pueden dividir adicionalmente de acuerdo con el disolvente usado en electrolitos basados en disolventes orgánicos y electrolitos basados en líquidos iónicos.

Los electrolitos basados en solventes orgánicos han sido ampliamente utilizados e investigados en DSSC con altas eficiencias de conversión de luz a electricidad ya que el solvente orgánico volátil, como el acetonitrilo, puede disolver fácilmente en una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, sus bajos puntos de ebullición y altas presiones de vapor proporcionan complicaciones significativas con respecto al sellado y encapsulación a largo plazo de la célula. En un entorno cerrado, la presión de vapor local del solvente aumenta a valores muy altos cuando se alcanza el punto de ebullición, y la capacidad de los solventes para extraer componentes llega a ser muy alta. Este efecto provoca una extracción lenta

de los materiales de sellado al electrolito; por lo tanto, disminuyendo el rendimiento del dispositivo. La fuga del solvente potencialmente conduce a un punto donde la celda se seca completamente y deja de funcionar ( Grunwald & Tributsch, 1997) (Carnie, Bryant, Watson, & Worsley, 2012).

Se han realizado esfuerzos para encontrar alternativas a los disolventes tóxicos y volátiles actualmente utilizados en DSSC. Entre ellos, se ha encontrado que los líquidos iónicos de la familia de las sales de dialquil imidazolio (también conocidas como sales fundidas a temperatura ambiente) son candidatos adecuados. Los líquidos iónicos tienen muchas propiedades deseables, como alta estabilidad térmica, presión de vapor despreciable, no inflamabilidad y excelente compatibilidad ambiental. Sin embargo, debido a su alta viscosidad (uno o dos órdenes más que los disolventes volátiles) la corriente de difusión y la eficiencia de conversión de potencia asociada se reducen significativamente.

La categoría de electrolitos de estado casi sólido se refiere tanto a disolventes orgánicos como a líquidos iónicos, que pueden gelificarse, polimerizarse o dispersarse con materiales poliméricos. Ambos tipos de líquidos se han usado de esta manera, y la inclusión de agentes gelificantes o poliméricos transforma el electrolito en un electrolito cuasi sólido. Se incluye una pareja redox (generalmente la pareja de yoduro/triyoduro) y el transporte de carga se produce principalmente por difusión de moléculas, en lugar de por saltos de carga (Wang, et al., 2003) (Friedrich, 2011).

### **El contra electrodo**

Por lo general, el TCO revestido con nano partículas de platino (Pt) se usa como contra electrodo. El contra electrodo de Pt es muy eficiente en la regeneración redox  $I^-/I_3$ , que a su vez ayuda en la regeneración del tinte oxidado. Por lo tanto, el platino actúa como catalizador para la reacción de transferencia de carga que se produce entre el yoduro y el triyoduro. Sin embargo, en vista del alto costo y la menor abundancia natural de Pt, en los últimos años se han realizado importantes esfuerzos para reemplazar este catalizador de Pt por otros materiales baratos y abundantes en la tierra.

El carbono es uno de los principales candidatos para reemplazar el platino. Hasta el día de hoy, varias formas de carbono como CNT, grafeno funcionalizado, carbono mesoporoso, fibras de carbono, carbono sintetizado por láser, etc. se han utilizado con éxito como contra electrodos en DSSC con una eficacia comparable o incluso superior a la del platino. Sin embargo, el principal problema de los contra electrodos de carbono es la adhesión de estos materiales de carbono a la superficie del sustrato y su naturaleza opaca. Los materiales inorgánicos como sulfuros, carburos, nitruros y algunos compuestos orgánicos / inorgánicos también se pueden usar como materiales de contra electrodo.

### **Celdas solares sensibilizadas con colorante de estado sólido**

En la DSSC con colorante sólido, un sólido conductor de huecos reemplaza el electrolito líquido sin cambiar el concepto básico de celdas solares sensibilizadas por colorante. La Figura 31 representa la estructura de las celdas solares sensibilizadas por colorante en estado sólido junto con un esquema para el proceso de transferencia de electrones. La capa compacta de  $\text{TiO}_2$  es necesaria para evitar el contacto directo entre el óxido conductor transparente (TCO) y el material de transporte del orificio (HTM). Los principios fundamentales de las celdas solares sensibilizadas con colorante de estado sólido son similares a las de las celdas solares sensibles por colorantes basadas en electrolitos líquidos, excepto por el salto de electrones a través de la capa HTM. Los poros de la película de  $\text{TiO}_2$  mesoporosa sensibilizada con colorante deben llenarse con HTM para inducir una heterounión. Un HTM de tipo molecular, tal como 2, 20, 7, 70 tetrakis (N, N-p-dimetoxi-fenilamino) o el tipo molecular -9,90-espirobifluoreno (espiro-MeOTAD), se prefiere para el llenado de poros.

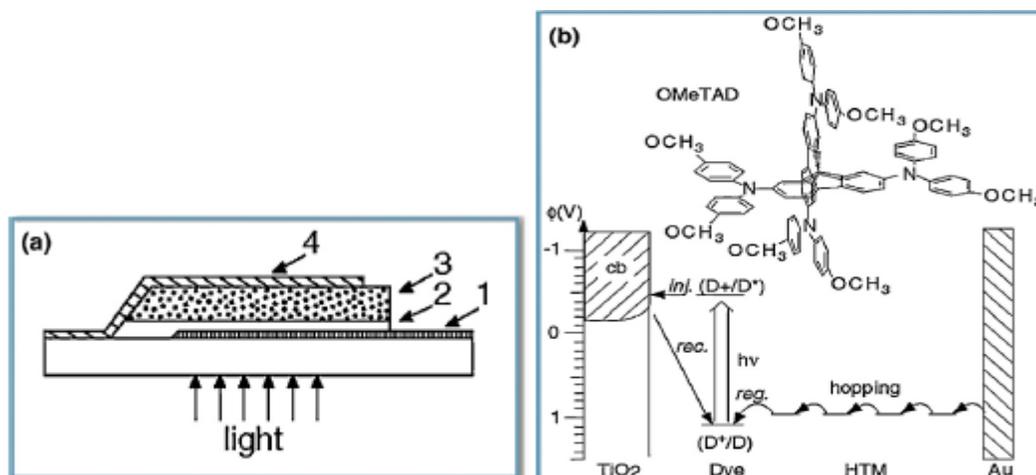


Figura 31. a) Estructura de celda solar sensibilizada en estado sólido compuesta de (1) vidrio recubierto con  $\text{SnO}_2$  dopado con F, (2) capa compacta de  $\text{TiO}_2$ , (3) heterounión sensibilizada por colorante (material de  $\text{TiO}_2$  adsorbido por colorante / material de perforación) y (4) Electrodo de oro. (b) Esquema de los procesos de transferencia de electrones que se producen en la heterounión sensibilizada por colorante de estado sólido (Park, 2015).

La longitud de difusión del hueco y la conductividad en HTM deben considerarse simultáneamente porque limitan el espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  mesoporosa. El espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  es proporcional al recíproco del coeficiente de absorción, y cuanto mayor es el coeficiente de absorción, más delgado se vuelve el espesor de la película de  $\text{TiO}_2$ . Debido a que el espesor mesoporoso de la película de  $\text{TiO}_2$  está limitado a alrededor de 2  $\mu\text{m}$  cuando se usa Spiro-MeOTAD, no se espera una mejora significativa en las celdas solares sensibilizadas con colorante en estado sólido a partir de colorantes de tipo molecular con coeficientes de absorción de alrededor de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Esto requeriría una película de  $\text{TiO}_2$  de 10  $\mu\text{m}$  de espesor para controlar suficientemente la luz entrante. Para lograr eficiencia alta a partir de celdas solares sensibilizadas de estado sólido, un nuevo absorbente de luz con un coeficiente de absorción mayor que  $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  es necesario, y esa fue la puerta de entrada para la introducción de perovskitas (Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, 2015).

#### 2.4.3.4 Celdas solares de perovskita

Los términos "perovskita" y "estructura de perovskita" a menudo se usan indistintamente. Técnicamente, una perovskita es un tipo de mineral que se encontró

por primera vez en los montes Urales y lleva el nombre de Lev Perovski, que fue el fundador de la Sociedad Geográfica Rusa. Una estructura de perovskita es cualquier compuesto que tiene la misma estructura que el mineral de perovskita.

La verdadera perovskita (el mineral) está compuesta de calcio, titanio y oxígeno en forma de  $\text{CaTiO}_3$ . Mientras tanto, una estructura de perovskita es cualquier cosa que tenga la forma genérica  $\text{ABX}_3$  y la misma estructura cristalográfica que la perovskita (el mineral). Sin embargo, dado que la mayoría de las personas en el mundo de las celdas solares no están involucradas con los minerales y la geología, la perovskita y la estructura de perovskita se usan indistintamente.

La forma cristalina de la perovskita se muestra a continuación en Figura 32. Al igual que con muchas estructuras en cristalografía, se puede representar de múltiples maneras. La forma más simple de pensar en una perovskita es como un catión atómico o molecular grande (con carga positiva) de tipo A en el centro de un cubo. Las esquinas del cubo están ocupadas por átomos B (también cationes con carga positiva) y las caras del cubo están ocupadas por un átomo X más pequeño con carga negativa (anión) (Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction, 2017).

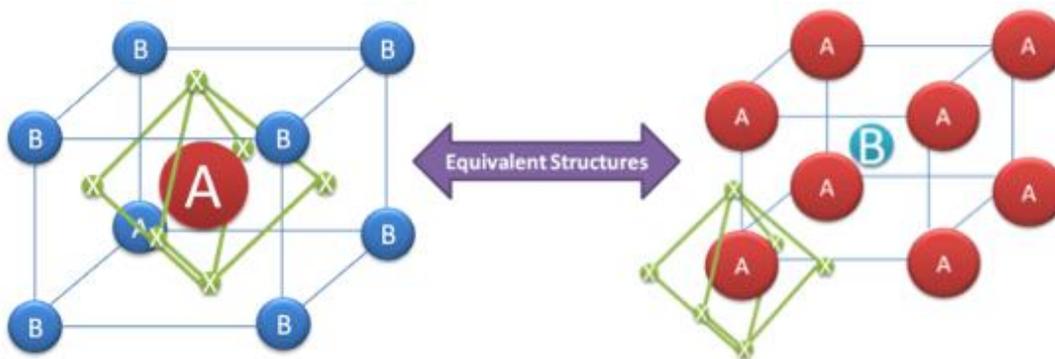


Figura 32. Estructuras de perovskita (Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction, 2017).

Dependiendo de qué átomos / moléculas se usen en la estructura, las perovskitas pueden tener una impresionante variedad de propiedades interesantes que incluyen superconductividad, magnetorresistencia gigante, transporte dependiente del spin (spintronics) y propiedades catalíticas. Por lo tanto, las perovskitas representan un campo de juego emocionante para físicos, químicos y científicos de materiales.

En el caso de las células solares de perovskita, hasta ahora se han producido los dispositivos más eficientes con la siguiente combinación de materiales en la forma de perovskita  $ABX_3$ :

A = Un catión orgánico - metilamonio ( $CH_3NH_3^+$ )

B = Un catión inorgánico grande, generalmente plomo (II) ( $Pb^{2+}$ )

$X_3$  = Anión halógeno ligeramente más pequeño, generalmente cloruro ( $Cl^-$ ) o yoduro ( $I^-$ ) (Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction, 2017)

La Figura 33 representa la evolución estructural de las celdas solares de perovskita. La perovskita se usó por primera vez como un sensibilizador en celdas solares tipo DSSC de estado sólido en los que el colorante molecular se reemplazó por perovskita. En el concepto de sensibilización que se muestra en la Figura 33(a), HTM debe estar completamente infiltrado dentro de la capa de óxido mesoporosa para inducir la heterounión. Además, se requieren capas de óxido con propiedades de aceptación de electrones para separar los electrones fotoexcitados en la perovskita. Usando este concepto de sensibilización, una película de  $TiO_2$  adsorbida nanodot de  $CH_3NH_3PbI_3$  de 0,6  $\mu m$  de espesor demostró una eficiencia de 9.7%, densidad de fotocorriente ( $J_{sc}$ ) de 17.6  $mA/cm^2$ , y voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 888 mV.

Para comprender la separación de carga en esta estructura sensibilizada, se realizó un estudio espectroscópico de absorción transitoria de femtosegundos con  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$ . No se observaron diferencias espectrales significativas entre  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$ , lo que sugiere que las celdas solares de perovskita pueden funcionar incluso sin una capa de inyección de electrones. Se confirmó que las celdas solares de perovskita funcionan en ausencia de una capa mesoporosa de  $TiO_2$ . Como se muestra en la Figura 33(b), la película de  $Al_2O_3$  revestida de capa fina  $CH_3NH_3PbI_3$  tenía una eficiencia de 10,9%. El  $Al_2O_3$  sirvió como una capa de andamio porque no se permitió la inyección de electrones de perovskita a  $Al_2O_3$ . Este resultado implica que el concepto de sensibilización no siempre se requiere para el diseño de la celda solar de perovskita. Además, este resultado sugiere que la transferencia de electrones puede ocurrir en la capa de perovskita.

Se propuso una estructura en pilares en la que los poros de una película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (pilares) se rellenaron con perovskita en lugar de un revestimiento superficial. Como se muestra en la Figura 33(c), se formó una fina capa de recubrimiento después de la infiltración con la perovskita. Con este método, se logró una eficiencia del 12% que se publicó utilizando  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  y polytriarilamina (PTAA). Se logró una eficiencia mayor del 15% a partir de la estructura con pilares con un procedimiento de recubrimiento en dos etapas. En este método, la capa de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  se preparó sumergiendo la capa de  $\text{PbI}_2$  formada en una película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  en una solución diluida de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  mientras que la capa de perovskita estaba en contacto con Spiro-MeOTAD.

Como no se requiere una capa de óxido que acepte electrones, las celdas solares de perovskita se pueden fabricar a partir de uniones entre la película de perovskita (capa intrínseca), la película delgada de  $\text{TiO}_2$  de tipo n y la película HTM de tipo p. La Figura 33(d) muestra El concepto de unión p-i-n plana, en el que se preparó una película  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \times \text{Cl}_x$  de 300 nm de espesor por co-evaporación de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  y  $\text{PbCl}_2$ , se confirmó una eficiencia de 15 % (Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, 2015).

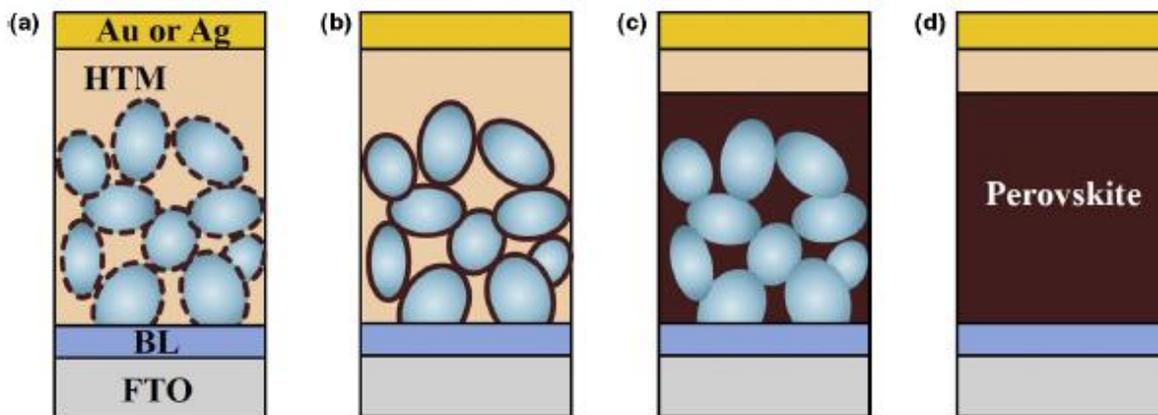


Figura 33. Evolución estructural de las celdas solares de perovskita: (a) concepto de sensibilización con adsorción de superficie de la perovskita de nanodot, (b) concepto de meso-superestructura con capa de andamio no inyectable, (c) estructura con pilares con un bloque de construcción de nano óxido, y (d) concepto plano de heterounión pin. Las esferas representan  $\text{TiO}_2$  en (a) y (c) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en (b) (Park, 2015).

En la Figura 34 se puede ver que, en el lapso de tres años, las celdas solares de perovskita han logrado eficiencias de conversión de energía comparables a la de las celdas solares de telurio de cadmio, que existen desde hace casi 40 años. Aunque podría argumentarse que en los últimos años se han obtenido más recursos y mejor infraestructura para la investigación de celdas solares, el aumento espectacular de la eficiencia de la celda solar de perovskita sigue siendo increíblemente significativo e impresionante (Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction, 2017).

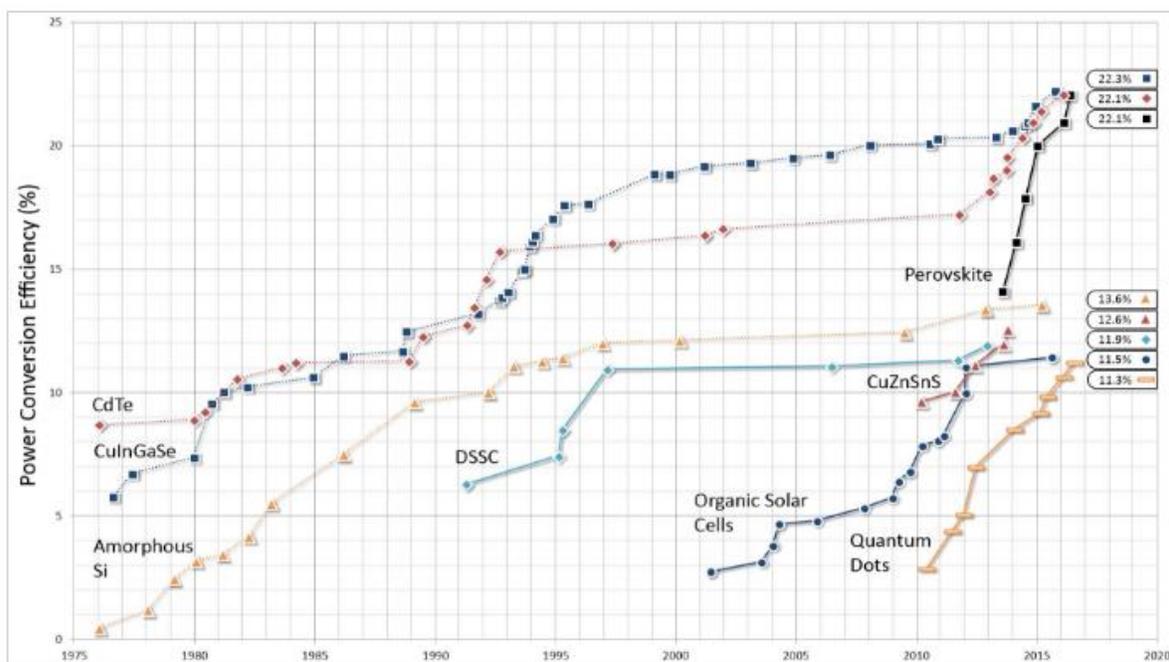


Figura 34. Comparación de la eficiencia de las celdas de perovskita con las otras celdas (Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction, 2017).

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los materiales usados en el trabajo experimental, El funcionamiento de los equipos de caracterización, y los pasos del desarrollo experimental.

#### 3.1 Materiales

En este trabajo se utilizan materiales sencillos y de bajo costo. Algunos de los materiales que se utilizan son:

- El producto comercial “Pomada de la campana” hecho por la empresa “genoma lab international”, donde el ZnO es el material activo en el producto entre otros materiales como petrolato, parafina líquida y fragancia. La empresa nos brindó la información que la concentración del Óxido de Zinc en la “Pomada del campana” es de 4.3%.
- Hidroxido de potasio (KOH) en polvo.
- Sustratos de vidrio Corning, de 25 de boroaluminosilicato de tierra alcalina, producto comercial número C1737-0111, de la empresa “Delta technologies Limited”.
- Un termoagitador.
- Un equipo de baño ultrasónico “Branson CPXH”.
- Un equipo de spin coating hecho en casa, y una fuente de potencia eléctrica.
- Agua destilada, jabón líquido, acetona, alcohol isopropílico
- Herramientas diferentes de ayuda.

#### 3.2 Equipos y métodos de medición y caracterización

### 3.2.1 Zetasizer

Zetasizer es un instrumento dinámico de dispersión de luz (DLS, por sus siglas en inglés, Dynamic Light Scattering instrument). El tamaño de partícula medido en un instrumento DSL es el diámetro de la esfera que se difunde a la misma velocidad que la partícula que se está midiendo. El sistema Zetasizer determina el tamaño midiendo primero el movimiento browniano de las partículas en una muestra usando DLS y luego interpretando un tamaño a partir de esto usando las teorías establecidas.

El movimiento browniano se define como: "El movimiento aleatorio de partículas en un líquido debido al bombardeo de las moléculas que las rodean". Las partículas en un líquido se mueven aleatoriamente y su velocidad de movimiento se usa para determinar el tamaño de la partícula.

Las partículas pequeñas se mueven o se difunden más rápidamente en un líquido que las partículas más grandes. Este movimiento continúa todo el tiempo. Entonces, al tomar dos "imágenes" de la muestra separadas por un corto intervalo de tiempo, podemos ver cuánto se movieron las partículas y, por lo tanto, calcular su tamaño. Si ha ocurrido un movimiento mínimo de partículas entre las dos "imágenes", las partículas en la muestra se pueden inferir como grandes; de forma similar, si ha ocurrido una gran cantidad de movimiento entre las dos "imágenes", entonces las partículas en la muestra se pueden inferir como pequeñas, la Figura 35 muestra el movimiento aleatorio continuo de las partículas y la relación con su tamaño. El sistema Zetasizer mide esto al iluminar las partículas con un láser y analizar las fluctuaciones de intensidad en la luz dispersada con respecto al tiempo (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

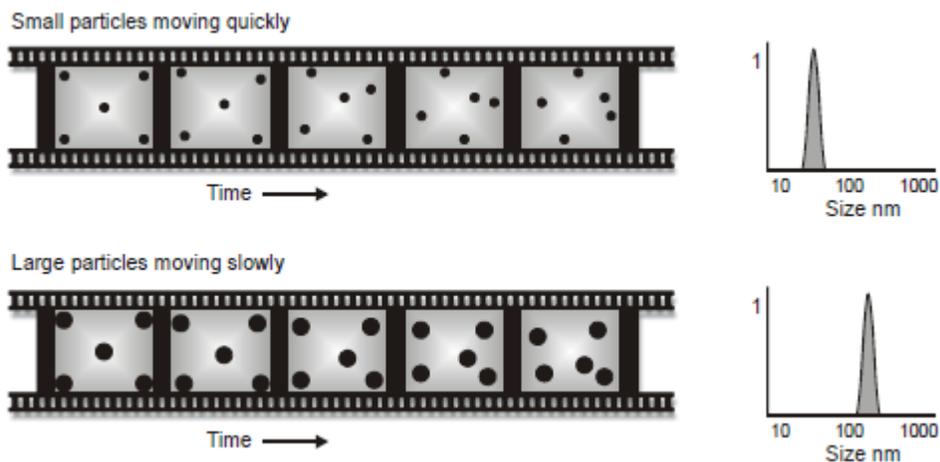


Figura 35. El movimiento browniano de las partículas en un coloide. Las partículas pequeñas (arriba) se mueven más rápido que las partículas grandes (abajo) (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

Un sistema DLS típico, que se muestra en la Figura 36, se compone de seis componentes principales. En primer lugar, un láser se utiliza para proporcionar una fuente de luz para iluminar las partículas de la muestra dentro de una celda. La mayoría del rayo láser pasa directamente a través de la muestra, pero parte se dispersa por las partículas dentro de la muestra. Un detector se usa para medir la intensidad de la luz dispersa. Como una partícula dispersa la luz en todas direcciones, es posible colocar el detector en cualquier posición y aún detectará la dispersión.

La intensidad de la luz dispersada debe estar dentro de un rango específico para que el detector la mida con éxito. Si se detecta demasiada luz, el detector se sobrecargará. Para superar esto, se usa un "atenuador" para reducir la intensidad del láser y, por lo tanto, reducir la intensidad de la dispersión. La posición apropiada del atenuador es determinada automáticamente por el Zetasizer durante la secuencia de medición. La señal de intensidad de dispersión para el detector se pasa a una interfaz de procesamiento de señal digital llamada correlacionador. El correlacionador compara la intensidad de dispersión en intervalos de tiempo sucesivos para derivar la velocidad a la que varía la intensidad. Esta información de correlacionador se pasa luego a una computadora, donde el software Zetasizer especializado analizará los datos y obtendrá información de tamaño (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

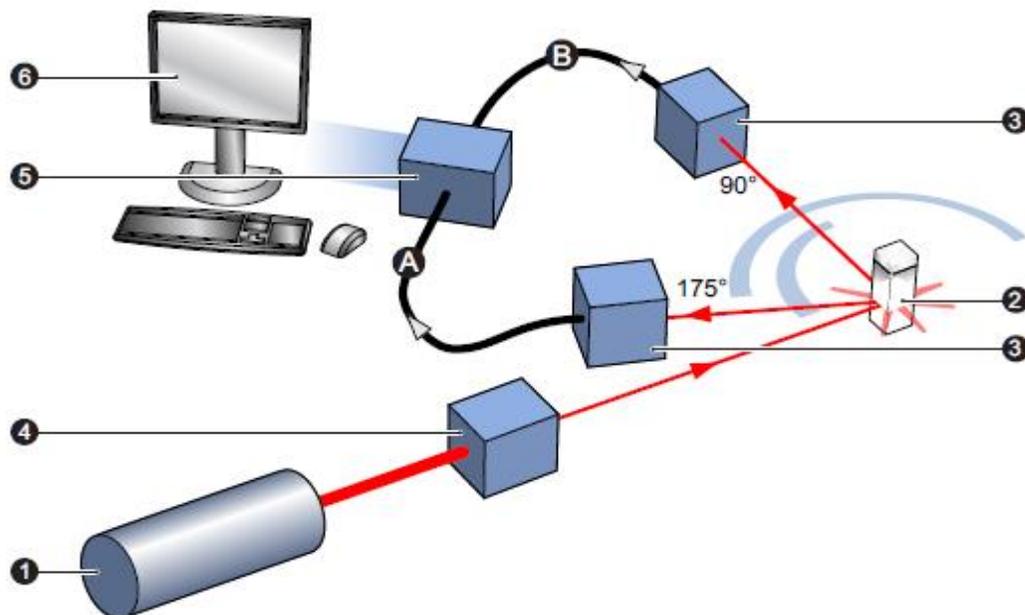


Figura 36. Diagrama de un sistema DLS típico (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

### Fluctuaciones de intensidad de dispersión

Si una partícula pequeña se ilumina con una fuente de luz como un láser, la partícula dispersará la luz en todas direcciones. Si se mantiene una pantalla cerca de la partícula, la pantalla se iluminará con la luz dispersa. Al reemplazar la partícula individual con miles de partículas estacionarias, la pantalla ahora mostraría un patrón de moteado como se muestra en la Figura 37. El patrón de moteado consistirá en áreas brillantes y oscuras.



Figura 37 patrón de moteado por la luz dispersada de las partículas (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

La Figura 38 muestra las ondas propagadas desde la luz dispersada por las partículas. Las áreas brillantes de luz son donde la luz dispersada por las partículas

llega a la pantalla con la misma fase e interfiere constructivamente para formar un parche brillante. Las áreas oscuras son donde las adiciones de fase son mutuamente destructivas y se anulan mutuamente.

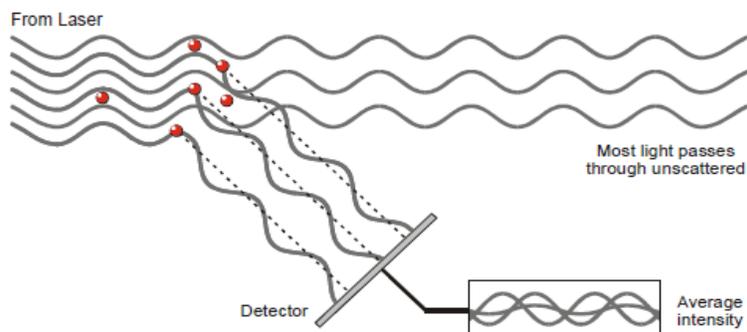


Figura 38 Las ondas de luz dispersada y recibida por el detector (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

En la Figura 37, el patrón de moteado se ve estacionario, tanto en términos de posición de moteado como de tamaño de moteado. En la práctica, las partículas suspendidas en un líquido nunca son estacionarias debido al movimiento browniano. Una característica importante del movimiento browniano para DLS es que las partículas pequeñas se mueven rápidamente y las partículas grandes se mueven más lentamente.

Como las partículas están constantemente en movimiento, el patrón de moteado también se moverá. A medida que las partículas se mueven, la adición constructiva y destructiva de la fase de la luz dispersada hará que las áreas brillantes y oscuras crezcan y disminuyan en intensidad, o para decirlo de otra manera, la intensidad en cualquier punto particular parece fluctuar.

El correlacionador mide básicamente el grado de similitud entre dos señales durante un período de tiempo, y deriva la velocidad a la que varía la intensidad (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

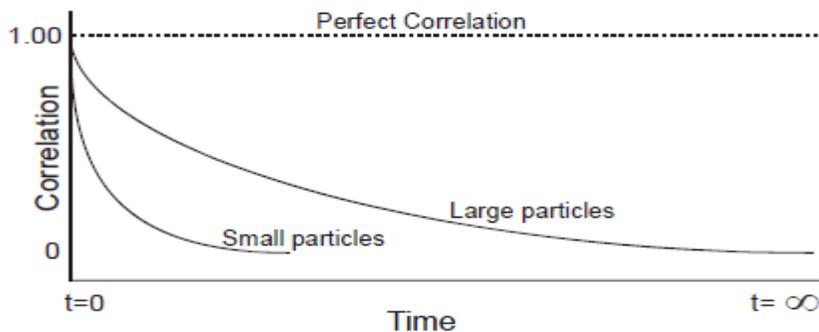


Figura 39. Función de correlación de intensidad con el tiempo para partículas grandes y pequeñas (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

Si se están midiendo partículas grandes, entonces, como se mueven lentamente, la intensidad del patrón de moteado también fluctuará lentamente. Y de manera similar, si se están midiendo pequeñas partículas, entonces, como se mueven rápidamente, la intensidad del patrón de moteado también fluctuará rápidamente. El gráfico en la Figura 39 muestra la función de correlación para partículas grandes y pequeñas. Como se puede ver, la tasa de disminución de la función de correlación está relacionada con el tamaño de partícula ya que la velocidad de descomposición es mucho más rápida para las partículas pequeñas que para las grandes.

Después de medir la función de correlación, esta información puede usarse para calcular la distribución de tamaño. El software Zetasizer utiliza algoritmos para extraer las tasas de disminución de varias clases de tamaño para producir una distribución de tamaños. Un gráfico de distribución de tamaño por intensidad típico se muestra a continuación en la Figura 40 (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

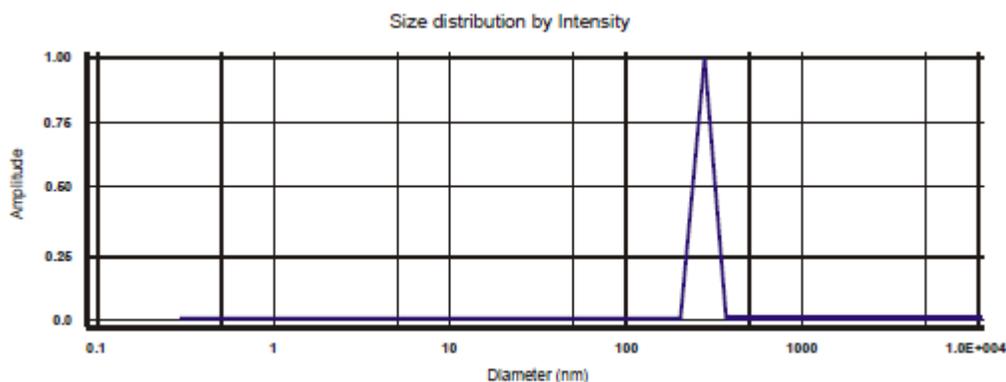


Figura 40. Distribución de tamaño por intensidad (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

La distribución del tamaño por intensidad generada por DLS es una conversión, utilizando la teoría de Mie, a una distribución de volumen. Esta distribución de volumen también se puede convertir a una distribución numérica como se ve en los gráficos de la Figura 41, que sirve más al interés de este estudio (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

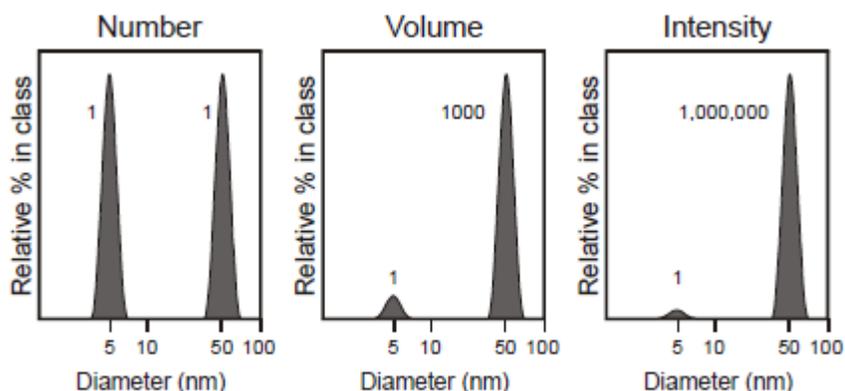


Figura 41. Derivación de distribuciones de volumen y de número de la distribución inicial de intensidad (Zetasizer Nano User Manual, 2013).

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de sólidos. Las señales que se derivan de las interacciones de los electrones con el material revelan información sobre la muestra que incluye: morfología externa (textura), composición química y estructura cristalina y orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recopilan en un área seleccionada de la superficie de la muestra, y se genera una imagen bidimensional que muestra variaciones espaciales en estas propiedades. El SEM también es capaz de realizar análisis de puntos seleccionados en la muestra; este enfoque es especialmente útil en la determinación cualitativa o semicuantitativa de composiciones químicas que usan espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDS) también conocida como análisis elemental, estructura cristalina y orientaciones de cristal.

Los componentes esenciales de todos los SEM incluyen se muestran en la Figura 42 y son los siguientes:

- Fuente de electrones
- Lentes de electrones
- Sección de muestra
- Detectores para todas las señales de interés
- Dispositivos de salida de visualización/datos

Los SEM siempre tienen al menos un detector (generalmente un detector de electrones secundario) y la mayoría tienen detectores adicionales. Las capacidades específicas de un instrumento particular dependen críticamente de los detectores que acomoda. Los detectores que se usaron en este trabajo son:

- Detector de electrones secundarios: (SEI–Secondary Electron Image) con los que se obtienen las imágenes de alta resolución.
- Detectores de electrones retro dispersados: (BEI – Backscattered Electron Image) con menor resolución de la imagen pero mayor contraste, que permite obtener la topografía de la superficie.
- Detector de energía dispersiva: (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos-x generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

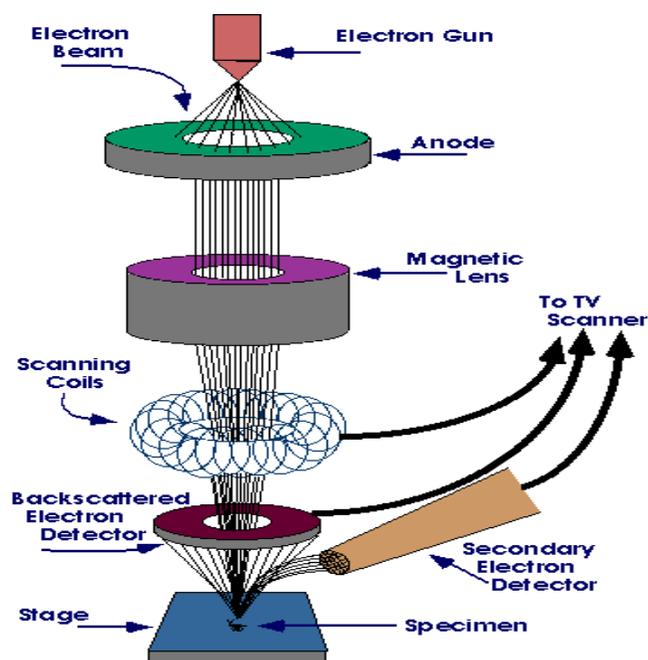


Figura 42. Esquema tradicional de SEM (Scanning Electron Microscope, 2017).

Los electrones acelerados en un SEM transportan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por las interacciones electrón-muestra cuando los electrones incidentes son desacelerados en la muestra sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes SEM), electrones retrodispersados, electrones difractados retrodispersados, fotones de rayos X característicos que se utilizan para análisis elemental, luz visible y calor. Los electrones secundarios y los electrones retrodispersados se usan comúnmente para obtener imágenes de las muestras: los electrones secundarios son más valiosos para mostrar la morfología y la topografía en las muestras y los electrones retrodispersados son muy valiosos para ilustrar los contrastes en la composición en muestras multifase. La generación de rayos X se produce por colisiones inelásticas de los electrones incidentes con electrones en orbitales de átomos en la muestra. A medida que los electrones excitados regresan a estados de energía más bajos, producen rayos X que tienen una longitud de onda fija (que está relacionada con la diferencia en los niveles de energía de los electrones en diferentes orbitas para un elemento dado). Por lo tanto, se producen rayos X característicos para cada elemento. El análisis SEM se considera "no destructivo"; es decir, los rayos X generados por las interacciones electrónicas no conducen a la pérdida de volumen de la muestra, por lo que es posible analizar los mismos materiales repetidamente (Swapp, 2017).

### **3.2.3 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X (XRD) es la familia más conocida de técnicas para investigar las propiedades estructurales de un material. Tradicionalmente, XRD se utiliza en materiales gruesos o en polvo debido a su profundidad de penetración y, por lo tanto, su capacidad para revelar las propiedades estructurales internas del material. También se utiliza como una herramienta de investigación importante para revelar información sobre las propiedades estructurales de las películas delgadas (Widjonarko, 2016).

Los efectos de difracción se observan cuando la radiación electromagnética incide en estructuras periódicas con variaciones geométricas en la escala de longitud similares

a la longitud de onda de la radiación. Las distancias interatómicas en cristales y moléculas ascienden a 0,15-0,4 nm, que corresponden en el espectro electromagnético con la longitud de onda de los rayos X que tienen energías de fotones entre 3 y 8 keV. En consecuencia, los fenómenos como la interferencia constructiva y destructiva deben ser observables cuando las estructuras cristalinas y moleculares están expuestas a los rayos X (Birkholz, 2006).

En un experimento de difracción, una onda incidente se dirige a un material y un detector generalmente se mueve para registrar las direcciones e intensidades de las ondas difractadas salientes. La interferencia constructiva o destructiva se produce a lo largo de diferentes direcciones a medida que los átomos de distintos tipos y posiciones emiten ondas dispersas. Existe una profunda relación geométrica entre las direcciones de las ondas que interfieren constructivamente, que comprenden el "patrón de difracción" y la estructura cristalina del material. El patrón de difracción es un espectro de periodicidades espaciales reales en un material, en la Figura 43 se muestra un patrón de difracción de silicio policristalino. Las periodicidades atómicas con distancias de repetición largas causan difracción en ángulos pequeños, mientras que las distancias de repetición cortas (a partir de espaciamentos interplanares pequeños) causan difracción en ángulos altos. Los cristales con periodicidades precisas en largas distancias tienen picos de difracción nítidos y claros. Los cristales con defectos (como impurezas, dislocaciones, fallas planas, deformaciones internas o pequeños precipitados) son menos periódicos precisamente en sus disposiciones atómicas, por lo que tienen muchos picos de difracción a distintos ángulos de desviación del haz de rayos X como efecto de difracción. Sus picos de difracción se amplían, distorsionan y debilitan. Los patrones de difracción de materiales amorfos no tienen de picos de difracción dada la no periodicidad de sus átomos componentes (Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer, 2008).

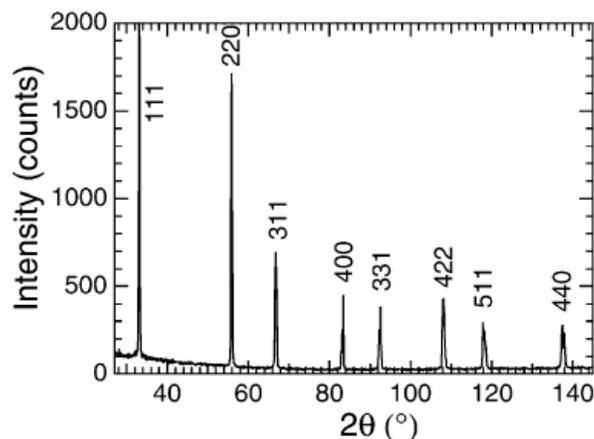


Figura 43. Patrón de difracción de polvo de silicio policristalino (*Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer*, 2008).

La Figura 44 muestra un esquema de un difractómetro típico de rayos X. La geometría básica de un difractómetro de rayos X implica una fuente de radiación monocromática y un detector de rayos X situado en la circunferencia de un círculo graduado centrado en la muestra de polvo. Las hendiduras divergentes, ubicadas entre la fuente de rayos X y la muestra, y las hendiduras divergentes, ubicadas entre la muestra y el detector, limitan la radiación dispersada (no difractada), reducen el ruido de fondo y coliman la radiación. El detector y el porta muestras están acoplados mecánicamente con un goniómetro, de modo que la rotación del detector a través de  $2x$  grados ocurre junto con la rotación de la muestra en  $x$  grados, en una relación fija de 2: 1 (*A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*, 2018).

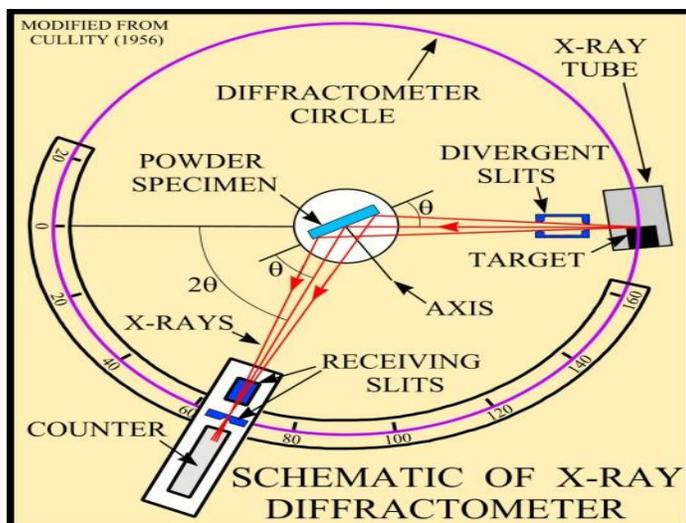


Figura 44. Configuración típica de un difractor (A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction, 2018).

Los átomos espaciados regularmente en una red cristalina hacen que los rayos X se difracten (desvían de su trayectoria original), produciendo los patrones difractados. Matemáticamente, la señal de XRD es mejor conocida por seguir la Ley de Bragg para la interferencia constructiva, se muestra en la Figura 45:

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (6)$$

Donde  $d$  es la separación entre los planos de Bragg,  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $m$  es el orden de difracción, y  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X.

El patrón de difracción como en el ejemplo de la Figura 43, muestra la intensidad difractada recibida en diferentes ángulos ( $2\theta$ ), donde cumple se la ley de Bragg, y la interferencia suele ser constructiva. El término planos de Bragg se refiere a planos que están compuestos por estos átomos que difractan constructivamente. En el caso más simple, la  $d$  medida es igual a la magnitud de uno de los parámetros de la red, lo que nos permite, por ejemplo, identificar la identidad química de la muestra. Además, en los materiales inorgánicos, los parámetros de red son usualmente iguales a los espaciamientos entre átomos vecinos. Sin embargo, este último punto generalmente no es cierto en los sistemas orgánicos (Widjonarko, 2016).

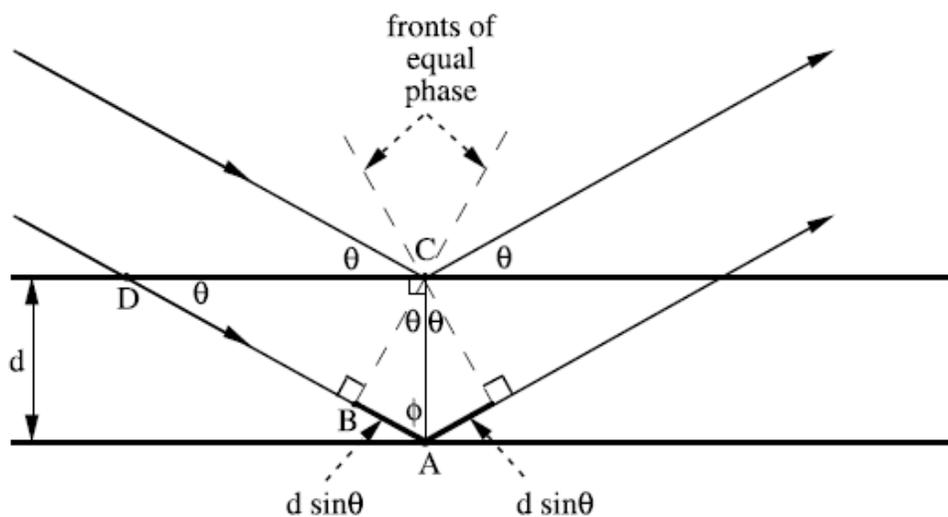


Figura 45. Ley de Bragg (*Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer*, 2008).

El alto grado de orden y periodicidad en un cristal se puede visualizar seleccionando conjuntos de planos cristalinos que están ocupados por los átomos que componen el cristal. Los planos son todos paralelos entre sí e intersecan los ejes de la celda de la unidad cristalográfica. Cualquier conjunto de planos se puede indexar con un entero triple “hkl” dominados como índices de Miller. Es bien sabido que este sistema de ordenamiento geométrico de átomos en planos cristalográficos está indicado por los índices de Miller (Birkholz, 2006).

En la Figura 46 se puede ver los planos correspondientes a los índices de Miller (110) y (111) de una red cubica simple. En el ejemplo del patrón de difracción mostrado en la Figura 43, cada pico de intensidad muestra un plano diferente de la red cristalina, y está etiquetado con los índices de Miller correspondientes a cada plano.

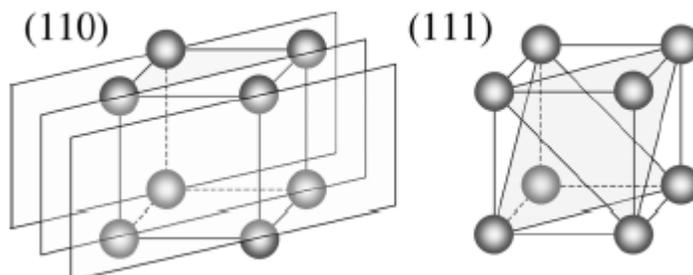


Figura 46. Ejemplo de diferentes planos con índices de Miller (110) y (111) en una red cúbica simple (Birkholz, 2006).

### 3.2.4 Espectroscopía Óptica UV-vis

Para la obtención de las propiedades ópticas de las películas, se utilizó un espectrofotómetro UV-visible. El espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia y / o la absorbancia de una muestra en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Los componentes principales de un espectrofotómetro (se pueden ver en la Figura 47) son:

- Una fuente que genera una amplia banda de radiación electromagnética
- Un dispositivo de dispersión que selecciona de la radiación de banda ancha de la fuente una longitud de onda particular
- Un área de muestra
- Uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación
- Unos lentes o espejos cóncavos que se utilizan para transmitir y enfocar la luz a través del instrumento.

La fuente de luz ideal produciría una intensidad constante en todas las longitudes de onda con bajo nivel de ruido y estabilidad a largo plazo. Desafortunadamente, sin embargo, tal fuente no existe. Dos fuentes se usan comúnmente en espectrofotómetros UV-visibles. La primera fuente, la lámpara de arco de deuterio produce un continuo de buena intensidad en la región UV y proporciona una intensidad útil en la región visible. La segunda fuente, la lámpara halógena de tungsteno, produce buena intensidad sobre parte del espectro UV y sobre todo el rango visible.

Los dispositivos de dispersión hacen que diferentes longitudes de onda de la luz se dispersen en diferentes ángulos. Cuando se combinan con una rendija de salida apropiada, estos dispositivos se pueden usar para seleccionar una longitud de onda particular de luz de una fuente continua. Dos tipos de dispositivos de dispersión, prismas y rejillas holográficas obtenidas (que son redes de difracción de luz visible y ultravioleta), se usan comúnmente en espectrofotómetros UV-visibles.

Un detector convierte una señal de luz en una señal eléctrica. Idealmente, debería dar una respuesta lineal en un amplio rango con bajo nivel de ruido y alta sensibilidad. Los espectrofotómetros normalmente contienen un detector de tubo fotomultiplicador o un detector de fotodiodo.

La Figura 47 muestra un esquema de un espectrofotómetro convencional de haz simple. La luz policromática de la fuente se enfoca en la rendija de entrada de un monocromador, que transmite selectivamente una banda estrecha de luz. Esta luz luego pasa a través del área de muestra al detector. La absorbancia de una muestra se determina midiendo la intensidad de la luz que llega al detector sin la muestra (el blanco) y comparándola con la intensidad de la luz que llega al detector después de pasar a través de la muestra (Owen, 2000).

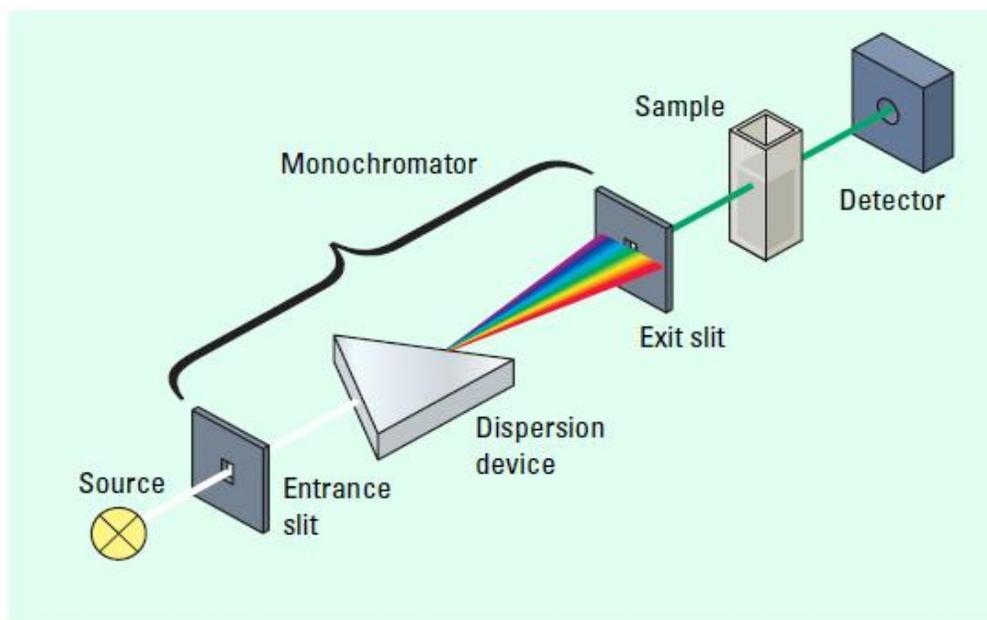


Figura 47. Esquema de un espectrofotómetro convencional (Owen, 2000).

### 3.3 Desarrollo experimental

#### 3.3.1 Extracción, optimización y caracterización del Óxido de zinc

En el laboratorio de nano tecnología del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida se hizo el proceso de extracción del ZnO a la crema “pomada de la campana” con el procedimiento siguiente:

Preparando una solución de 3.36 gramos de hidróxido de potasio (KOH) en 120 ml de agua destilada, y en un matraz de laboratorio se colocan 30 gramos de la crema. Se calienta la crema gradualmente en una temperatura baja para no quemarla, cuando la crema se vuelve líquido, se sube la temperatura hasta 60 C°, se coloca la solución de KOH con un goteo lento, mientras se aplica una agitación magnética que empieza en 200 rpm de velocidad de giro y se incrementa lentamente con el aumento del volumen de la solución y la crema en el matraz, hasta llegar a casi 400 rpm. Al acabar con la mezcla, se deja la muestra en agitación magnética de 400 rpm, y temperatura de 60 C por 30 minutos, luego se retira del equipo, y se coloca en un lugar estable para enfriarse gradualmente.

Tres capas van apareciendo en el matraz como se muestra a continuación en la Figura 48: una capa superior con la grasa orgánica que se encuentra en la crema, una capa de precipitado de ZnO en la parte inferior, y un coloide en la mitad que contiene la solución de KOH con nano partículas del ZnO.

Pasadas veinte cuatro horas del proceso anterior, se hace una separación de la capa de la grasa orgánica, y se queda solo el coloide y el precipitado en el matraz.

Se tomó una muestra del coloide, y se aplicó una agitación magnética de 400 rpm al matraz que contiene el coloide y el precipitado, por un tiempo de 18 horas.

Posteriormente se tomó otra muestra del coloide después de la agitación.

Finalmente se llevaron las dos muestras al sistema Zetasizer para un analisis del tamaño de las particulas en el coloide.

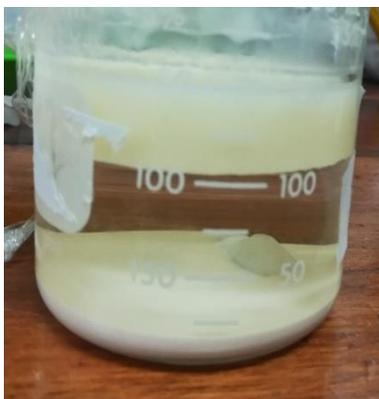


Figura 48. Las tres capas que aparecen después del tratamiento químico.

### 3.3.2 Depósito del óxido de zinc en unas películas delgadas

Antes de hacer el depósito del ZnO en forma de capas delgadas sobre vidrio, se realizó una limpieza de los vidrios utilizando el protocolo que sigue:

Se lavaron con jabón líquido, se sumergieron 5 minutos en ultrasonido en un recipiente con agua destilada, se colocaron 5 minutos en ultrasonido en un recipiente con acetona, se introdujeron 5 minutos en ultrasonido en un recipiente con alcohol isopropílico, finalmente se terminan de secar y remover impurezas mediante oxígeno comprimido.

Se realizó el depósito del óxido de zinc obtenido sobre películas de vidrio con la técnica de spin coating, utilizando los siguientes parámetros en la Tabla 2.

Tabla 2. Los parámetros de spin-coating utilizados.

Muestra	Material de depósito	Método de spin coating	Velocidad de giro rpm	Tiempo de giro s	Numero de capas	Temperatura de precalentamiento C°	Tiempo de precalentamiento min	Temperatura de recocido C°	Tiempo de recocido min
#1	Coloide	Dinámico	1850	20	10	150	3	550	60
#2	Coloide	Estático	1050	30	10	150	3	550	60
#3	Coloide + Precipitado	Estático	1300	30	5	150	3	550	60
#4	Coloide +	Dinámico	1850	20	5	150	3	550	60

	Precipitado								
#5	Coloide + Precipitado	Dinámico (Spray)	1850	15	10	150	3	600	60
#6	Coloide + Precipitado	Dinámico (Spray)	1850	15	1	NA	NA	600	60
#7	Coloide + Precipitado	Dinámico (Flujo)	1850	20	5	150	3	600	60
#8	Coloide + Precipitado	Dinámico (Flujo)	1850	20	1	NA	NA	600	60
#9	Coloide + Precipitado	Estático (cubrimiento o total)	1050	30	1	NA	NA	600	60
#10	Coloide + Precipitado	Dinámico (3 gotas)	3000	15	5	120	5	550	60
#11	Coloide + Precipitado	Dinámico (3 gotas)	3000	15	1	120	5	550	60
#12	Coloide + Precipitado	Dinámico (3 gotas)	3000	15	3	120	5	550	60
#13	Coloide + Precipitado	Dinámico (3 gotas)	3000	15	5	120	5	550	60
#14	Coloide + Precipitado	Dinámico (3 gotas)	3000	15	7	120	5	550	60

### 3.3.3 Caracterización física y óptica de las películas de ZnO

Con el fin de estudiar las caracterizaciones físicas de las películas de ZnO, se utilizaron las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para conocer la morfología de la superficie, tamaño y forma de grano; Difracción de Rayos X (XRD) para obtener propiedades de la estructura cristalina como número de planos cristalográficos difractados y orientación preferencial. Se hizo un estudio de Espectroscopía Óptica UV-vis para las Mediciones de Transmitancia en el rango de luz Visible para la determinación de las propiedades ópticas.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de las propiedades de las muestras coloidales del ZnO extraídas, y de las películas delgadas del ZnO crecidas sobre sustratos de vidrio.

#### 4.1 Zetasizer

A través del análisis de zetasizer logramos determinar el rango de las partículas más pequeñas extraídas de la crema y analizamos el efecto que la agitación magnética provocó en el coloide. La Figura 49 muestra el resultado del análisis hecho sobre la primera muestra del coloide, o sea, la porción tomada antes de la agitación magnética. Observamos dos curvas, la primera entre el tamaño de partículas de 45 nm hasta 190 nm con su pico representando el 92.4% de la cantidad de las partículas del ZnO, y la otra entre el tamaño de partículas de 190 nm hasta 825 nm, con su pico representando 7.6 % de la cantidad de las partículas del ZnO en la muestra.

	Size (d.nm):	% Number:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 639.1	Peak 1: 389.5	7.6	84.34
PdI: 0.593	Peak 2: 85.46	92.4	18.12
Intercept: 0.788	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Refer to quality report

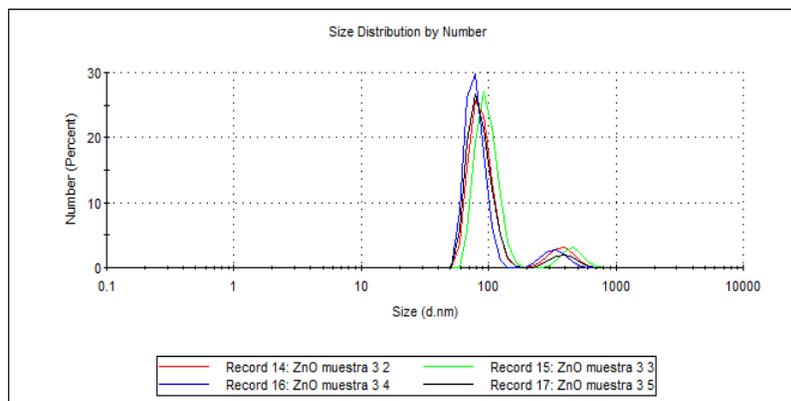


Figura 49 Resultado del análisis de zetasizer sobre la primera muestra del coloide (antes de la agitación magnética)

En la Figura 50 mostramos el resultado del análisis de zetasizer hecho sobre la segunda muestra coloidal, a saber, la porción tomada después de aplicar una agitación magnética de 400 rpm durante 18 horas. También observamos dos curvas, pero la segunda curva disminuyó la altura de su pico, que únicamente representa el 2.5% de la cantidad de partículas de ZnO en la muestra, mientras la primera curva queda entre el tamaño de partículas de 35 nm hasta 100 nm, con su pico representando el 97.5% de la cantidad de partículas del ZnO. Podemos concluir que el control de los parámetros de extracción logró obtener partículas de ZnO con tamaños nanométricos y la agitación magnética logró homogenizar las partículas en la muestra y disminuir un poco las dimensiones de las partículas.

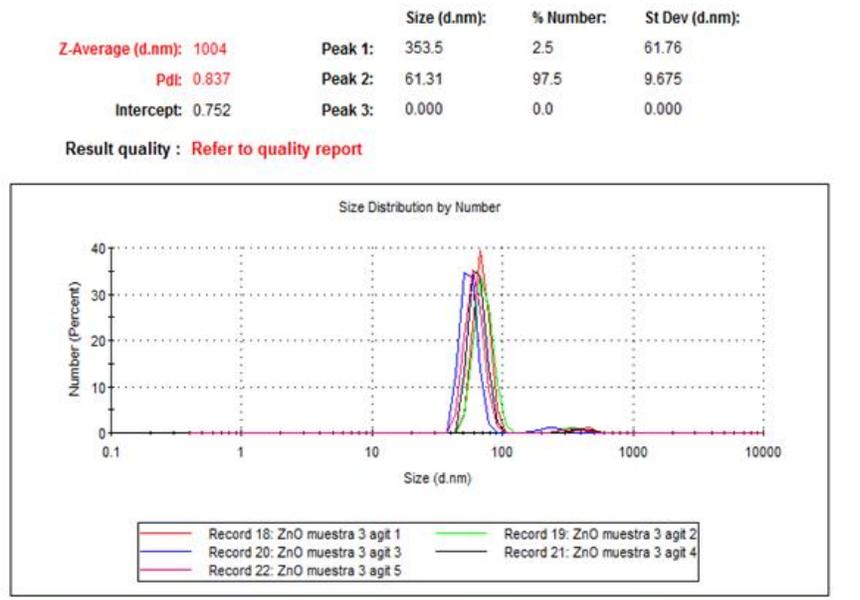


Figura 50 Resultado del análisis de zetasizer sobre la segunda muestra del coloide (después de la agitación magnética)

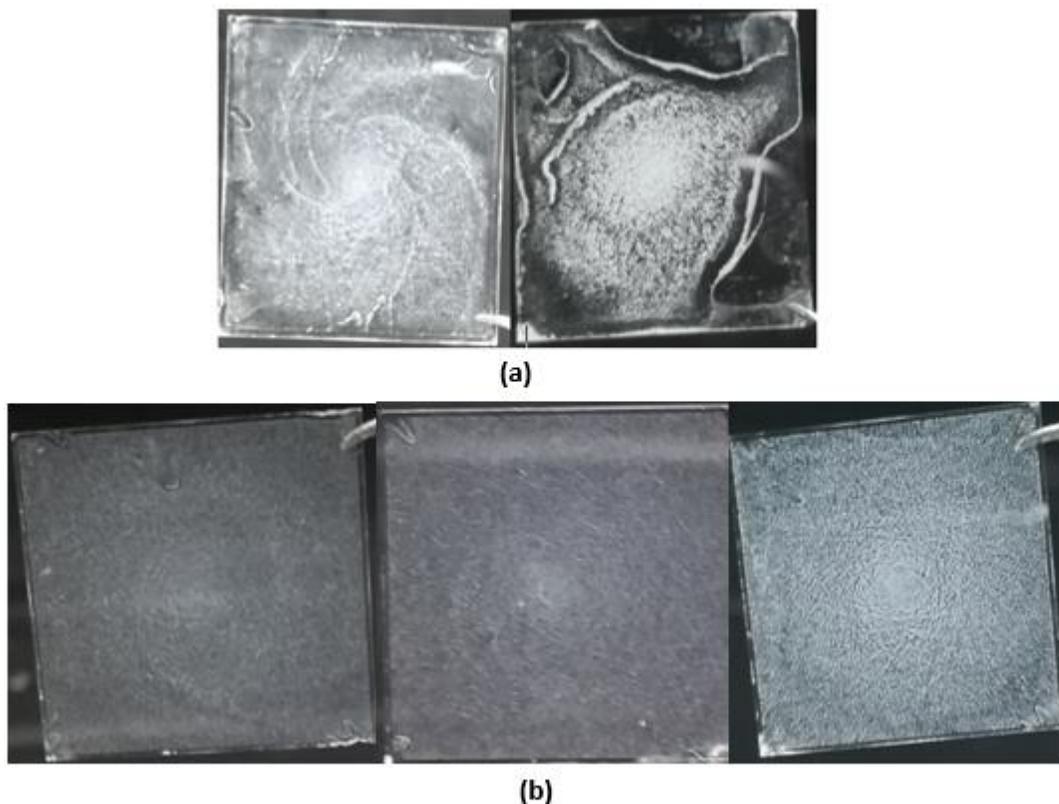
## 4.2 Las películas crecidas

Por el hecho de que no hubo control completo sobre las propiedades del coloide, y debido a la novedad del proceso de extracción de las partículas del material, se realizaron muchas pruebas para poder obtener películas uniformes del ZnO. Un registro completo de las pruebas fue mostrado en la Tabla 2 en la parte del desarrollo experimental.

Las primeras películas que se obtuvieron mediante la técnica del spin coating tuvieron problemas de uniformidad como se puede ver en las fotografías de la Figura 51 (a) donde se observan las películas #3 y #4.

Preparamos diferentes ensayos y cambios de parámetros con el fin de mejorar la uniformidad de las películas. Dentro de los ensayos se cambió el motor del equipo de spin coating para llegar a velocidades de giro más altas. Logramos obtener películas delgadas uniformes del ZnO al utilizar los siguientes parámetros de crecimiento: Spin coating dinámico, una velocidad de giro de 3000 rpm, aplicando tres gotas del coloide mezclado con el precipitado, tiempo de giro de 15 segundos, precalentamiento entre capas de 5 minutos a 120 °C, calentamiento

final de 60 minutos a 550 °C. La Figura 51 (b) expone fotografías de las películas uniformes #12, #13 y #14.

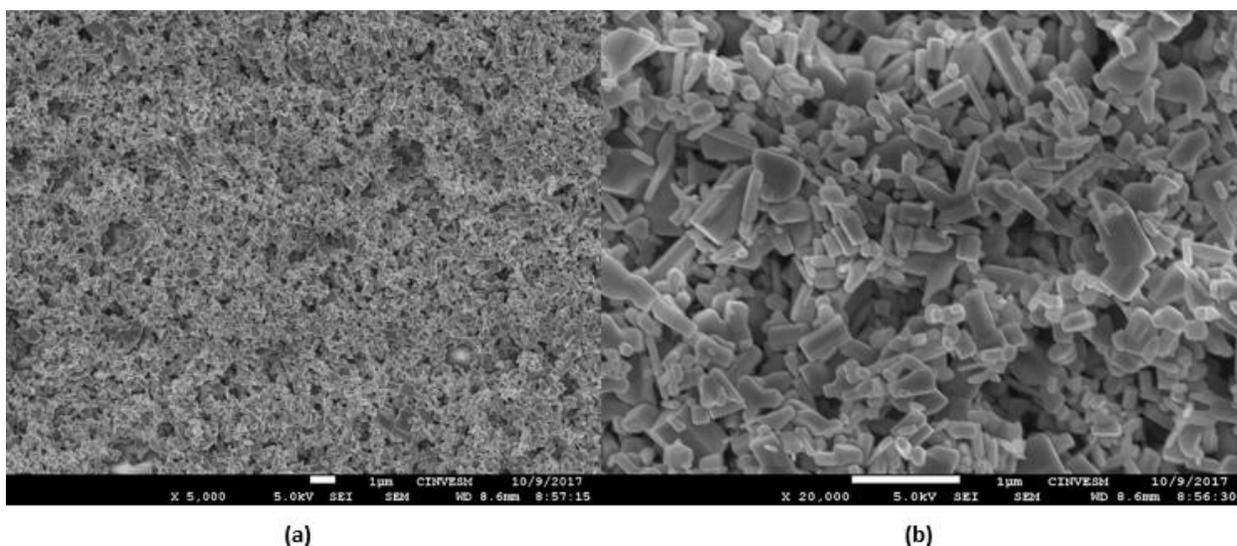


*Figura 51 Comparación entre la uniformidad de las primeras películas de ZnO obtenidas (#3 y #4) (a) y las últimas (#12, #13 y #14) (b) donde se puede apreciar el mejoramiento en la uniformidad.*

### 4.3 SEM

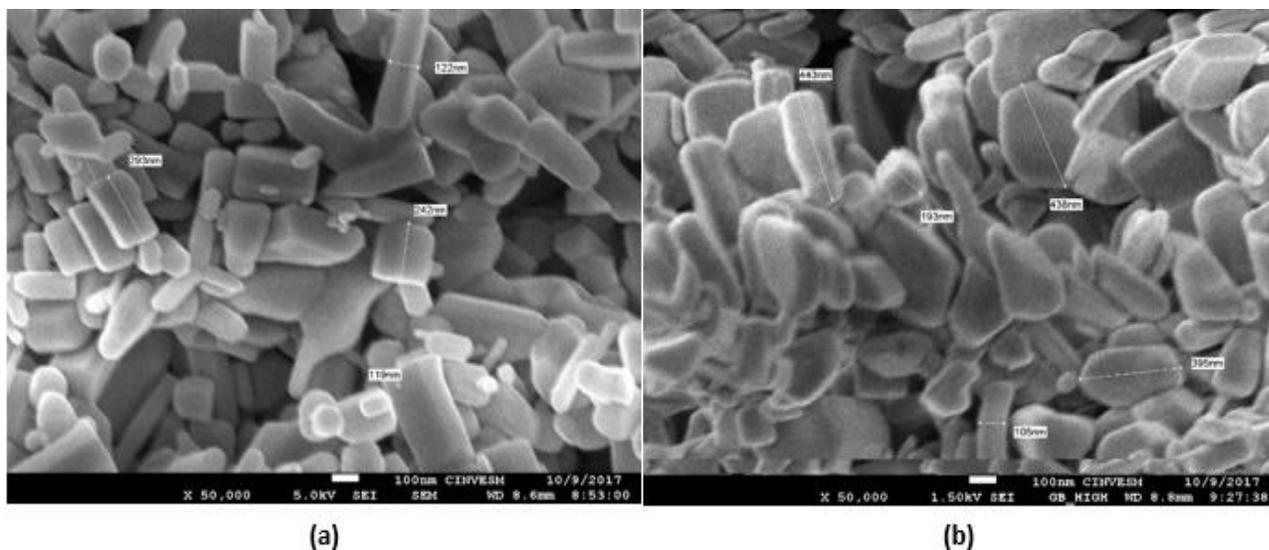
Realizamos estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) para determinar la morfología de la superficie de las películas de ZnO que obtuvimos. La morfología se mantuvo similar en todas las muestras, lo cual quiere decir que los parámetros de depósito no tienen un efecto directo sobre la cristalización de las partículas de ZnO extraídas del producto comercial. El ZnO crecido en las películas demuestra la presencia de partículas nano estructuradas de diferentes tamaños arregladas en una forma porosa. Se observan diferentes orientaciones de las partículas, lo que indica la existencia de diferentes planos cristalinos del material. Se puede ver una imagen representativa de la morfología de

las películas en la Figura 52 (a) y Figura 52 (b) tomadas con diferentes magnificaciones, para la película #10.



*Figura 52 La morfología del ZnO crecido. Imágenes de SEM de la película #10 bajo una magnificación de 5000 (a) y 20,000 (b)*

Determinamos tamaño de partícula haciendo mediciones aleatorias de las partículas del ZnO presentes en las películas obtenidas para medir el rango de dimensiones. Varían los tamaños desde partículas pequeñas de menos que 100 nm, hasta un poco superiores a 400 nm. Los tamaños de granos pequeños representan las partículas en suspensión dentro del coloide que se mostraron en el análisis de zetasizer, mientras las partículas más grandes representan el precipitado. En la Figura 53 se muestran algunas mediciones arbitrarias de las partículas más grandes, hechas sobre las películas #4 y #10 bajo la misma magnificación, con el fin de saber el rango del tamaño de las partículas del precipitado extraído. Las mediciones indican que el rango del tamaño de las partículas en el precipitado es de ~120 nm hasta ~450 nm.



*Figura 53 Imágenes de SEM de las películas #4 y #10 bajo una magnificación de 50,000. Presentan mediciones arbitrarias de las partículas más grandes del ZnO crecido.*

Una de las características de las técnicas químicas de crecimiento es la dificultad de mantener la uniformidad a lo largo de la película crecida. Sin embargo el buen manejo de los parámetros de crecimiento permite lograr crecimientos con relativamente alta uniformidad. La causa de la no uniformidad es la concentración del material en algunas zonas de las películas, mientras en otras zonas se deja el sustrato de vidrio con escaso material en modo disperso. En la Figura 54 se pueden ver dos zonas diferentes de la película #4, una zona con crecimiento completo salvo unos huecos pequeños como se muestra en la Figura 54(a), otra zona con el material disperso dejando mucha área del vidrio sin crecimiento como se muestra en la Figura 54(b). En las últimas películas y con el mejoramiento de la uniformidad que se logró, si disminuyeron mucho las áreas con crecimiento disperso, aunque no desaparecieron por completo.

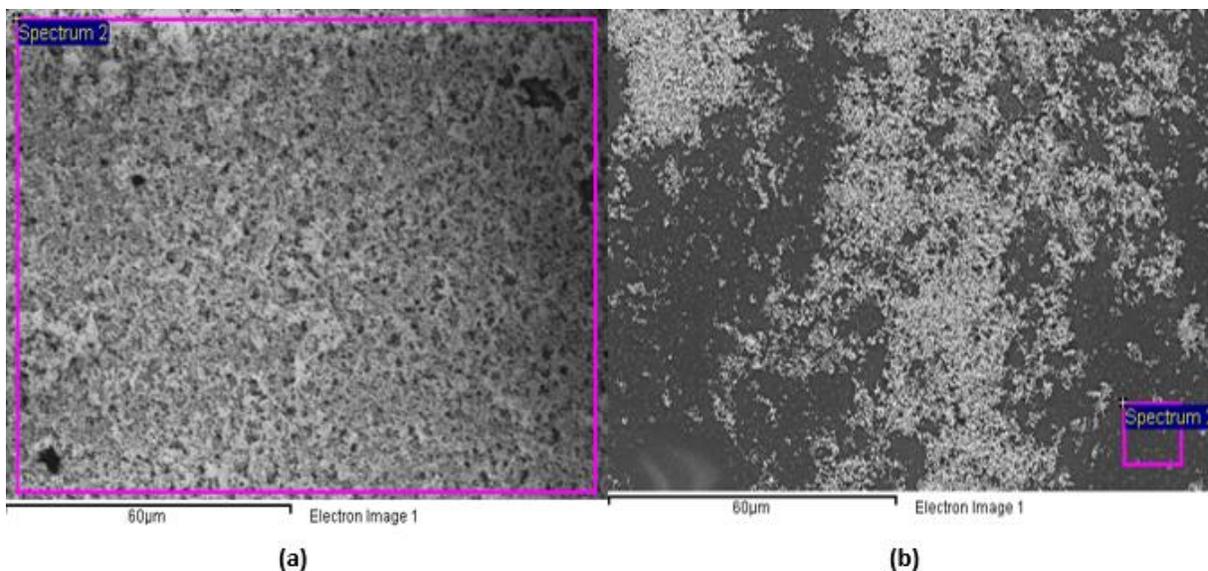


Figura 54 Imágenes de SEM a una magnificación de  $60\mu\text{m}$  para dos zonas diferentes de la película #4, que presentan: Crecimiento completo salvo unos huecos (a) y material disperso dejando mucha área del vidrio sin crecimiento (b).

Realizamos mediciones de SEM transversales sobre las últimas películas de ZnO crecidas en 1, 3, 5 y 7 capas (Películas #11, #12, #13 y #14). El perfil transversal de cada uno de las películas presentó pequeñas variaciones dentro del espesor de cada película como se puede ver en la Figura 55 que muestra una imagen transversal de una la película #13 de ZnO crecida en 5 capas.

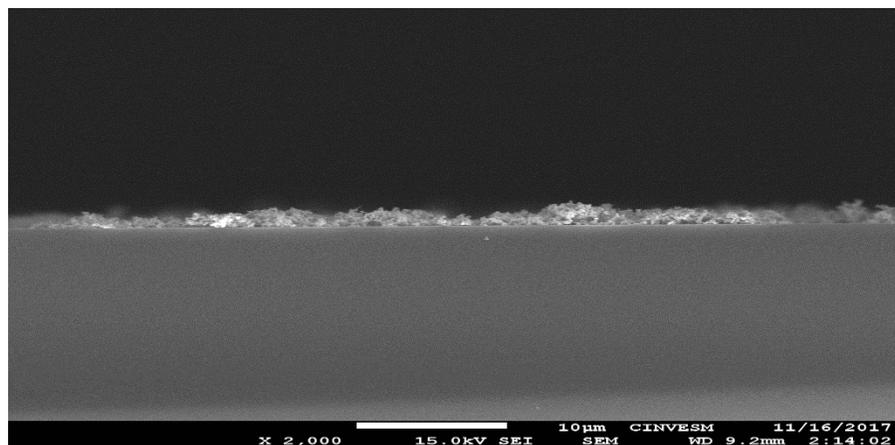


Figura 55 imagen transversal de SEM de la película delgada #13 de ZnO crecida en 5 capas, mostrando las variaciones en su espesor

Medimos los espesores de las partes más uniformes de cada película para tener un valor promedio del espesor de cada una de las cuatro últimas películas. Los valores

medidos son  $0.258\ \mu\text{m}$ ,  $0.469\ \mu\text{m}$ ,  $0.689\ \mu\text{m}$ , y  $0.895\ \mu\text{m}$  para las películas crecidas con 1, 3, 5 y 7 capas respectivamente, como se puede ver en la Figura 56 .

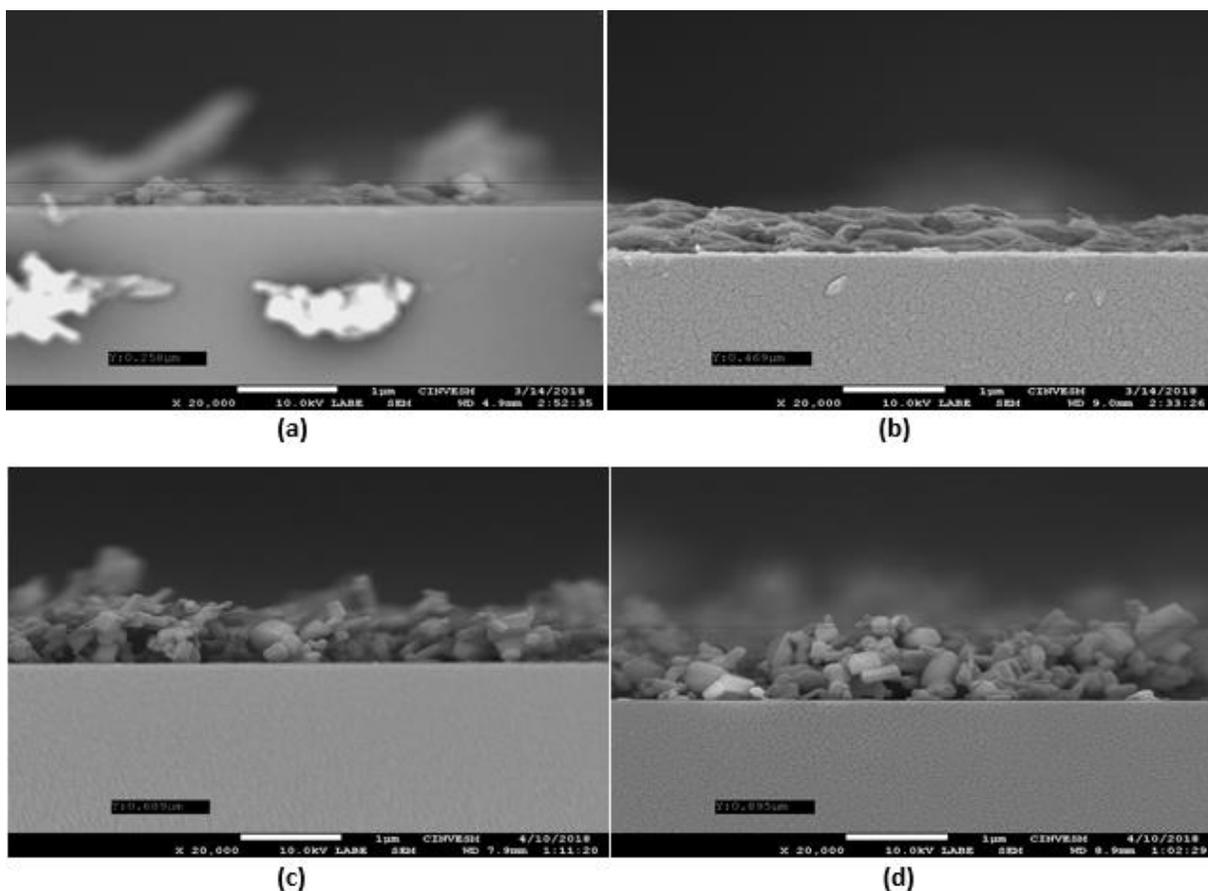


Figura 56 Imágenes transversales de SEM presentan los espesores medidos para las películas: #11 crecida en 1 capa (a), #12 crecida en 3 capas (b), #13 crecida en 5 capas (c) y #14 crecida en 7 capas (d).

Hicimos un análisis de espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (EDS) donde sólo aparecieron los picos de las líneas características del oxígeno y el zinc, como se puede ver en los dos ejemplos mostrados en la figura (a) y (b) para las películas #12 y #13.

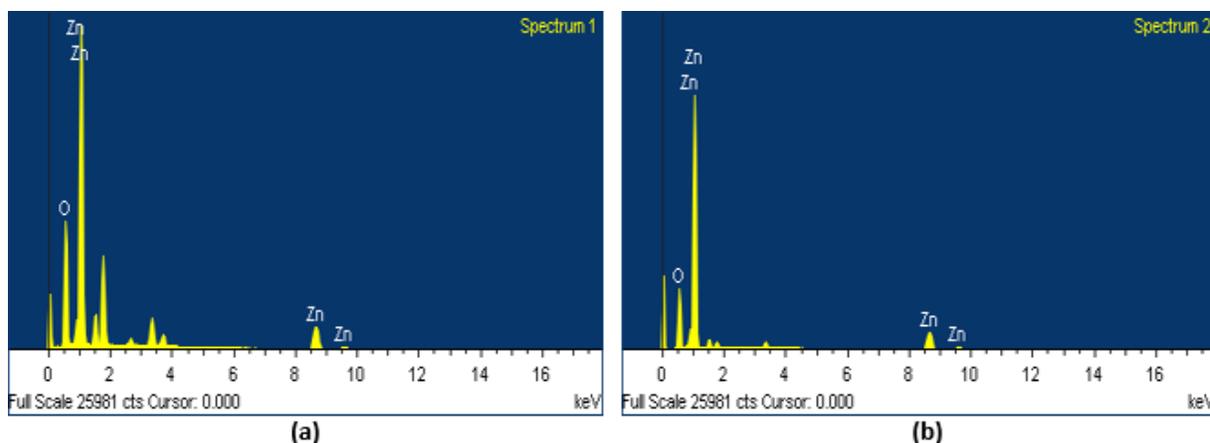


Figure 57 Resultados del analisis de EDS para las películas: #12 (a) y #13(b) del ZnO.

#### 4.4 Difracción de rayos X

Con el fin de determinar las características estructurales de las películas realizamos mediciones de Difracción de rayos-X (XRD). El equipo de medición en un rango  $2\theta$  entre  $5^\circ$  a  $70^\circ$  empleó un haz rasante con ángulo de Bragg incidente  $\theta = 1.0^\circ$ , 3 s de tiempo de paso y  $0.02^\circ$  de tamaño de paso. Todas las películas tienen el mismo patrón por lo que la película número 10, crecida en 5 capas con spin coating dinámico, a 3000 rpm y 15 s tiempo de giro fue seleccionada como representativa.

La Figura 58 muestra el patrón de XRD de esa película de ZnO, indicándose con líneas verdes la posición de los picos correspondientes a los planos del patrón estándar del ZnO en su fase wurtzita hexagonal (carta cristalográfica JCPDS #36-1451). El patrón de XRD indica la formación de la fase de wurtzita hexagonal de ZnO en referencia a los picos de XRD estándar. No hay evidencia de materiales remanentes y de impurezas, dado que no se observaron picos ajenos al ZnO. Nueve picos aparecen en diferentes valores de  $2\theta$ , lo cual indica que la muestra es policristalina. Los picos agudos de difracción indican la buena cristalinidad de las partículas presentes en la muestra.

Los patrones de difracción también muestran que los picos presentan un corrimiento muy pequeño a la izquierda con respecto a los picos del patrón

estándar para el ZnO como son señalados en la Figura 59 y cuantificados en la Tabla 3. Esto se puede considerar como evidencia de una deformación expansiva en la red cristalina del ZnO.

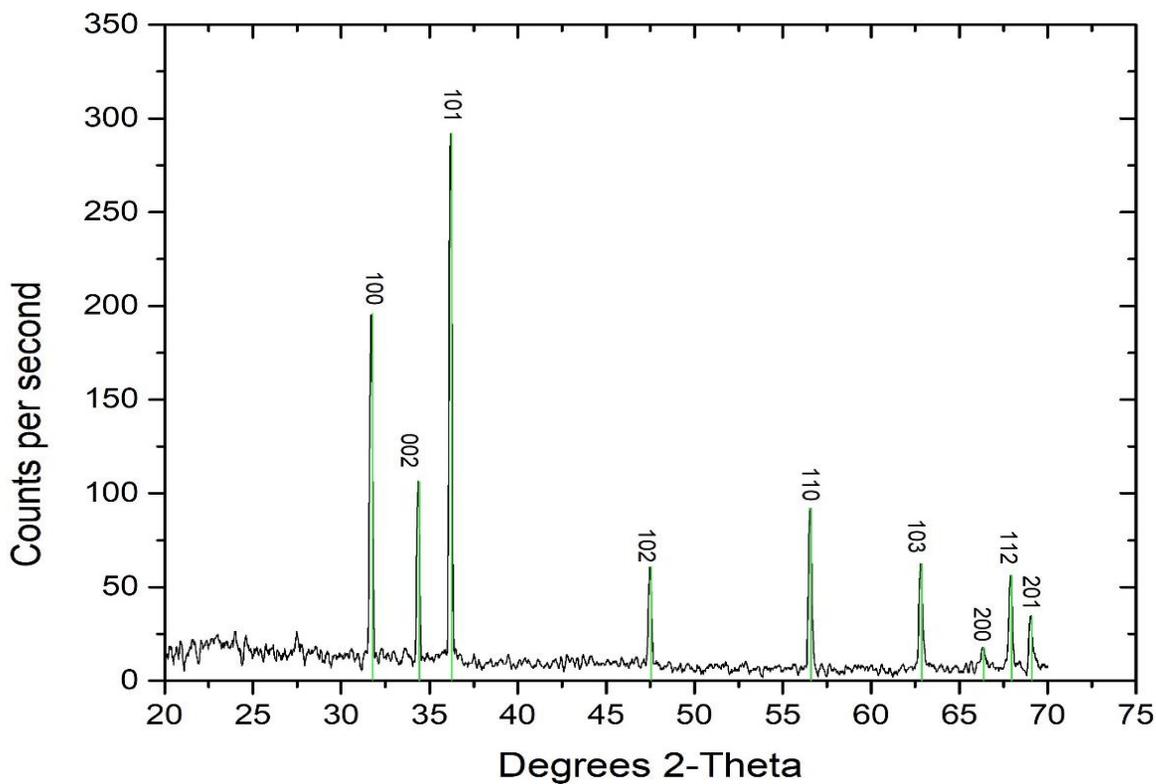


Figura 58 El patrón de XRD de la película del ZnO #10. Las líneas verdes indican la posición de los picos del patrón estándar del ZnO.

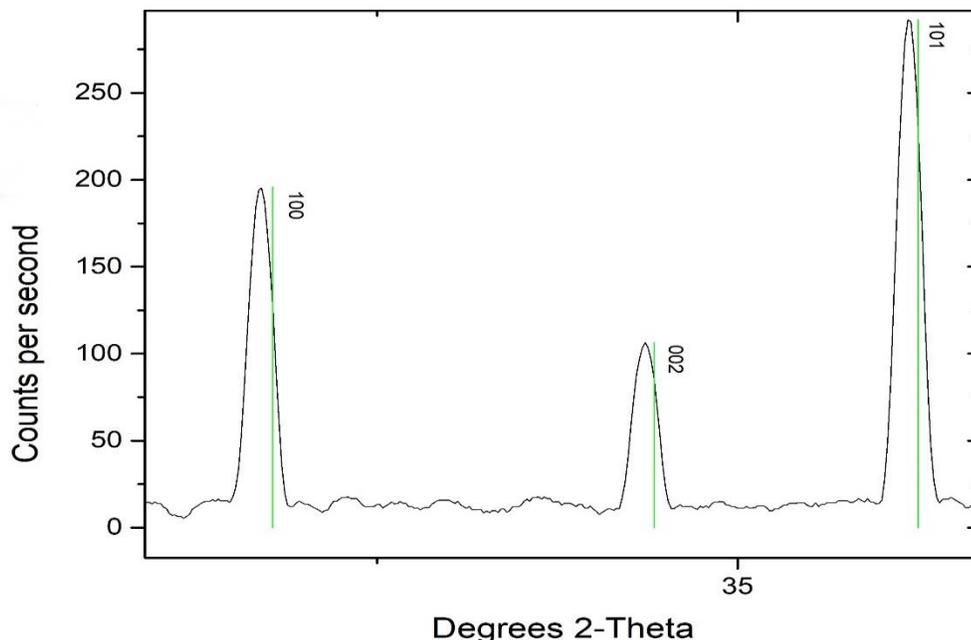


Figura 59 un acercamiento a tres de los nueve picos presentes en el patrón de XDR de la película de ZnO #10. Las líneas verdes indican la posición de los picos del patrón estándar del ZnO.

A través de la ley de Bragg dada anteriormente en la ecuación  $2d \sin \theta = m\lambda$  (6), se calcula la distancia interplanar para cada uno de los picos a través de la siguiente relación,

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

Donde  $n$  es el orden de difracción,  $\lambda=0.1541 \text{ nm}$  es la longitud de onda incidente sobre la muestra y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Se utiliza la fórmula de Scherrer para determinar el tamaño de cristal ( $D$ ) de cada uno de los planos presentes en el patrón de difracción del ZnO,

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (8)$$

Donde  $\lambda=0.1541 \text{ nm}$  es la longitud de onda incidente sobre la muestra,  $K$  es un constante igual a 0.9,  $\beta_{hkl}$  es el semi-ancho a la mitad de la altura máxima de

cada uno de los picos y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Los resultados se presentan en la tabla Tabla 3.

La tensión inducida debida a la imperfección y distorsión del cristal en cada plano se calculó usando la fórmula

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (9)$$

Donde  $\varepsilon$  es la tensión inducida,  $\beta_{hkl}$  es el semi-ángulo a la mitad de la altura máxima de cada uno de los picos,  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

*Tabla 3* calculaciones de las distancias interplanar  $d$ , el tamaño de cristal  $D$  y la tensión inducida  $\varepsilon$  para cada uno de los picos del patrón de XRD

Plano	$2\theta(^{\circ})$ estandar	$2\theta(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$\theta(Rad)$	$\beta (^{\circ})$	$\beta(Rad)$	$D(\text{Å})$	$d(nm)$	$\varepsilon$
<b>101</b>	36.253	36.1886	18.0943	0.3158051	0.1824	0.00318348	458.172033	2.4800224	0.00243578
<b>100</b>	31.770	31.6929	15.8464	0.2765729	0.1828	0.00319098	451.653855	2.8208035	0.00281047
<b>002</b>	34.422	34.3576	17.1788	0.2998268	0.1842	0.00321646	451.175430	2.6078809	0.00260108
<b>110</b>	56.603	56.5480	28.2740	0.4934745	0.2118	0.00369678	425.849530	1.6260676	0.00171828
<b>103</b>	62.864	62.8147	31.4073	0.5481623	0.2205	0.00384845	422.107502	1.4780672	0.00157573
<b>102</b>	47.539	47.4834	23.7417	0.4143708	0.2077	0.00362609	417.703694	1.9131222	0.00206104
<b>112</b>	67.963	67.9005	33.9502	0.5925441	0.2157	0.00376554	443.861889	1.3792065	0.00139827
<b>102</b>	69.100	69.0407	34.5203	0.6024939	0.2291	0.00400012	420.671961	1.3591870	0.00145394
<b>200</b>	66.380	66.3468	33.1734	0.5789854	0.2362	0.00412386	401.665915	1.4076847	0.00157707

Los cálculos anteriores se realizaron para cada uno de los picos del patrón de XDR independientemente de los demás picos. En realidad los planos diferentes presentes en la muestra no están separados, sino que las partículas de todos los planos son mezclados. Para un cálculo más representante de la muestra, se aplica el enfoque de Williamson-Hall.

La ecuación de Williamson-Hall (W-H) se aplica para calcular la deformación global inducida sobre la película delgada, así como el tamaño de cristal considerando toda la muestra como una sola unidad. La ecuación W-H supone que la deformación es uniforme en todas las direcciones cristalográficas y se

conoce como modelo de deformación uniforme (UDM). En este modelo, el cristal se considera de naturaleza isótropa y por esto se supone que las propiedades del material son independientes de la dirección a lo largo de la cual se mide.

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (10)$$

Donde  $\beta_{hkl}$  es el semi-ancho a la mitad de la altura máxima de cada uno de los picos,  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $K$  es un constante igual a 0.9,  $D$  es el tamaño de cristal y  $\varepsilon$  es la tensión micro en la película. La Tabla 4 presenta los valores calculados de  $4 \sin \theta_{hkl}$  y  $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ .

Tabla 4 los valores calculados de  $4 \sin \theta_{hkl}$  y  $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$

Plano	$4 \sin \theta_{hkl}$	$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$
101	1.24232748	0.00302604
100	1.09224195	0.00306971
002	1.18141895	0.00307297
110	1.89475509	0.00325572
103	2.08447890	0.00328459
102	1.61045638	0.00331921
112	2.23389312	0.00312360
201	2.26679624	0.00329579
200	2.18870025	0.00345174

En la Figura 60 se puede ver Los valores de  $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$  en el eje  $y$  como una función de los valores de  $4 \sin \theta_{hkl}$  en el eje  $x$ . Del ajuste lineal de los datos, se estimó el tamaño cristalino  $D$  a partir de la intersección con el eje  $y$ , y la tensión micro  $\varepsilon$ , de la pendiente del ajuste lineal. Los valores obtenidos son  $D = 49.70967742 \text{ nm}$  y  $\varepsilon = 2.33207 \times 10^{-4}$ .

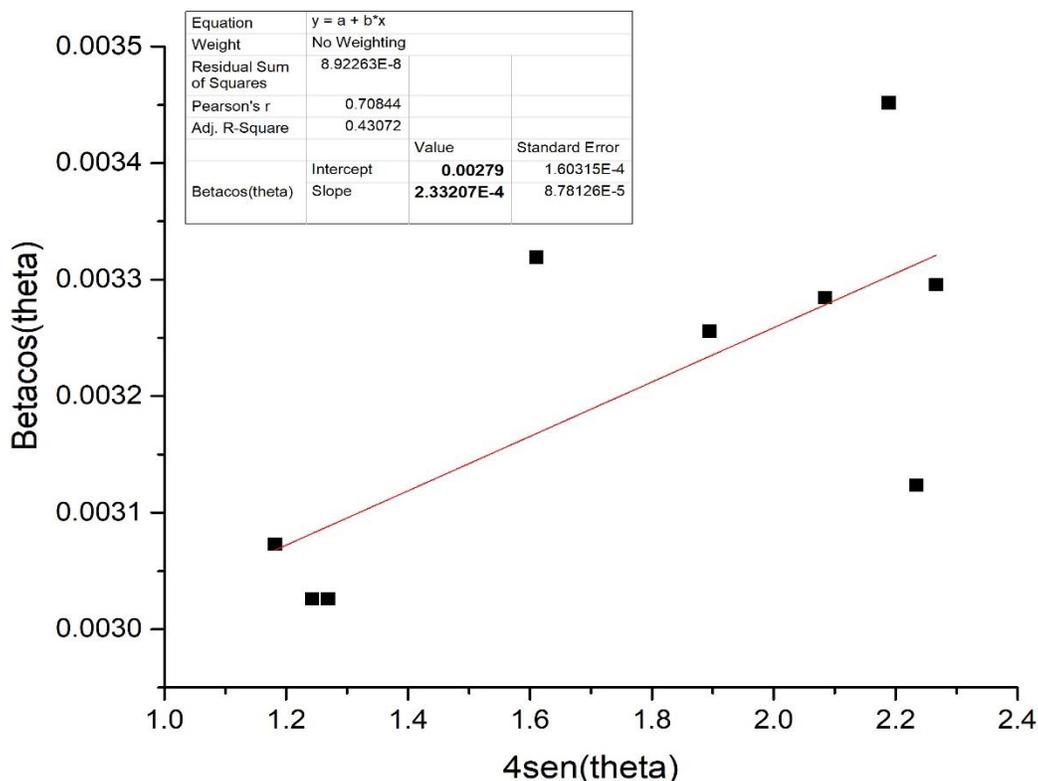


Figura 60 Modelo de UDM.  $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$  Versus  $4 \sin \theta_{hkl}$ .

En la estructura hexagonal de ZnO, el espacio entre los planos  $d$  está relacionado con los parámetros de red de la estructura cristalina  $a$  y  $c$  y los índices de Miller  $h$ ,  $k$  y  $l$  por la siguiente relación

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (11)$$

Dado que  $d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta}$  y con  $n = 1$  (aproximación de primer orden)

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 a^2} \left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \left( \frac{a}{c} \right)^2 l^2 \right] \quad (12)$$

El parámetro  $a$  para el plano (100) es calculado mediante,

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (13)$$

Para el plano (002) el parámetro  $c$  es calculado mediante,

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (14)$$

El volumen ( $V$ ) del cristal se calculó mediante,

$$V = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)(a^2)(c) \quad (15)$$

En la Tabla 5 se presentan los valores de  $a$ ,  $c$  y  $V$  de la película delgada crecida y los valores estándar del ZnO. Se nota un pequeño aumento en los valores de los parámetros cristalinos del ZnO crecido, que indica una pequeña deformación expansiva en la red cristalina del ZnO, lo cual confirma lo que fue indicado por el pequeño corrimiento de los picos del patrón de XDR a la izquierda con respecto a los picos del patrón estándar para el ZnO, como fue mostrado en la Figura 59. Esa pequeña deformación expansiva es debida a una tensión micro con el valor de  $2.33207 \times 10^{-4}$  como calculamos anteriormente, y resulta en una diferencia del 0.728% en el volumen del cristal.

*Tabla 5 Los valores de los parámetros cristalinos  $a$  y  $c$  para la película de ZnO crecida y el ZnO estandar.*

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$a/c$	Volumen (Å <sup>3</sup> )	Diferencia en Volumen (%)
ZnO Estander	3.24982	5.20661	1.6021	47.62163	0
ZnO crecido	3.258241	5.217455	1.60131	47.96846	0.728289

La densidad de dislocación ( $\delta$ ), que representa la cantidad de defectos en la muestra se define como la longitud de las líneas de dislocación por unidad de volumen del cristal y se calcula utilizando la ecuación,

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (16)$$

Donde  $D$  es el tamaño de cristal. La densidad de dislocación ( $\delta$ ) calculada es  $4.0469 \times 10^{-4} (nm)^{-2}$ .

La longitud de enlace ( $L$ ) de Zn-O está dada por,

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2\right)} \quad (17)$$

Donde  $a$  y  $c$  son los parámetros cristalinos,  $u$  es el parámetro posicional en la estructura wurtzita y es una medida de la cantidad en que cada átomo se desplaza con respecto al siguiente a lo largo del eje  $c$ . El parámetro  $u$  está determinado por la siguiente ecuación,

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad (18)$$

La longitud de enlace de Zn-O calculada es 2.695454 Å

## 4.5 Estudio Óptico

Hicimos mediciones de transmitancia espectral para las películas de ZnO números 11, 12, 13 y 14 depositadas con spin coating dinámico, cuyas parámetros de crecimiento están indicados en la Tabla 2. Las películas fueron crecidas en 1, 3, 5, y 7 capas con espesores promedios de 0.258 µm, 0.469 µm, 0.689 µm y 0.895 µm, respectivamente.

La Figura 61 muestra el espectro de transmitancia de las dichas películas del ZnO, se observa la similitud en el comportamiento de las curvas de transmitancia para las cuatro películas, con el porcentaje de transmitancia como la única variable que cambia con el espesor de las películas de una manera inversamente proporcional. En todas las películas no hay transmitancia a longitud de onda menor a ~ 250 nm, donde empieza a aumentar la transmitancia hasta llegar a su valor máximo en longitudes de onda ~ 360 nm, luego la transmitancia se mantiene constante hasta longitudes de onda ~ 1100 lo cual es el valor máximo de la longitud de onda que permite este dispositivo espectroscópico. Los valores máximos de transmitancia para los cuatro películas reportadas de menor espesor a mayor son: ~ 80%, 68.5%, 61.5%, y 45%.

En referencia a la Figura 1 que muestra el espectro solar, las películas del ZnO transmiten la luz en todo el rango de la luz visible (390 nm-700 nm), y una parte del infrarrojo cercano.

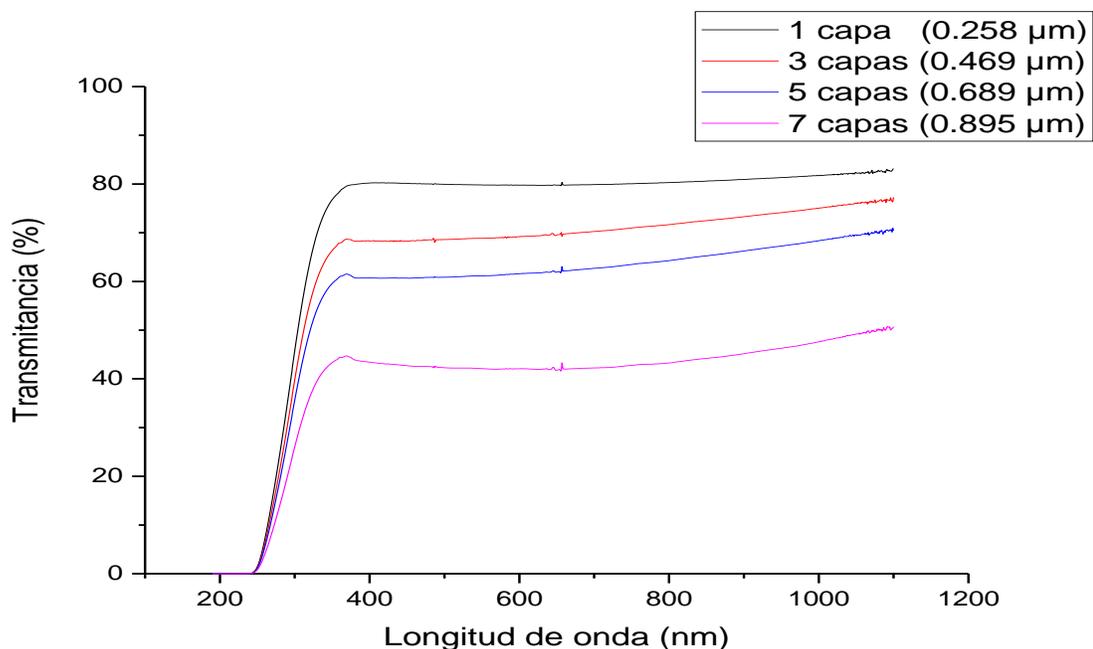


Figura 61 El espectro de transmancia para las películas 11, 12, 13 y 14.

La determinación del band gap óptico de las películas se obtiene mediante la ecuación de Tauc,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Donde, A es una constante,  $h\nu$  es la energía de fotones,  $E_g$  es el band gap,  $n = 1/2$  para materiales con band gap directo como el caso del ZnO y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción se obtiene de la siguiente ecuación,

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \frac{I_0}{I}$$

Donde t es el espesor de la muestra,  $I_0$  es la intensidad del haz incidente, I es la intensidad de la radiación transmitida, y el término  $\frac{I_0}{I}$  representa la transmancia de la muestra.

Así el band gap óptico de las muestras será determinado extrapolando la región recta del cuadrado del coeficiente absorción  $(\alpha hv)^2$  contra la energía del fotón  $hv$  usando la siguiente forma de la ecuación de tauc,

$$(\alpha hv)^2 = hv - E_g$$

En la Figure 62 se expone el ajuste lineal realizado para la determinación del gap en las cuatro películas

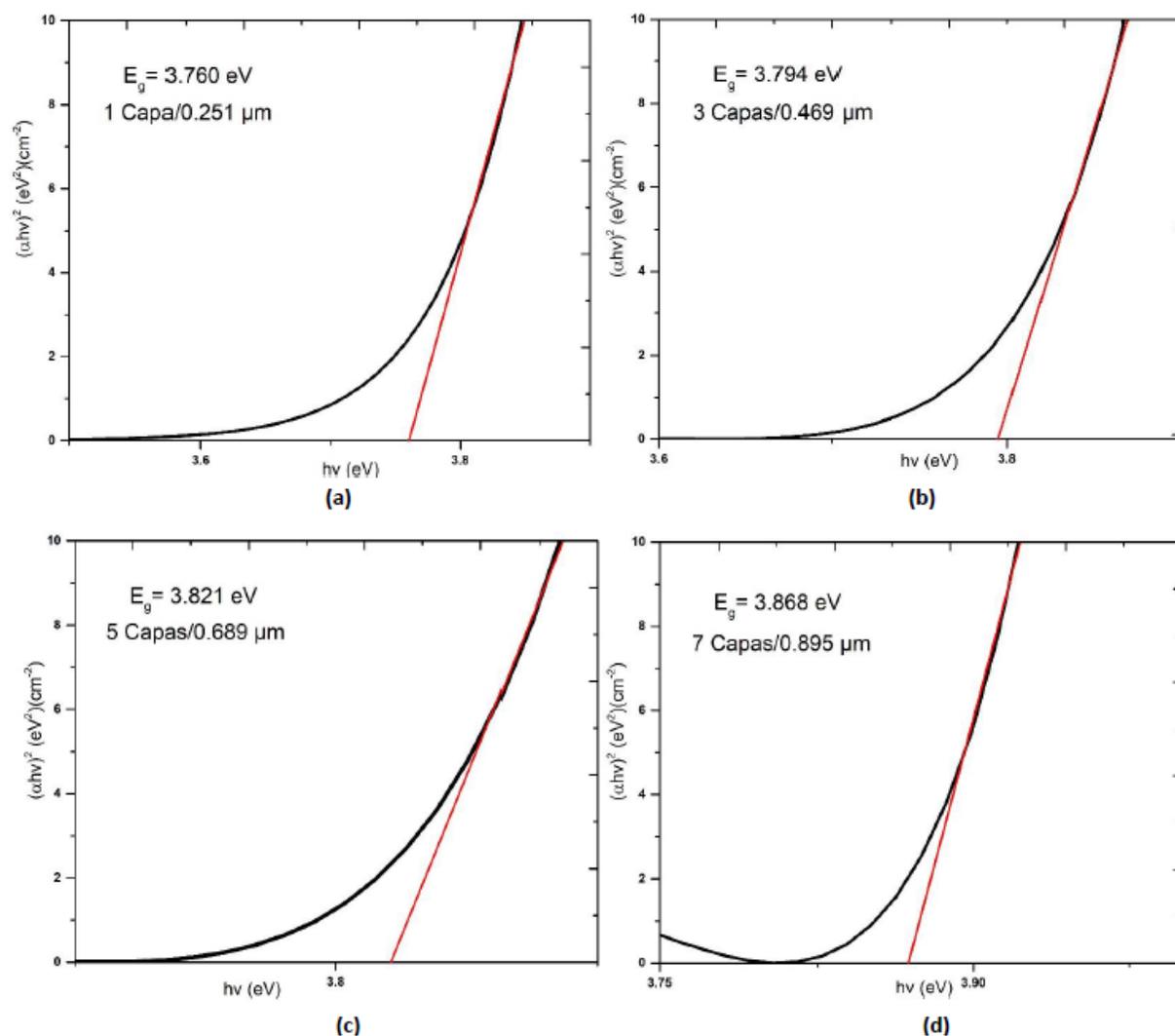


Figure 62 Ajuste lineal para el espectro de absorción de las películas con espesores (a) 0.251 (b) 0.469 (c) 0.689 y (d) 0.895

Las películas del ZnO cercidas en 1, 3, 5 y 7 capas presentan valores de band gap de 3.760 eV, 3.794 eV, 3.821 eV y 3.868 eV respectivamente, que al compararlos con el valor estándar del ZnO (3.37 eV) resultan ser superiores a éste.

Basado al tamaño promedio de grano calculado a través del análisis de rayos x de las películas obtenidas (49 nm), y al tamaño de partículas más pequeñas observadas en la muestra coloidal a través del análisis de zetasizer (35 nm), se puede hablar de la existencia de un confinamiento cuántico, el cual es un factor que puede modificar el valor de energía de banda prohibida en un material.

Igual se puede estimar que la alta porosidad de las muestras y las zonas que tienen crecimiento disperso sin cubrir completamente el vidrio Corning del substrato, han afectado los resultados ópticos. Sin embargo, el aumento del gap al aumentar el número de las capas favorece la existencia del efecto cuántico por las partículas más pequeñas en las películas, que aumentan en cantidad en las películas con más capas. El valor alto del gap aumenta el rango de transmitancia que es una ventaja para sus aplicaciones en celdas solares.

De manera general las propiedades físicas y ópticas de las muestras coinciden con lo que fue reportado en otros estudios de ZnO sintetizado mediante el proceso químico de sol-gel y crecidos por la técnica de spin coating (Nagayasamy, Gandhimathination, & Veerasamy, 2013) (S., L., & Venkatesh, 2016) (Zhang, et al., 2017) (Khanlary & Isazadeh, 2011). Sin embargo en nuestro trabajo, las partículas del ZnO se recuperan de un producto comercial, mediante un proceso que implica sencillez y costo muy bajo.

Esta metodología abre la puerta al reciclaje de nano partículas de materiales óxidos, un área que tiene poca investigación hasta el momento pero tiene importancia y gran potencial para el futuro. En los antecedentes que hemos encontrado sobre la recuperación de nano partículas del ZnO, hay trabajos que lograron la recuperación de las mismas a partir de baterías alcalinas (Deep, Sharma, Mohanta, Kumar, & Kim, 2016). Nosotros realizamos una amplia búsqueda bibliográfica, sin embargo no existen otros trabajos que lograran la recuperación del ZnO desde cremas de calamina u otros productos comerciales que contienen el ZnO junto con materiales orgánicos.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

- A través del proceso químico aplicado se logró extraer el material del ZnO del producto comercial “la pomada de la campana” tanto en una forma coloidal como de un precipitado.
- A través de una agitación magnética del coloide se pudo homogenizar las partículas del ZnO, y disminuir un poco el rango de su tamaño como se mostró el análisis del zetasiser que se llevó a cabo antes y después de la agitación magnética.
- El análisis de zetasiser mostró que la mayor cantidad de las partículas del ZnO en la muestra coloidal tienen un rango de tamaño de ~35 nm hasta ~120 nm.
- Se logró obtener películas delgadas uniformes del ZnO mediante la técnica de spin coating crecidas en 1, 3, 5 y 7 capas.
- Las Imágenes de SEM mostraron una forma porosa de nano partículas crecidas en diferentes planos con diferentes orientaciones. Los parámetros de depósito no mostraron un efecto directo sobre la cristalización o la morfología de las partículas de ZnO.
- Los promedios de los espesores de las películas son 0.258  $\mu\text{m}$ , 0.469  $\mu\text{m}$ , 0.689  $\mu\text{m}$ , y 0.895  $\mu\text{m}$ .
- Las películas del ZnO son policristalinas, cristalizadas en la estructura hexagonal tipo wurtzita. Las partículas del ZnO mostraron buena cristalinidad.
- No hay evidencia de otros materiales y de impurezas en las películas.
- Las películas obtenidas poseen tamaño promedio de grano del orden de ~49 nm y una tensión inducida en el orden de  $2.33207 \times 10^{-4}$  que contribuye en una diferencia en con respecto al volumen estándar del 0.728289 %.
- Los parámetros de red obtenidos son de  $a = b = 3.258241 \text{ \AA}$  y  $c = 5.217455 \text{ \AA}$ .

- La densidad de dislocación ( $\delta$ ) de las películas es de  $4.0469 \times 10^{-4} (nm)^{-2}$ , y La longitud de enlace ( $L$ ) de Zn-O es de 2.695454 Å.
- Las películas de ZnO son transparentes en todo el rango de la luz visible y una parte del infrarrojo cercano. Con valores de transmitancia de ~ 80%, 68.5%, 61.5%, y 45% para las películas crecidas en 1, 3, 5 y 7 capas respectivamente.
- Los valores de  $E_g$  de las cuatro películas son de 3.760 eV, 3.794 eV, 3.821 eV y 3.868 eV, respectivamente, valores superiores al valor estándar del ZnO.
- Se puede hablar de la existencia de un confinamiento cuántico como efecto de las partículas más pequeñas (~35 nm)
- Nuestro trabajo logró la recuperación de nano partículas de ZnO de muy buena calidad, que abre la puerta al reciclaje de las mismas, utilizándolas de nuevo a nivel industrial o para fines de investigación.
- Las películas obtenidas del ZnO poseen propiedades físicas y ópticas adecuadas para aplicaciones en celdas solares de tercera generación. Una de las aplicaciones más prometedoras es formar un foto ánodo de una celda solar sensibilizada (DSSC) junto con un colorante. Debido a la alta porosidad de las películas que permite la mezcla del colorante con las nanopartículas policristalinas del ZnO.

## 5.1 Recomendaciones

- Las últimas películas mostraron buena uniformidad a pesar de tener algunas zonas dispersas del material sin crecimiento completo sobre el vidrio, lo cual es una característica común en todas las técnicas químicas de depósito. En el futuro se recomienda buscar mejorar más la uniformidad de las películas crecidas con las mismas condiciones. Se puede considerar el uso de un material aditivo para ayudar a difundir el material de manera más uniforme sobre los sustratos.
- Se recomienda para el futuro, fabricar una celda solar sensibilizada utilizando la metodología presentada para obtener la capa de nano partículas del ZnO.

## REFERENCIAS

- (s.f.). Obtenido de Illustrated Glossary of Organic Chemistry - HOMO-LUMO gap: [http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/H/homo\\_lumo\\_gap.html](http://www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/H/homo_lumo_gap.html)
- Grunwald , R., & Tributsch, H. (1997). Mechanisms of Instability in Ru-Based Dye Sensitization Solar Cella. *Journal of Physical Chemistry*, 2564-2575.
- Widjonarko, N. E. (2016). Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. *Coatings*.
- A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. (25 de february de 2018). Obtenido de U. S. Geological Survey : <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>
- Absorption Coefficient*. (29 de 10 de 2017). Obtenido de PVEducation: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/absorption-coefficient>
- Agarkar, S. (2014). *Dye sensitized solar cell: Optimizing materials, methods and optoelectronic effects*. Pune, India: AcSIR, CSIR-National Chemistry laboratory.
- Askari, M. B., Mirzaei, M. A., & Mirhabibi, M. (2015). Types of Solar cells and applications. *American Journal of Optics and Photonics*, 94-113.
- Birkholz, M. (2006). *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Carnie, M., Bryant, D., Watson, T., & Worsley, D. (2012). Photocatalytic Oxidation of Triiodide in UVA-Exposed Dye-Sensitized Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 1-8.
- Castañeda-Contreras, J. (2006). Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta sol-gel . *Boletín de la Sociedad Mexicana de Física*, 12-15.
- Chang, M.-Y., Lin, C.-C., & Huang, C.-K. (2016). Sol-gel process ZnO thin film as the electron transport layer in inverted polymer solar cell. *IEEE*.
- Corazza, M., & Angmo, D. (23 de December de 2017). Obtenido de Carrier transport layer: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-degradation/lc-spe/lc-spe-carrier.html>
- Deep, A., Sharma, A. L., Mohanta, G. C., Kumar, P., & Kim, K.-H. (2016). A facile chemical route for recovery of high quality zinc oxide. *Waste Management*.

- Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer. (2008). En B. Fultz, & J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Electrical Study. (2016). *Insulators, Conductors and Semiconductors (with Band Diagram)*. Recuperado el 29 de 10 de 2017, de StudyElectrical | Online Electrical Engineering Study Site: <http://www.studyelectrical.com/2015/05/insulators-conductors-and.html>
- Flammer, J., Mozaffarieh, M., & Bebie, H. (2013). *Basic Sciences in Ophthalmology: Physics and Chemistry*. Springer Science & Business Media.
- Friedrich, D. (2011). *A study of charge transfer kinetics in dye-sensitized surface conductivity*. Berlin: Helmholtz Centre Berlin (HZB-Berichte).
- Green, M. A. (2009). Third Generation Photovoltaics: Assessment Of Progress Over The Last Decade. *IEEE*, 146-149.
- Hagfeldt, A. (2012). Brief Overview of Dye-Sensitized Solar Cells. *AMBIO*, 151-155.
- Hecht, E. (2002). *Optics*. Addison Wesley.
- Hernandez, G. P., Enriquez, J. P., Ramos-Villegas, C., Gonzalez-Solano, M., Oskam, G., Escobar-Morales, B., . . . Ricardez-Jiménez, C. (2013). Extraction and Characterization of Natural Dyes Applied to ZnO-based DSSC. *Material Research Society*.
- HOMO/LUMO. (10 de 29 de 2017). Obtenido de Chemistry 301: <https://ch301.cm.utexas.edu/section2.php?target=imfs%2Fmo%2Fhomo-lumo.html>
- Interaction of light with matter. (s.f.). En *Fundamentals of Light*.
- Jäger, K., Isabella, O., Smets, A. H., van Swaaij, R. A., & Zeman, M. (2014). *Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems*. Delft University of Technology.
- Joshi, B., Saxena, P., & Khera, N. (2016). Optical properties of Zinc oxide (ZnO) thin films for applications in optical devices: MATLAB simulation. *IEEE*.
- Kahle, A. B., Weill, G., Carter, W. D., Ulaby, F. T., Siqueira, P., Nashashibi, A., & Sarabandi, K. (2003). RADIATION (SOLAR). *Proceedings of the IEEE*, 137-147.
- Kanai, Y., Neaton, J. B., & Grossman, J. C. (2010). Theory and Simulation of Nanostructured Materials for Photovoltaic Applications. *Computing in Science & Engineering*, 18-27.

- Khan, M. I. (2013). *A Study on the Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells*. Scholar commons, University Of South Florida, Graduate Theses and Dissertations.
- Khanlary, M., & Isazadeh, S. (2011). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol –gel method. *Micro & Nano Letters*.
- Kirchartz, T., Abou-Ras, D., & Rau, U. (2016). Introduction to Thin-Film Photovoltaics. En *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells, Second Edition*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kumar, G. A., Reddy, M. R., & Reddy, K. N. (2013). Structural, Optical and Electrical Characteristics of Nanostructured ZnO . *Research Journal of Physical Sciences*, 17-23.
- Lee, T. D., & Ebong, A. (2015). Thin film solar technologies: a review. *High-Capacity Optical Networks and Enabling/Emerging Technologies (HONET)*. Islamabad, Pakistan: IEEE.
- Luque, A., & Hegedus, S. (2003). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd.
- Mahmud, M. A., Elumalai, N. K., Upama, M. B., Wang, D., Chan, K. H., Wright, M., . . . Uddin, A. (2016). Low temperature processed ZnO thin film as electron transport layer for efficient perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*.
- Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2009). *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH.
- Mott MacDonald, L. L. (2013). Third generation photovoltaic (PV) cells for eco-efficient buildings and other applications. En F. Pacheco-Torgal, M. V. Diamanti, A. Nazari, & C.-G. Granqvist, *Nanotechnology in eco-efficient construction* (págs. 270-296). Woodhead Publishing Limited.
- Nagayasamy, N., Gandhimathination, S., & Veerasamy, V. (2013). The Effect of ZnO Thin Film and Its Structural and Optical Properties Prepared by Sol-Gel Spin Coating Method. *Open Journal of Metal*.
- National Center for Biotechnology Information. (27 de August de 2017). Obtenido de PubChem Compound Database: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14806>
- Nelson, S. A. (s.f.). *Properties of Light and Examination of Isotropic Substances*. Obtenido de Tulane University: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/proplight.htm>
- Owen, T. (2000). *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. Germany: Agilent Technologies.

- Park, N.-G. (2015). Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*, 65-72.
- Park, N.-G. (2015). Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today*.
- Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction*. (30 de 10 de 2017). Obtenido de Ossila: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>
- Photovoltaic Research | NREL*. (26 de february de 2018). Obtenido de National Renewable Energy Laboratory (NREL) : <https://www.nrel.gov/pv/index.html>
- PVEducation. (2017). *Absorption of Light*. Recuperado el 29 de 10 de 2017, de <http://www.pveducation.org/pvcdrom/absorption-of-light>
- Quaschnig, V. (2005). Solar Radiation. En V. Quaschnig, *Understanding Renewable Energy* (págs. 48-49). London: Earthscan.
- Rodger, P. (2006). Nanoelectronics: single file. *Nature nanotechnology*.
- S., A. T., L., G. M., & Venkatesh, J. (2016). Synthesis and characterization of ZnO thin films. *International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2015)*. American Institute of Physics.
- Scanning Electron Microscope*. (06 de 10 de 2017). Obtenido de Scanning Electron Microscope - Radiological & Environmental Management - Purdue University: <https://www.purdue.edu/epps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>
- Serrano, E., Rus, G., & García-Martínez, J. (2009). Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2373–2384.
- Sharma, S., Jain, K. K., & Sharma, A. (2015). Solar Cells: In Research and Applications-A Review. *Material Sciences and Applications*, 1145-1155.
- Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 510-519.
- Solanki, Singh, C., Singh, & Kumar, H. (2017). c-Si Solar Cells: Physics and Technology. En *Anti-reflection and Light Trapping*. Springer Nature Singapore.
- Specular and Diffuse Reflection*. (26 de 10 de 2017). Obtenido de Molecular Expressions Microscopy Primer: Light and Color - Specular and Diffuse Reflection: Interactive Java Tutoria: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/reflection/specular/>
- (October 2013). *Spin coating theory*. University of Louisville Micro/nano Technology center.

- Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques*. (27 de January de 2018). Obtenido de Ossila: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- Stadler, A. (2012). Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date Overview. *Materials*, 661-683.
- Swami, R. (2012). Solar Cell. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 1-5.
- Swapp, S. (06 de 10 de 2017). *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Obtenido de Geochemical Instrumentation and Analysis: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
- Tahir, M. B., Javad, H., Nadeem, K., & Majid, A. (2017). ZnO THIN FILMS: RECENT DEVELOPMENT, FUTURE PERSPECTIVES AND APPLICATIONS FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELL. *Surface Review and Letters*.
- Technology, D. U. (20 de february de 2018). *Solar Energy Engineering: Photovoltaic Technologies*. Obtenido de EDX: <https://courses.edx.org/courses/course-v1:DelftX+PV2x+3T2017/course/>
- Ullal, H. S. (2008). Overview and Challenges of Thin Film Solar Electric Technologies. *World Renewable Energy Congress X and Exhibition*. Glasgow, Scotland, United Kingdom.
- Wang, F., Tan, Z., & Li, Y. (2015). Solution-processable metal oxides/chelates as electrode buffer layers for efficient and stable polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*.
- Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Nazeeruddin, M. K., Sekiguchi, T., & Gratzel, M. (2003). A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Nature Materials*, 402-407.
- Wisniewski, G., Virt, I., Sagan, P., Potera, P., & Yavorskyi, R. (2017). Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method. *Nanoscale Research Letters*.
- Zetasizer Nano User Manual*. (2013). Worcestershire, United kingdom: Malvern Instruments Ltd.
- Zhang, J., Sun, X., Qi, T., Ren, G., Shan, Y., & Dong, Q. (2017). Characterization of ZnO films prepared by sol-gel method. *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics.