



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

“SÍNTESIS DE PELÍCULAS DE ZNO SENSIBILIZADAS CON NANOPARTÍCULAS DE
CUO”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
FIS. RAÚL JAIME TORRES ROJAS

TUTOR
DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

COMITÉ TUTOR
DRA. PATRICIA SANTIAGO JACINTO
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. ROBERTO YSACC SATO BERRÚ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MEXICO, D.F.

DICIEMBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón
Primer Vocal: Dra. América Rosalba Vázquez Olmos
Segundo Vocal: Dr. Inti Zumeta Dubé
Tercer Vocal: Dra. Ana Leticia Fernández Osorio
Secretario: Dr. Mario Villalobos Peñaloza

Lugar donde se realizó la tesis

Laboratorio de Materiales y Nanotecnología
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)

Asesora


Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

Sustentante


Físico Raúl Jaime Torres Rojas

Agradecimientos

A la Dra. **América R. Vázquez Olmos**, creo que nunca podre terminar de agradecerle todo lo que me ha ayudado, muchas gracias por el apoyo durante todo este tiempo, desde mi pasó a ser profesionista hasta ahora y poder lograr un posgrado; por ser una persona muy amable, comprensiva y sobre todo paciente para lograr sacar este trabajo adelante y lograr titularme. Muchísimas gracias por todo.

Al Dr. **Inti Zumeta Dubé**, muchas gracias por tomar gran parte de su tiempo para sacar este trabajo adelante, por sus enseñanzas, explicaciones y paciencia. No soy muy expresivo, pero créame que lo estimó por ser una persona muy alegre, sencilla y sobre todo muy inteligente.

A los miembros del comité tutor la Dra. Patricia Santiago Jacinto por el análisis de microscopia electrónica y al Dr. Roberto Y. Sato Berrú por el uso y su asesoramiento para la espectroscopia Raman.

Al Dr. David Díaz, por las facilidades otorgadas para utilizar las instalaciones del laboratorio en la Facultad de Química y realizar ahí prácticamente la segunda parte de este trabajo, así como sus observaciones y consejos. También gracias a los miembros de ese laboratorio, en especial a Dona, Juan y José Luis por asesorarme en los equipos.

A la Dra. Ana Leticia Fernández, por su revisión y muy en especial su ayuda para obtener la caracterización por difracción en rayos-X de las muestras.

Al Dr. Juan Carlos A. Huitrón y al Dr. Mario Villalobos por su tiempo para la revisión de la tesis así como sus apreciables observaciones.

A todas las personas del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET, por ser tan amables y hacerme una estancia placentera mientras realizaba la tesis.

Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de Maestría.

Al CCADET por la beca otorgada durante seis meses para la culminación de este trabajos escrito.

A ti **Papá**, muchísimas gracias por todo tu apoyo, paciencia, cariño y principalmente por el ejemplo de que solo trabajando se logran las cosas, por la educación con que me formaste.

A ti **Mamá**, por tu ayuda, ánimos, cariño, apoyó, consejos, educación y un sin número de cosas que jamás podre terminar de mencionar y agradecer.

A mi hermano **Roberto** por ser además de un gran hermano un gran amigo en las buenas y en las malas, además de tener un hijo tan despierto y alegre, sigue trabajando por lograr esas metas que espero algún día puedas alcanzar.

A mi hermana **Erika** y mi cuñado **Eder** muchas gracias por su apoyo, ánimos, cariño y afecto además de tener dos hermosos niños que son la alegría del hogar que han formado.

A las Familias Torres y Rojas, por sus ánimos, apoyo e interés en mis logros de los que se están orgullosos.

A todos mis amigos de Neza, de la carrera de Física y del Laboratorio de Materiales y amigos de estos amigos, por todas las vivencias, buenos y malos ratos que hemos pasado (más buenos que malos).

Dedicatorias

Para mis sobrinos **Alexander, Geraldín y Tristán** que tanto aprecio y me alegran el día con sus travesuras, risas y sonrisas. Espero logren cualquier meta que se propongan y quiero que sepan que siempre los apoyare en todo lo que pueda.

Para las personas que me gustaría que estuvieran para ver esto cumplido Mamavange, Mamairene, mi abuelo Angel, Viridiana y muy en especial a mi **Tio Bulmaro**, que sé estaba muy orgulloso de este logro, gracias por todos tus consejos, inteligentes comentarios y ejemplo, te extrañaremos.

Índice

	Pág.
Índice de Tablas y Figuras.....	I
Resumen.....	1
1. Antecedentes.....	2
1.1. Problema Energético en México.....	2
1.2. La energía Solar	3
1.3. Celdas Solares.....	4
1.3.1. Celdas Solares Sensibilizadas.....	6
2. Hipótesis.....	11
3. Objetivos.....	12
4. Parte Experimental.....	13
4.1. Materiales.....	13
4.2. Instrumentos.....	14
4.3. Método de síntesis.....	17
4.3.1. Nanopartículas de ZnO.....	17
4.3.2. Fabricación de las películas de ZnO.....	18
4.3.3. Obtención <i>in situ</i> de las nanopartículas de CuO.....	19
4.3.4. Construcción de un prototipo de celda solar sensibilizada	20
5. Resultados y discusión.....	22
5.1. Nanopartículas de ZnO.....	22
5.1.1. Caracterización por difracción de rayos-X en polvo.....	22
5.1.2. Espectroscopia Raman.....	25
5.1.3. Espectroscopia de absorción electrónica en UV-Vis.....	28

5.1.4. Espectroscopia de Emisión.....	30
5.1.5. Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM).....	30
5.2. Nanopartículas de CuO.....	32
5.2.1. Caracterización por difracción de rayos-X en polvo.....	32
5.2.2. Espectroscopia Raman.....	36
5.2.3. Espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis.....	37
5.3. Prototipo de celda solar sensibilizada.....	39
5.3.1. Fabricación de un prototipo de celda solar sensibilizada con CuO.....	39
6. Conclusiones.....	45
7. Bibliografía.....	46
8. Apéndices.....	48

Índice de tablas y figuras

Pág.

Tabla 1. Diámetros promedio calculados para las nanopartículas de ZnO obtenidas por mecano-síntesis.....	25
Tabla 2 Señales Raman para el ZnO en bulk y nanoestructuras.....	26
Tabla 3. Valores del <i>band gap</i> calculado para el ZnO nanoestructurado.....	29
Tabla 4 Diámetro promedio de partícula para las películas de ZnO y de CuO.....	36
Tabla 5. Cálculo de <i>band-gap</i> para las películas CuO/ZnO obtenidas.....	38
Tabla 6. Valores obtenidos a partir de las curvas I vs. V para los prototipos de celda solar sensibilizada construídos en esta tesis.....	43
Fig. 1 Reservas de petróleo en México del 2008 al 2012	2
Fig. 2 Mapa del promedio de la radiación incidente sobre la superficie terrestre (W/m^2)...	3
Fig. 3 Eficiencias de celdas solares, datos hasta el 2013.....	6
Fig. 4. Principales partes de una celda solar sensibilizada y sus mecanismos de operación.....	7
Fig. 5 <i>Band-gap</i> de la unión de ZnO y CuO.....	9
Fig. 6. Mortero eléctrico “pulverisette 2”.....	14
Fig. 7. Mufla Barnsted Thermolyne 1300.....	14
Fig. 8. Espectrofotómetro Ocean Optics Modelo USB 2000.....	15
Fig. 9. Difractómetro <i>Siemens</i> D5000.....	15
Fig. 10. Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega-XR.....	16
Fig. 11. Espectrofluorómetro Fluoromax-3.....	16
Fig. 12. Microscopio analítico FasTEM JEOL 2010.....	17
Fig. 13 Montaje de la instalación para medir la curva I vs. V.....	17
Fig.14 Dispersión de ZnO en etanol.....	18
Fig.15 Película de ZnO formada sobre el FTO.....	19
Fig. 16 Solución de $Cu(OAc)_2$ e inmersión de las películas ZnO.....	19
Fig. 17 Formación de CuO en la superficie de ZnO.....	20

Fig. 18 Esquema que representa el prototipo de celda solar de ZnO sensibilizada con nanoestructuras de CuO y fotografía del prototipo construido	21
Fig. 19 Patrón de difracción de Rayos-X de las nanopartículas obtenidas por mecano-síntesis a partir de 2×10^{-3} moles y de 2×10^{-2} moles de la sal de acetato de cinc.....	23
Fig. 20 Patrones de DRX de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de 2×10^{-2} moles y 2×10^{-3} moles de la sal de acetato de cinc, después de calentarlas a 400°C por una hora.....	24
Fig. 21 Espectros Raman de una muestra comercial de ZnO (Baker) y de las Nps de ZnO (12 nm).....	28
Fig. 22 Espectros de absorción electrónica de las Nps de ZnO y sus correspondientes <i>band-gaps</i>	29
Fig. 23 Espectro de fluorescencia de las Nps ZnO.....	30
Fig. 24 Imagen de microscopia electrónica de alta resolución (HR-TEM) con su correspondiente FFT de una muestra de las Nps de ZnO obtenidas en este trabajo.....	31
Fig. 25 Imagen de TEM de las nanoestructuras de ZnO obtenidas por mecano-síntesis a temperatura ambiente.....	31
Fig. 26. Difractogramas de las películas de ZnO, después de la inmersión de 22 h. en una disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ y posterior al calentamiento de 400°C por una hora.....	33
Fig. 27 Difractogramas de las películas de ZnO comercial (Baker), después de la inmersión de 22 h. en la disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ y posterior al calentamiento de 400°C por una hora.....	35
Fig. 28 Espectro Raman de la película después de la inmersión en una disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ en una concentración de 5×10^{-3} molar por 22h.....	37
Fig. 29 Espectros de absorción de las nanoestructuras de CuO sobre ZnO y su aproximación de <i>band-gap</i>	38
Fig. 30 Diagrama de la instalación para medir la curva de eficiencia.....	39
Fig.31 Curva de I vs. V y sus respectivas curvas de potencia de los prototipos de celda solar construidos con las películas de las nanoestructuras de CuO y ZnO obtenidas por mecano-síntesis.....	40
Fig. 32 Curvas I vs. V con sus respectivas curvas de potencia obtenidas a partir de los prototipos de celdas solares, construidos con las películas de CuO/ZnO Nps y CuO/ZnO Baker.....	41
Fig. 33 Curvas I vs. V con sus respectivas curvas de potencia obtenidas a partir de los prototipos de celdas solares, construidos con las películas pasivadas de CuO/ZnO Nps y CuO/ZnO Baker.....	42

Fig A1. Esquema del funcionamiento de una celda solar (arriba) y zona de agotamiento en una unión de semiconductores tipo P y tipo N (abajo).....	48
Fig. A2 Circuito sencillo equivalente a una celda fotovoltaica.....	49
Fig. A3 Principio de Superposición.....	50
Fig A4. Curva característica de una celda solar ideal y la potencia ($P=IV$) producida por esta	52
Fig A5. Patrón DRX de las nanopartículas de CuO obtenidas por mecano síntesis a temperatura ambiente y después de calentarlas 400°C por una hora.....	54
Fig. A6 Difractogramas de la formación de CuO sobre las películas de ZnO dependiendo del tiempo del tiempo en que son sumergidas.....	56

Resumen

Este trabajo de tesis trata de la obtención de nanopartículas de ZnO por un método sencillo, reproducible y de bajo costo, que nos permitió fabricar películas de ZnO y sensibilizar éstas con nanopartículas de CuO generadas *in situ*. Este método de síntesis de nanopartículas de un óxido metálico sobre el ZnO, hasta nuestro conocimiento es la primera vez que se informa y en este sentido, resulta ser la principal novedad de este trabajo.

Las películas obtenidas fueron empleadas para construir un prototipo de celda solar.

Los materiales investigados en esta tesis fueron ZnO y CuO. El ZnO es un semiconductor intrínseco tipo-n, presenta transiciones directas con un borde de absorción bien definido de alrededor de 3.2 eV (387 nm) y un radio de Bohr (a_B) de 2.34 nm en su forma macrocristalina. Por otro lado, el CuO es un semiconductor tipo-p con una energía de brecha prohibida entre 1.2 y un radio de Bohr de 6.6 nm en estado macrocristalino. Éstos materiales fueron elegidos por su facilidad de uso y su abundancia relativa. Además, la combinación del ZnO y CuO permite absorber la mayor parte del espectro solar. En este caso particular el ZnO actúa como el material tipo-n capaz de crear un voltaje de arrastre en el diodo, que funciona para extraer los portadores de carga y el CuO como absorbedor y material tipo-p para formar dicho diodo.

Las eficiencias de los prototipos de celda solar fabricados durante esta tesis son bajas, debido principalmente a la formación de una película de CuO, que aunque nanoestructurada, determina el comportamiento del dispositivo fabricado.

1. Antecedentes

1.1 Problema energético en México

En México los principales recursos para producir energía eléctrica son no renovables. De los 29.72 GW (1 GW = 1×10^9 Watts) producidos en el año 2012, 20.47 GW fueron producidos por termoeléctricas (cuyo principal combustible para producir electricidad es el petróleo y sus derivados; gas y carbón), 0.66 GW por plantas geotérmicas, 1.0 GW por energía nuclear, 0.19 GW de fuentes eólicas, 3.56 GW de hidroeléctricas y apenas 0.0002 GW de fuentes fotovoltaicas [1]. En 2010 México era el séptimo país en producción de crudo a nivel mundial [2], pero esta producción ha ido decreciendo paulatinamente Fig.1.



Fig. 1 Reservas de petróleo en México del 2008 al 2012 [3].

A partir de las reservas probadas, hasta el 1 de enero del 2012 [3] se tiene un estimado de 10.2 años de crudo. A partir de datos estadísticos [4], se han calculado 5.2 años con las reservas probadas de gas hasta finales de 2011, y un aproximado de 124 años de carbón con las reservas probadas del 2011.

Un efecto directo de la disminución de las fuentes no renovables es también su incremento en los precios, desde enero del 2009 a diciembre del 2011 el precio del crudo en México pasó de 40 dólares por barril a más de 100 dólares por barril [3], lo que implica

un alza en los precios de los productos refinados de importación a México. Además es bien sabido que existe un impacto negativo en el medio ambiente debido a la extracción, producción y consumo de estas fuentes para generar energía [5, 6].

Debido a esto, la búsqueda de nuevas fuentes para obtener energía es importante no solo a nivel nacional sino a nivel mundial.

1.2 La energía Solar.

Además de ser una fuente gratuita y no contaminante, la energía Solar es un recurso que puede ser muy bien aprovechado en gran parte del mundo. México presenta una gran ventaja, ya que se encuentra en una región donde la cantidad de radiación solar que impacta gran parte de la república es muy alta, debido a su posición sobre el ecuador (ver Fig. 2). Por citar un ejemplo, en Alemania se recibe una radiación promedio de 2.5 kWh/m²/día en promedio y sólo en el estado de Sonora se recibe una radiación de 5.8 kWh/m²/día, más del doble [7].

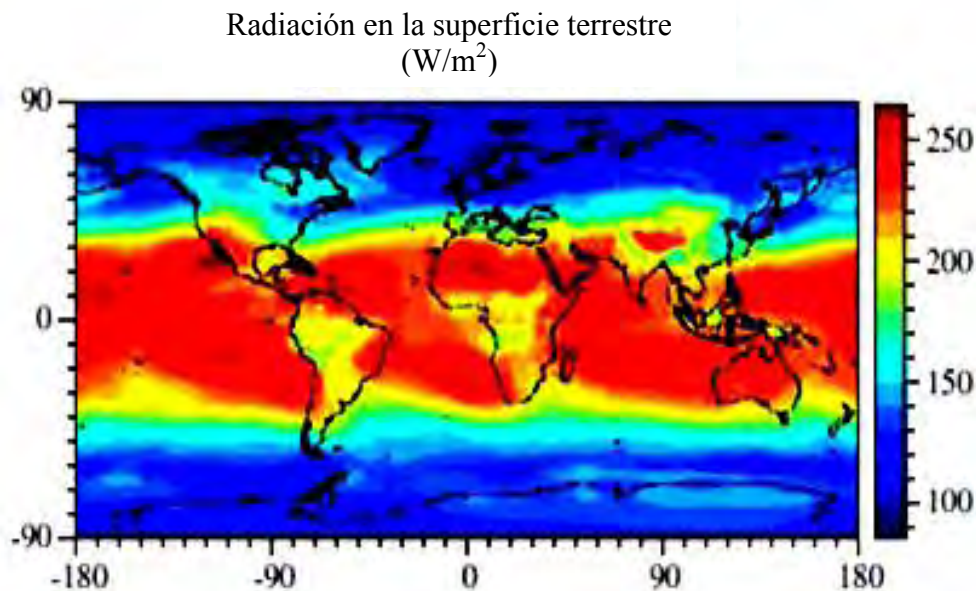


Fig. 2 Mapa del promedio de la radiación incidente sobre la superficie terrestre (W/m²) [6]

En la actualidad existen diversos dispositivos que captan esta radiación solar y es aprovechada de distintas formas; los más conocidos y estudiados son las celdas solares, capaces de transformar la energía solar en energía eléctrica; también tenemos los

concentradores solares, los cuales concentran la energía solar por medio de lentes y espejos; calentadores solares para calentar fluidos e inclusive hornos solares para calentar alimentos; también se trabaja en aprovechar la energía solar para construir refrigeradores solares [8].

1.3 Celdas Solares.

Una celda solar es en general un dispositivo electrónico capaz de transformar la energía solar (fotones) en energía eléctrica (electrones) por medio del fenómeno fotovoltaico [10].

El descubrimiento del efecto fotovoltaico se remonta al año 1839 cuando el científico francés Edmund Becquerél observó, al trabajar con una celda electrolítica hecha con dos placas de platino inmersas en una sustancia conductora (cloruro de plata en una solución ácida), que al incidir luz en ésta el voltaje que media se incrementaba. Posteriormente en 1876 los científicos Williams Grylls Adams y Richard Evans Day descubrieron que el selenio producía electricidad al exponerse a la luz. Este fue el primer material sólido que podía transformar la luz en corriente eléctrica [9].

Un paso importante para el desarrollo de las celdas solares fue el método de crecimiento de silicio desarrollado por el científico polaco Jan Czochralski en 1918 [9]. Por este medio se obtenía una mejor cristalinidad y mayor control de crecimiento del silicio.

La era moderna de las celdas solares comienza a partir de 1954 cuando en los laboratorios Bell, en Estados Unidos, los ingenieros Daryl Chapin, Calvin Fuller y Gerald Pearson construyen la primera celda solar de silicio capaz de transformar directamente la energía solar en energía eléctrica, utilizándose directamente en dispositivos eléctricos con una eficiencia de 4%. Posteriormente se obtendría una eficiencia de hasta 11% [9]. En ese mismo año, se fabricó la primera celda con películas delgadas, hecha de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ por Reynolds en E.U. Un año después se obtuvo la primera celda solar de GaAs por los laboratorios RCA (Radio Corporation of America) de Estados Unidos, con una eficiencia de 6% [10].

Durante los años 60's la tecnología de las celdas solares fue utilizada en el campo espacial. Estas proveían de energía a los satélites que eran enviados al espacio. Las principales celdas utilizadas para la exploración espacial fueron las de Si, y posteriormente las de GaAs debido a su alta resistencia a la ionización radioactiva emitida por el Sol [10].

Fue a partir de los años 70's que se cobra importancia sobre las grandes ventajas que se tendría en la utilización y aplicación de los diversos sistemas fotovoltaicos en la tierra. El

año de 1973 fue un año muy importante, ya que se realiza en E.U.A. la *Cherry Hill Conference* donde un gran grupo de investigadores y jefes las organizaciones científicas del gobierno de E.U. evalúan el potencial y merito científico de las celdas fotovoltaicas. Este encuentro dio origen a la Agencia de Investigación y Desarrollo Energético de E.U.A., el primer grupo gubernamental del mundo cuya misión es el fomento al desarrollo e investigación de energías renovables; hoy es conocido como el Departamento de Energía de E.U.A.[10]. De la misma forma otros gobiernos en el mundo siguen estas ideas y comienzan a generar programas encaminados al desarrollo de fuentes renovables.

En los 80's la industria comienza a manufacturar módulos fotovoltaicos los cuales son construidos en E.U., Japón y Europa. Nuevas tecnologías se generan en laboratorios industriales y universidades y comienza la pre-comercialización o producción en línea "piloto". Para los 90's se comienzan a crear grandes empresas impulsoras de la comercialización y producción a gran escala de la tecnología basada en dispositivos fotovoltaicos. En 1990 el mayor productor es Arco Solar de California E.U. que posteriormente es vendida a Siemens de Alemania y recibe el nombre de Siemens Solar, en ese mismo año BP solar; compañía británica, adquiere patentes de películas delgadas de CdTe por electrodeposición; y en 1999 adquiere la compañía Solarex de Enron que tiene tecnología solar de silicio amorfo y cristalino [10].

A partir del 2000 se comienza a dar mayor impulsó a las fuentes de energía renovables debido a la paulatina disminución de yacimientos de combustibles fósiles [10].

Las celdas solares que más se comercializan actualmente son las basadas en silicio, éstas tienen la ventaja de absorber en un amplio intervalo del espectro electromagnético, pero debido a que deben tener una alta cristalinidad y pureza, sus precios de manufactura todavía no son competitivos con respecto a los combustibles fósiles [10]. Por otro lado, las celdas de Si amorfo hidrogenado (a-Si:H) se fabrican a partir de películas delgadas, pero por el momento presentan eficiencias que no son equiparables con las celdas construidas con silicio cristalino [11].

Las celdas solares que hasta ahora presentan mayores eficiencias son las de multiunión con eficiencias de hasta 44%(Fig. 3); pero de manera similar, el costo de crecimiento y producción de dichas celdas es muy alto.

Best Research-Cell Efficiencies

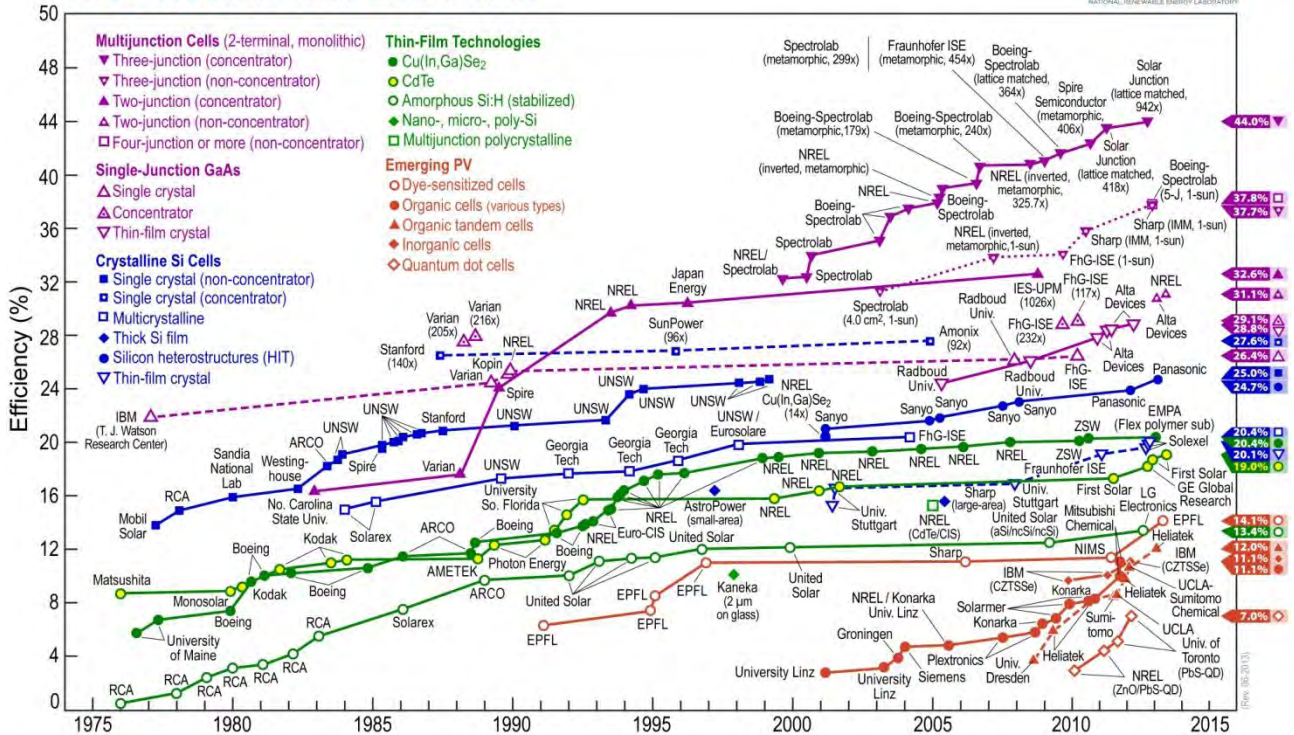


Fig. 3 Eficiencias de celdas solares, datos hasta el 2013 [11]

Una opción plausible son las celdas solares fotoelectroquímicas. Estas consisten principalmente de un ánodo semiconductor y un cátodo metálico sumergidos en una solución electrolítica [12]. La principal ventaja que tienen estas celdas con respecto a las de Silicio y multiunión es su bajo costo de producción, sus eficiencias son considerables aunque relativamente bajas en comparación con las de multiunión, pero como se observa en la Fig. 3 estas han incrementado sus niveles de eficiencia en un corto tiempo.

Dentro de este tipo de celdas tenemos las sensibilizadas con pigmentos y las sensibilizadas con puntos cuánticos.

1.3.1 Celdas Solares Sensibilizadas.

La primera sensibilización de un fotoelectrodo fue informada en el año 1887 [13]. Sin embargo, el principio de operación por inyección de electrones de moléculas pigmentadoras foto-excitadas en la banda de conducción de un semiconductor tipo-n, data de 1960 [13]. Posteriormente se desarrollaron celdas en donde se llevaba a cabo la quimisorción del pigmento en la superficie del semiconductor (1981). El uso de partículas dispersas para proveer un área suficiente de interface data de 1985 [13]. El desarrollo de

estas celdas continuó pero debido a sus bajas eficiencias (menores a 1%) no se vislumbraba un gran avance o mejora. Fue hasta 1991 que O'Regan y Grätzel *et. al.* informaron eficiencias de 7-8% con capas porosas de TiO₂ [14].

Las celdas solares sensibilizadas presentan algunas ventajas respecto a las celdas solares convencionales de unión tipo P-N como son [14]:

- Bajo costo en su fabricación.
- Diversidad de diseños así como transparencia y variedad de colores.
- Flexibilidad
- Son ligeras.
- Recuperación de la inversión a corto plazo.
- Absorción de la luz solar por ambas caras con la posibilidad de absorber en una gran variedad de ángulos.
- Débil dependencia de la eficiencia con ángulo de incidencia de la luz.
- Aumenta rendimiento con la temperatura

Una celda solar sensibilizada consta principalmente de cinco partes (Fig. 4): un soporte con una capa de óxido conductor transparente (TCO) (1), la película semiconductor (2), un sensibilizador adsorbido en la superficie del semiconductor (3), un electrolito conteniendo un mediador redox (4) y un contraelectrodo (un TCO con un catalizador) (5).

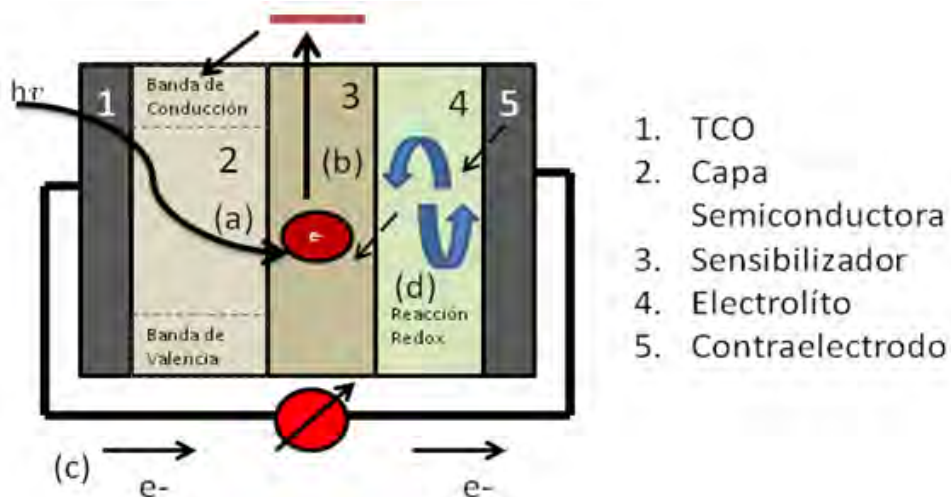


Fig. 4. Principales partes de una celda solar sensibilizada y sus mecanismos de operación.

En la Fig. 4 se muestra el principio básico de operación en una celda solar sensibilizada; primero un fotón es absorbido por el sensibilizador dando lugar a un estado excitado (a),

el electrón pasa del estado excitado a la banda de conducción del semiconductor dejando al sensibilizador en un estado oxidado (b). El electrón inyectado fluye a través de la red del semiconductor hasta el óxido conductor transparente para después pasar por el contacto, la carga externa y llegar hasta el contraelectrodo, posteriormente al electrolito el cuál se reduce (c). Finalmente el electrón pasa al sensibilizador regenerándolo y cerrando el ciclo (d).

Los principales sensibilizadores para este tipo de celdas solares han sido complejos de Ru^+ , esto debido a su facilidad para depositarse en el semiconductor además de ser hasta ahora las que presentan mejores eficiencias [15]. Sin embargo, en años recientes se han empleado nanopartículas semiconductoras como sensibilizadores [16, 17, 18] presentando algunas ventajas en relación a las celdas sensibilizadas con complejos de Ru^+ como son:

- Un mayor control de la energía de brecha prohibida al controlar el tamaño del semiconductor.
- Una mejor heterounión.
- Mayor coeficiente de absorción.
- Tardan más tiempo de degradarse.
- La posibilidad de que un fotón genere más de un electrón.
- Inyección de electrones “calientes”.

En particular, en los últimos años se han buscado nuevos sistemas alternativos al óxido de titanio (TiO_2) que es el semiconductor más empleado en la fabricación de celdas solares sensibilizadas. En este sentido, la tecnología de celdas solares basadas en ZnO es un campo prometedor ya que presenta muchas similitudes con el TiO_2 y más aún presenta algunas ventajas como es una mayor movilidad de electrones, lo cual favorece la no recombinación.

Los materiales investigados aquí son CuO y ZnO . El ZnO es un semiconductor intrínseco tipo-n, presenta transiciones directas con un borde de absorción bien definido de alrededor de 3.2 eV (387 nm) y un radio de Bohr (a_B) de 2.34 nm en su forma macrocristalina [19]. Se presenta en la naturaleza con una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, aunque también puede presentarse con estructura cúbica tipo blenda.

Por otro lado, el CuO es un semiconductor tipo-p con una energía de brecha prohibida entre 1.2 y 1.5 eV [20] y un radio de Bohr de 6.6 nm [21] en estado macrocristalino. Es un

sólido negro que se encuentra en la naturaleza como el mineral tenorita. Éstos materiales fueron elegidos por su facilidad de uso y su abundancia relativa.

En la Fig. 5 se muestra el diagrama de bandas de una celda compuesta por ZnO y CuO, en este se presentan los *band-gaps* y la caída de voltaje entre ellos.

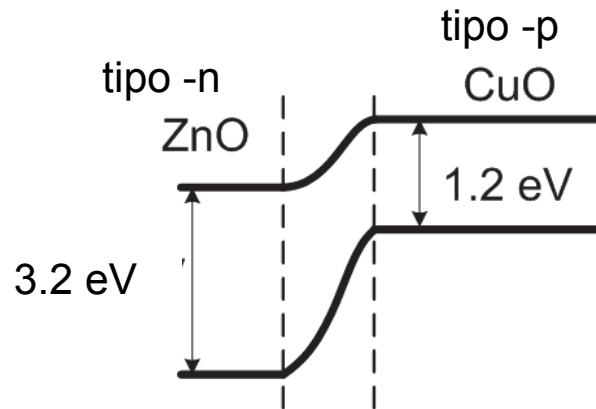


Fig. 5 *Band-gap* de la unión de ZnO y CuO

La mayoría de las celdas que están hechas con ZnO utilizan como sensibilizador un pigmento [22]. Existe muy poca literatura respecto a la utilización de CuO como sensibilizador de películas de ZnO.

T. Dimopoulos *et. al.* (2013) informan una eficiencia (η =Potencia salida/Potencia entrada) de 0.08% de una celda solar construida con una película delgada de CuO (900nm) sobre una película de ZnO (100nm) obtenidas por magnetron sputtering [23].

H. Kidowaki *et. al.* informan (2012) una eficiencia de 10^{-4} %, en una celda solar construida a partir de nanoestructuras de CuO (49 nm) sobre ZnO (82 nm) electrodepositadas sobre un sustrato de ITO con un espesor de la película de CuO de $\sim 1 \mu\text{m}$ y una eficiencia de $\eta = 10^{-7}$ %, cuando el espesor de la película de CuO es de $\sim 2 \mu\text{m}$ [24].

Por otro lado, Yee-Fun Lim *et. al.* (2011) depositaron nanopartículas de CuO (5.1 nm) obtenidas por un método alcohólico-térmico sobre un polímero ([6,6]-fenyl-C61-butirato de metilo(PCBM)); las nanopartículas fueron dispersadas en una mezcla de cloroformo y etanol para después ser depositadas sobre un sustrato de ITO por spin-coated. Las películas obtenidas de un espesor de $\sim 40 \text{ nm}$ y $\sim 70 \text{ nm}$ presentaron eficiencias de 0.04% y de 0.011%, respectivamente [25].

En los últimos casos, se observa que al incrementarse el tamaño de la película de CuO disminuye la eficiencia de la celda construida; los autores atribuyen esta disminución de la eficiencia a una resistencia en serie interna en el material y recombinaciones debido al lento transporte de portadores [24, 25].

Debido a lo anterior en este trabajo de tesis nos enfocamos a la obtención en primer lugar, de nanopartículas de ZnO por un método sencillo, reproducible y de bajo costo que nos permitiera fabricar películas de este y sensibilizarlas con nanopartículas CuO generadas *in situ*. Finalmente las películas obtenidas fueron utilizadas para construir un prototipo de celda solar.

2. Hipótesis

- Una película formada por nanopartículas de ZnO e impurificada con nanopartículas de CuO formarán un diodo en el que el ZnO actuará como el material tipo-n y el CuO como absorbedor y material tipo-p, capaz de crear un voltaje de arrastre que funcione para extraer los portadores de carga.
- La caída de voltaje entre ellos, generará que los electrones y los huecos se separen para prevenir que se forme una recombinación.
- La combinación de ZnO y de CuO permitirá absorber la mayor parte del espectro solar.

3. Objetivos

Objetivo general:

Obtener y caracterizar películas de ZnO sensibilizadas con nanopartículas de CuO generadas *in situ* y a partir de dichas películas construir un prototipo de celda solar.

Objetivos particulares:

- Sintetizar nanopartículas de ZnO empleando mecano-síntesis.
- Obtener películas a partir de las nanopartículas de ZnO previamente sintetizadas.
- Obtener *in situ* nanopartículas de CuO sobre las películas de ZnO
- Construir un prototipo de celda solar a partir de las películas de CuO/ZnO obtenidas.
- Evaluar como dispositivos fotovoltaicos los prototipos obtenidos.

4. Parte Experimental

4.1 Materiales

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas obtenidas durante la realización de esta tesis, se emplearon los siguientes reactivos:

- Acetato de cinc dihidratado, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.99% Aldrich)
- Hidróxido de potasio, KOH (90%, Baker)
- Acetato de cobre, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98% Aldrich)
- Hidróxido de sodio, NaOH (99.99 %, Aldrich)
- Agua tridestilada
- Acetona $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ (99.5% Aldrich)

Reactivos utilizados para construir el prototipo de una celda solar sensibilizada:

- Agua desionizada
- Acetona $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ (99.5% Aldrich)
- FTO (Flourine doped Tin Oxide, con un área de 1.5 cm^2 en promedio)
- Yoduro de Potasio, K I (Reactivo ACS, Baker)
- Yodo, I (Reactivo ACS, Baker)
- Etilenglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (99.8% Aldrich)
- Ácido cloroplatínico, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich)
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Reactivo ACS, Baker)
- Óxido de cinc, ZnO (99%, Baker)

Estos reactivos fueron empleados sin llevar a cabo ninguna purificación previa

4.2 Instrumentos

- Las nanoestructuras fueron obtenidas por mecanosíntesis empleando un molino de mortero, con molino y pistilo de ágata (99.9% SiO₂) “pulverisette 2” de Frinch GmbH, Laboratory Machines, del Laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.



Fig. 6. Mortero eléctrico “pulverisette 2”

- Las nanopartículas de CuO y ZnO fueron calcinadas empleando una mufla Barnstead Thermolyne 1300, del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.



Fig. 7. Mufla Barnsted Thermolyne 1300

- Los espectros Raman fueron obtenidos con un espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR y detectado por una cámara CCD, en el intervalo de 100 a 1800 cm⁻¹, con una resolución de aproximadamente 4 cm⁻¹. El haz de excitación fue un láser Nd:YVO₄ de 532 nm y una potencia incidente de

aproximadamente 3 mW, del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.



Fig. 8. Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR

- Los patrones de difracción de rayos-X de todas las muestras, se obtuvieron en un difractómetro *Siemens* D5000 a una temperatura ambiente con una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), la intensidad de la difracción fue medida entre 2.5° y 70° , con pasos de 0.02° de 2θ y 0.8 s por punto, del laboratorio de estado sólido de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM.



Fig. 9 Difractómetro *Siemens* D5000

- Los espectros de absorción electrónica en la región del UV-Vis fueron obtenidos empleando la técnica de reflectancia difusa en un espectrofotómetro a base de fibras ópticas Ocean Optics modelo USB 2000, trabajando con una fuente de luz DT1000, (Deuterio Tungsteno), del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM. A partir de un accesorio compuesto de 6 fibras ópticas que se conecta a la fuente y directamente se toma el espectro de absorción electrónica.



Fig. 10 Espectrofotómetro Ocean Optics Modelo USB 2000

- Los espectros de emisión se obtuvieron en un equipo Jobin Yvon Horiba Fluoromax-3, utilizando una lámpara de Xenón como fuente de luz. La longitud de onda de excitación fue de 270 nm.



Fig. 11 Espectrofluorómetro Fluoromax-3

- La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se llevó a cabo en un microscopio analítico FasTEM JEOL 2010, operado a 200kV, mediante el depósito de una gota del óxido metálico disperso en N, N'-dimetilformamida (DMF) sobre una rejilla de Cu con 300 divisiones, cubierta con una capa de carbón, del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. La resolución espacial del equipo es de 2.3 punto a punto y 1.9 línea a línea.



Fig. 12. Microscopio analítico FasTEM JEOL 2010

- Para medir la curva de eficiencia de nuestro prototipo de celda solar, se monto la instalación que se muestra en la Fig. 13, el cual consta de las siguientes partes:
 - Un Amperímetro
 - Un Voltímetro
 - Una Resistencia Variable
 - Una Lámpara de arco de Xenón

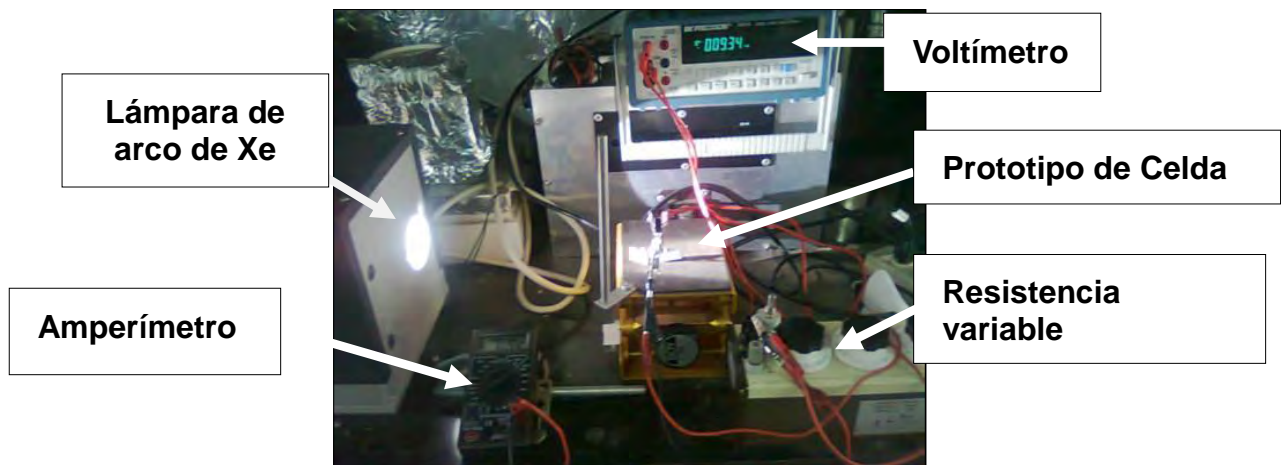
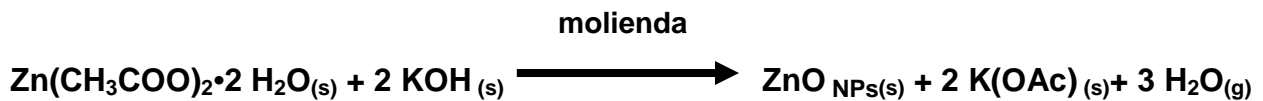


Fig. 13 Montaje de la instalación para medir las curvas I vs. V

4.3 Método de Síntesis

4.3.1 Nanopartículas de ZnO

La obtención de las nanopartículas de ZnO se llevó a cabo partiendo de 2×10^{-3} moles (0.439 g) ó 2×10^{-2} moles (4.395 g.) de la sal de acetato de cinc (II) y de 4×10^{-3} moles (0.224 g) ó de 4×10^{-2} moles (2.241 g) de KOH, de acuerdo a la reacción esperada:



La reacción tuvo lugar en un molino de mortero, moliendo los reactivos durante 15 minutos y una fuerza de 2.5 daN (2.5×10^6 Dinias). Después de este tiempo se observó la formación de un polvo fino de color blanco. El producto obtenido se lavó cuatro veces con agua destilada y tres veces con acetona, centrifugando a 3500 rpm durante 5 min en cada ocasión, para separar el precipitado, posteriormente se dejó secar al aire.

Esta metodología se desarrolló previamente en el grupo de investigación de la Dra. Vázquez y ha sido empleada con éxito en trabajos previos [21, 24].

4.3.2 Fabricación de las películas de ZnO

Para obtener las películas de las nanopartículas de ZnO se empleó como sustrato el *Flourine Tin Oxide* (FTO) utilizando el siguiente procedimiento:

- En primer lugar se limpia el sustrato FTO sumergiéndolo en un baño ultrasónico de acetona durante 15 minutos. Posteriormente se enjuaga con agua desionizada. Este procedimiento se repite sustituyendo a la acetona por alcohol etílico y finalmente por agua desionizada.
- Por otro lado, 0.7 g del polvo formado por las nanopartículas de ZnO se dispersó en 3 mL de etanol, esta dispersión se colocó en un baño ultrasónico durante 30 minutos (Fig.14).



Fig.14 Dispersión de ZnO en etanol

- Se fijo el sustrato con cinta adhesiva delimitando un área de 0.7 cm^2 aproximadamente sobre la parte conductora.

- Una gota de la dispersión obtenida se deposita sobre la parte conductora del FTO esparciéndola y se forma una película usando la técnica “paint-on” [28] cubriendo el área, posteriormente se deja secar al aire. Este procedimiento se repite una vez más y finalmente la película se sinteriza a 400°C durante una hora (Fig. 15)



Fig.15 Película de ZnO formada sobre el FTO

4.3.3 Obtención *in situ* de las nanopartículas de CuO.

Se prepararon 10 mL de soluciones de acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) en agua de las siguientes concentraciones: 5×10^{-3} molar (0.0205g), 1×10^{-3} molar (0.004010g) y 2.5×10^{-4} molar (0.001025g).

Las películas de ZnO previamente obtenidas fueron sumergidas en las diferentes soluciones de acetato de cobre durante 22 horas a temperatura ambiente (Fig. 16).

Después de este tiempo se observó la formación de óxido de cobre sobre las películas de ZnO. La formación de CuO fue mejor cuando la concentración de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ fue de 1×10^{-3} molar; esto se observó en los difractogramas de rayos-X que posteriormente se presentan, por lo que se decidió emplear esta concentración a lo largo de este trabajo de tesis.

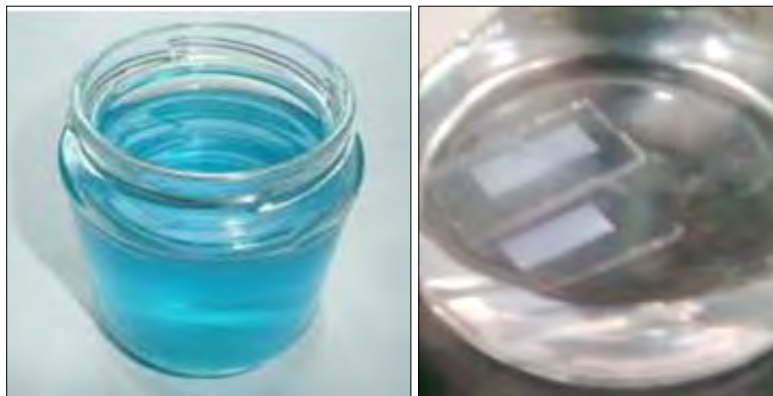


Fig. 16 Solución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (izquierda), inmersión de las películas ZnO (derecha)

En la formación de CuO sobre las películas de ZnO intervienen una serie de equilibrios químicos, que a continuación presentamos de una manera resumida:

En primer lugar el ZnO en presencia de agua forma hidróxido de cinc (Zn(OH)₂):



Por otro lado el ión acetato en presencia de agua contribuye a la formación de iones ⁻OH:



El Cu²⁺ en medio acuoso forma el ión hexaacuo cobre (II):



El ión complejo formado en medio básico forma hidróxido de cobre (II) más agua:



Finalmente el hidróxido de cobre (II) en estas condiciones, se desplaza hacia la formación de óxido cúprico.



El cual tiende a formarse sobre la superficie del ZnO, de acuerdo a nuestros resultados experimentales.

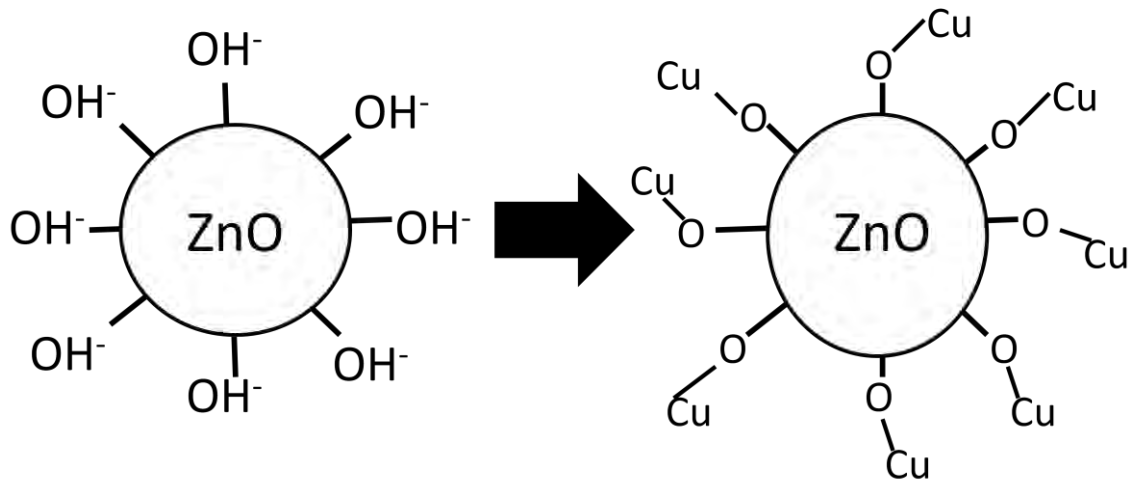


Fig. 17 Formación de CuO en la superficie de ZnO

4.3.4 Construcción de un prototipo de celda solar sensibilizada

Con las películas previamente obtenidas se construyó un prototipo de celda solar sensibilizada, de la siguiente manera:

- Se fabricaron contra electrodos de Pt en el FTO a partir de una disolución de 1×10^{-3} molar en etanol de H_2PtCl_6 sobre el FTO, calentando a 350°C por 1 hora.
- Se ensambló el prototipo de celda solar, para esto se colocó el electrolito triyoduro/yoduro (I_3^-/I^-) entre las capas de ZnO sensibilizadas con nanopartículas de CuO y el contra electrodo, sujetando con “pinzas”, como se muestra en la siguiente fotografía.

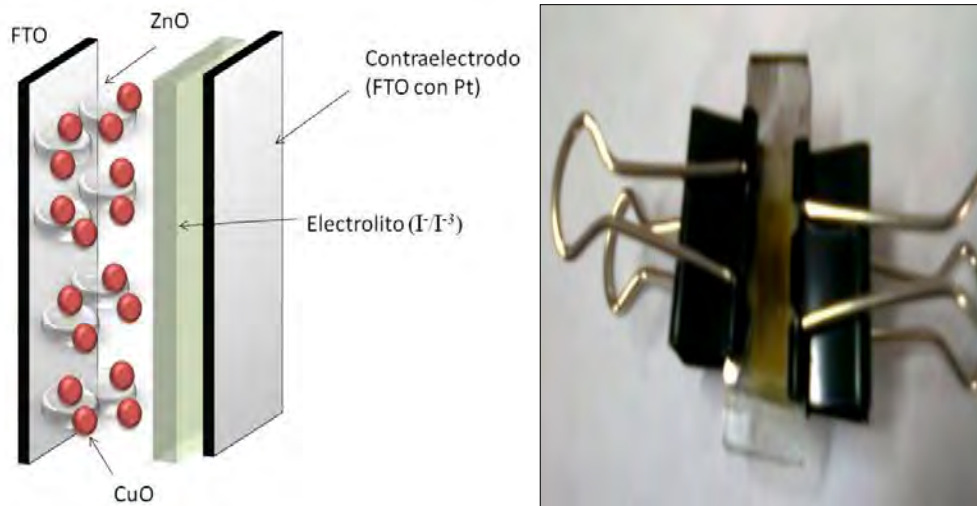


Fig. 18 Esquema que representa el prototipo de celda solar de ZnO sensibilizada con nanoestructuras de CuO (izquierda) y fotografía del prototipo construido (derecha).

- Para obtener mejores eficiencias en las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos, se suele pasivar la superficie con un semiconductor de *band-gap* amplio con el fin de disminuir la corrosión y el paso de electrones del semiconductor al electrolito [18]; los semiconductores más empleados son sulfuro de cadmio, CdS (2.53 eV), y sulfuro de cinc ZnS (3.5-3.9 eV). En este trabajo de tesis se pasivaron las películas de CuO sobre ZnO después de sinterizarlas a 400°C durante 1 hr, sumergiéndolas en una solución $1 \times 10^{-3}\text{M}$ de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ en agua desionizada durante 30 min. Posteriormente la película se dejó secar al aire y finalmente se introdujo en una solución $1 \times 10^{-3}\text{M}$ de NaS en agua, durante 30 min, las películas tratadas se calentaron a 350°C por una hora.

5. Resultados y discusión

En este capítulo, se discuten los resultados obtenidos por las diferentes técnicas espectroscópicas y por microscopia de transmisión electrónica de alta resolución empleadas en la caracterización de las nanoestructuras sintetizadas y de las películas obtenidas. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos en la fabricación de un prototipo de celda solar sensibilizada con nanopartículas de CuO.

5.1 Nanopartículas de ZnO

5.1.1 Caracterización por difracción de rayos-X en polvo.

Las nanopartículas de ZnO fueron obtenidas a partir de 2×10^{-3} y 2×10^{-2} moles de la sal de acetato de cinc, siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental de esta tesis (4.3.1).

En la Figura 19, se presentan los difractogramas correspondientes a los productos obtenidos de las dos reacciones. La muestra obtenida a partir de 2×10^{-3} moles de la sal de acetato de cinc, presenta todos los picos de difracción característicos del óxido de Zinc en fase wurtzita (JCPDS No. 36-1451) [figura 19 (A)], con una simetría descrita por el grupo puntual P63mc y con parámetros de red $a = b = 3.0249 \text{ \AA}$ y $c = 5.206 \text{ \AA}$.

Cuando la reacción se llevó a cabo empleando 2×10^{-2} moles de la sal de cinc, se obtuvo una mezcla de Zn(OH)_2 y ZnO (JCPDS No. 38-0356 y 36-1451, respectivamente), como se muestra en la figura 19 (B). Este resultado se debe probablemente, a que al aumentar la cantidad de los reactivos de partida, el tiempo de molienda fue insuficiente para llevar a cabo la reacción en su totalidad. Se propone que también se da la siguiente reacción:



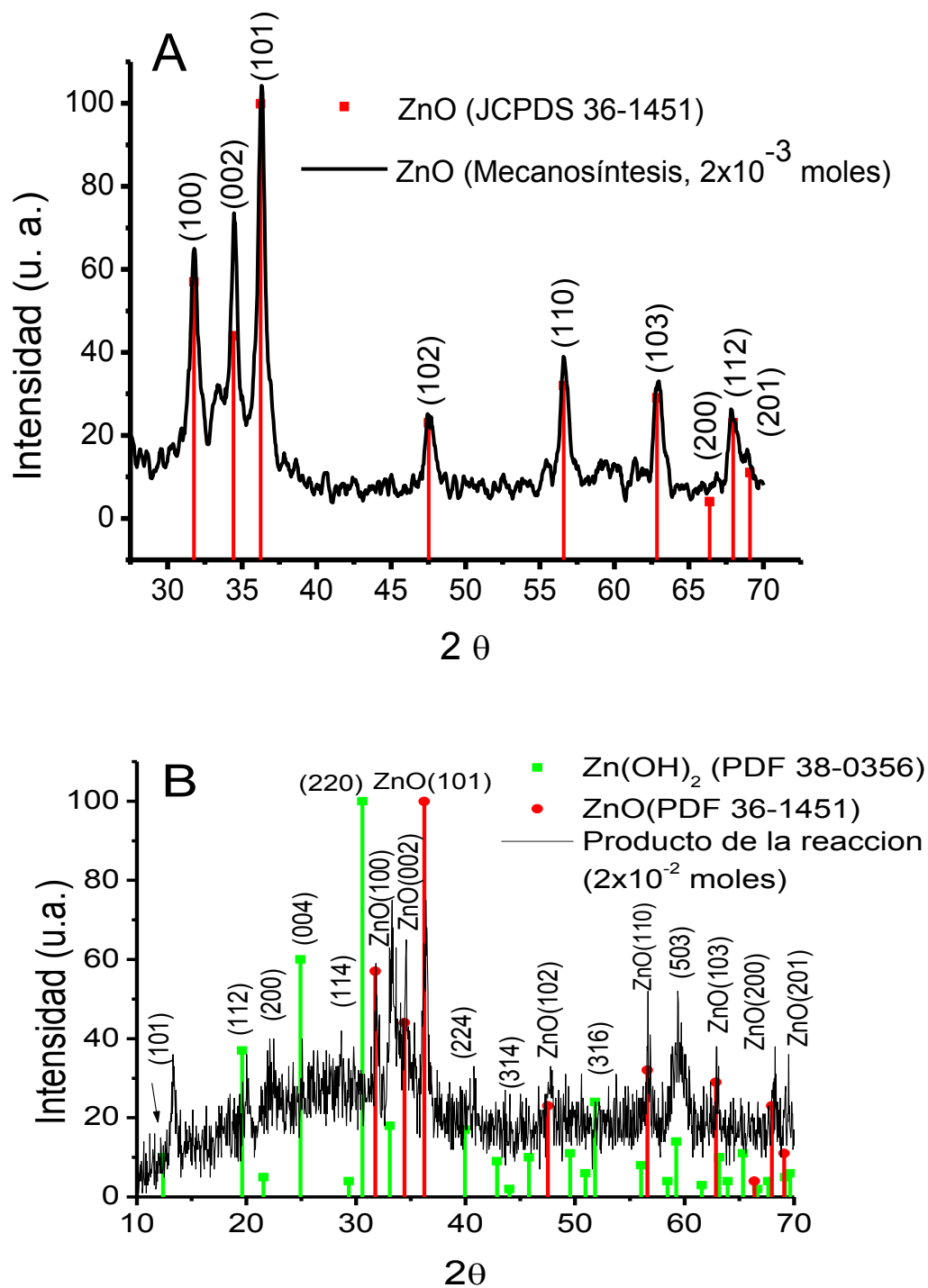


Fig. 19 Patrón de difracción de Rayos-X de las nanopartículas obtenidas por mecano-síntesis a partir de 2×10^{-3} moles (A) y de 2×10^{-2} moles (B) de la sal de acetato de cinc.

Estos sistemas fueron calentados a 400°C durante 1 h, con la finalidad de estudiar su comportamiento a la temperatura de sinterización de las películas.

En la Fig. 20 se muestran los difractogramas correspondientes. Se observa en ambos casos, que la fase de wurtzita (JCPDS No. 36-1451) prevalece, además se presenta una disminución en el ancho medio de los picos de difracción, lo que sugiere un aumento en el

tamaño promedio de las cristalitas.

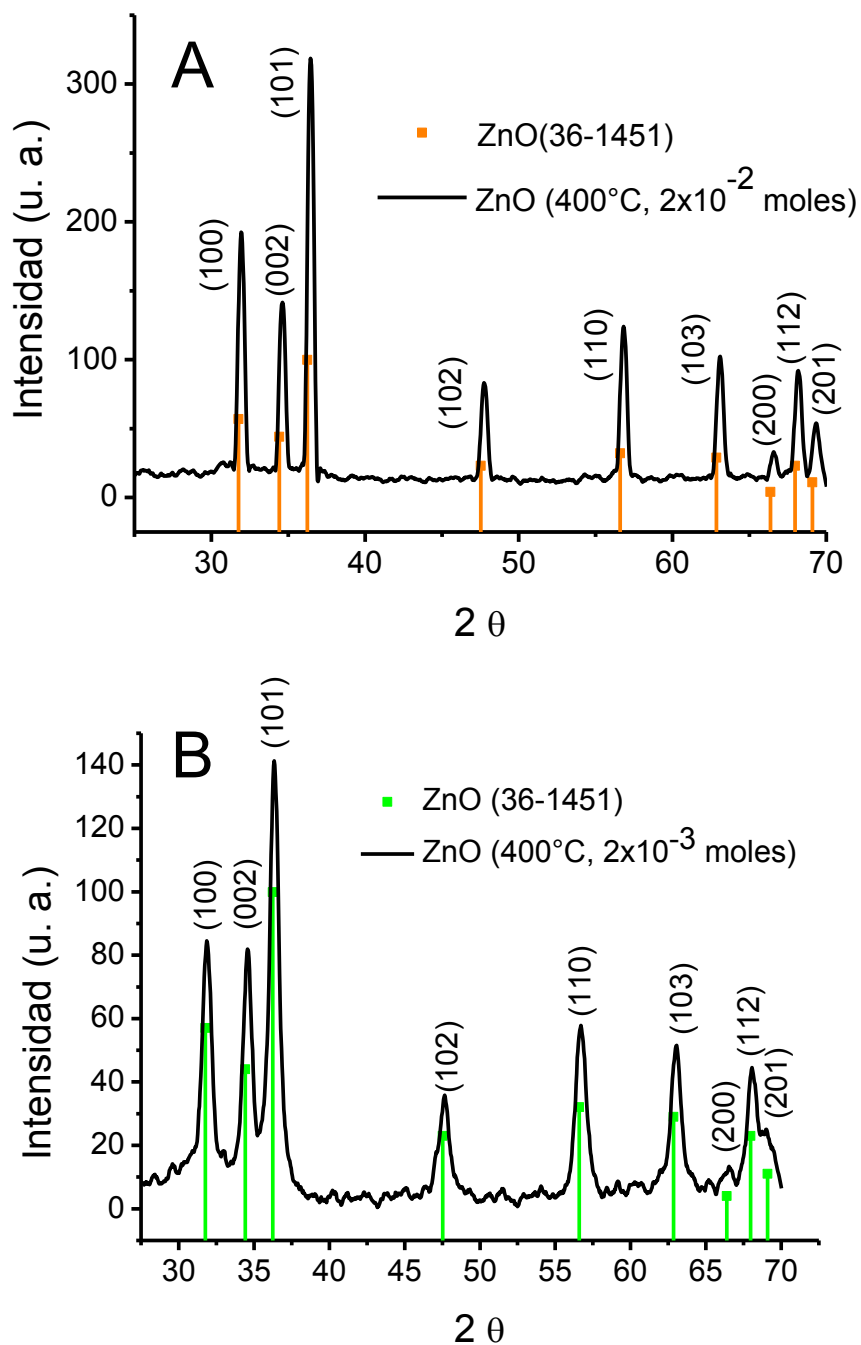


Fig. 20 Patrones de DRX de las nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de 2×10^{-2} moles (A) y 2×10^{-3} moles (B) de la sal de acetato de cinc, después de calentarlas a 400°C por una hora.

A partir de los difractogramas obtenidos, se calculó el tamaño promedio de cristalita utilizando la aproximación de Scherrer – Warren [26] usando los picos de difracción asignados a los planos (101), (102) y (110). En la Tabla 1 se presentan los tamaños promedio calculados.

Ecuación de Scherrer-Warren:

$$d = \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1) \quad (2)$$

$$B = \beta \rightarrow rad \quad (3)$$

$$\theta = \left(\frac{\beta + 2\theta_1}{2} \right) \quad (4)$$

Donde

θ = Ángulo de difracción

β = Ancho total del pico

B = Ancho de pico en radianes $1^\circ = 1.7453 \times 10^{-2}$

d = Diámetro de partícula

κ = Constante del equipo = 0.9

λ = Longitud de onda de rayos X = 1.5406

Tabla 1. Tamaños promedio calculados para las nanopartículas de ZnO obtenidas por mecano-síntesis.

Cantidad de partida de la sal de Zn(OAc) ₂ en moles	Tamaño (nm)
2×10^{-3}	12
2×10^{-3} (400°C/1h)	18
2×10^{-2}	*
2×10^{-2} (400°C/1h)	21

*En este caso el diámetro promedio no fue determinado debido a que se presentó una mezcla de ZnO y de Zn(OH)₂.

5.1.2 Espectroscopía Raman.

Los espectros obtenidos a partir de esta técnica se pueden utilizar de diferentes formas, uno de los más simples es su empleo como una huella digital para la identificación de especies y fases cristalinas. Sin embargo, también es posible extraer más información como es el espectro vibracional de una molécula entera ó de un cristal bajo estudio. En cristales las vibraciones son normalmente referidas como fonones los cuales son

quants de energía generados por la vibración colectiva de los átomos en la red cristalina y estos tiene gran impacto sobre propiedades como el transporte de calor, electricidad y sonido.

Cuando el tamaño de partícula decrece, algunos de los fonones ó modos vibracionales pueden estar restringidos debido a su confinamiento en un volumen menor. Esto puede expresarse por sí mismo en diferentes formas: vibraciones que se desplazan a diferentes energías, cambios en la simetría de los picos de vibración y picos que pueden extinguirse, o bien, incrementarse. De esta manera es posible obtener mucha información del sistema bajo estudio por el análisis del espectro Raman.

Cuando se habla de fonones normalmente se refiere a una representación irreducible, describiendo las formas básicas en que vibran los átomos en la red, en relación de unos con otros. Las vibraciones ópticas observadas, Γ_{opt} en un cristal puede entonces ser descritas en los términos de esta representación irreducible, la cual en el caso del ZnO de estructura tipo wurtzita está dada por la expresión:

$$\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \quad (5)$$

De este grupo de modos vibracionales los A_1 y E_1 son modos polares donde los átomos se mueven en forma paralela y perpendicular al eje C, respectivamente, y donde ambos se desplazan dentro de un modo óptico transversal (TO) y longitudinal (LO). El modo B_1 no es activo en Raman, pero los dos modos polares $E_2^{(1)}$ y $E_2^{(2)}$ están asociados a la vibración del zinc y del oxígeno, respectivamente [27].

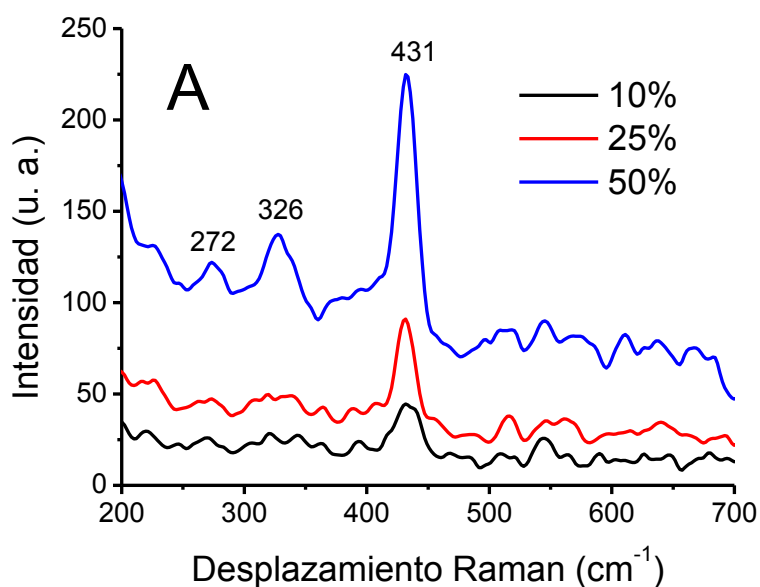
En la literatura existen varios trabajos relacionados con la espectroscopía Raman del ZnO tanto en forma de microestructuras como de películas y puntos cuánticos. En la siguiente tabla se presenta la posición de dichas señales.

Tabla 2 Señales Raman para el ZnO en microestructuras y nanoestructuras. Valores tomados de [27].

Fonón Óptico	Muestra en microestructuras		QD 20nm	QD 4nm
	ω_0 (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)	ω_0 (cm ⁻¹)
$E_2^{(1)}$	102			
A_1 -TO	380	379		
E_1 -TO	409	410		
$E_2^{(2)}$	438	439	436	464
A_1 -LO	-			
E_1 -LO	587		582	584

El desplazamiento de los picos Raman puede deberse al menos a dos mecanismos diferentes; confinamiento espacial y la localización de fonones por defectos.

En este trabajo se obtuvo el espectro Raman de una muestra comercial de ZnO (Baker). Los espectros Raman (Fig. 21 (A)) se obtuvieron con 10, 25, y 50% de la potencia del láser. En éstos se aprecia la señal característica del ZnO en 431 cm^{-1} correspondiente al modo polar $E_2^{(2)}$, mientras que la señal de 326 cm^{-1} corresponde a fonones ópticos en la zona de frontera de la red hexagonal [28]. Las nanopartículas obtenidas durante la realización de esta tesis presentaron el fenómeno de fluorescencia; debido a que en estas dimensiones y en las condiciones experimentales (25 y 100% de la potencia del láser) en que se obtuvieron los espectros, se presenta una absorción y la consecuente emisión (Fluorescencia) de las muestras, y una pobre dispersión (Fig. 21(B)). Este comportamiento ha sido observado por otros autores [26,27].



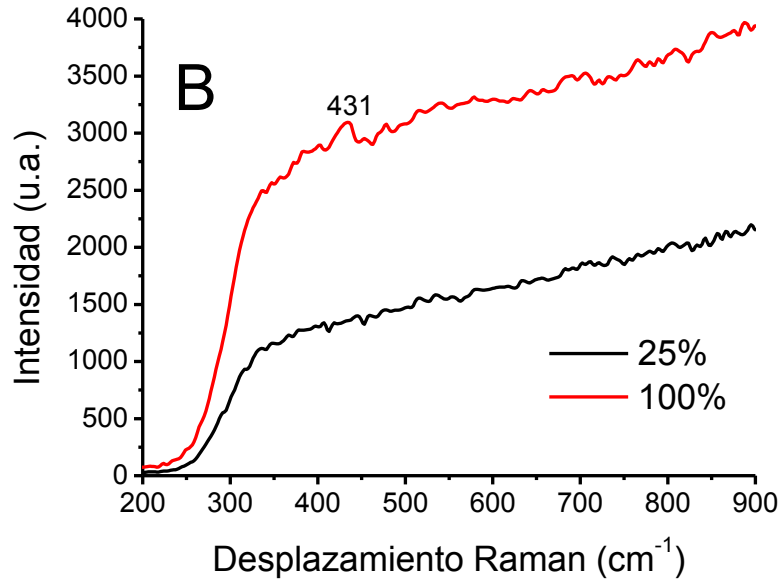


Fig. 21 Espectros Raman de una muestra comercial de ZnO (Baker) (A) y (B) de las Nps de ZnO (12 nm).

5.1.3 Espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis.

Los espectros de absorción electrónica en la región UV-Vis que se presentan a continuación, se obtuvieron en estado sólido empleando la técnica de reflectancia difusa. En la Fig. 22 se observa el espectro de las nanopartículas de ZnO (12 nm) obtenidas a partir de 1×10^{-3} moles de la sal de acetato de cinc, esta muestra fue elegida debido a que su patrón de difracción de rayos-X muestra como fase única la wurtzita. En esta figura también se presenta el espectro de la misma muestra después de calentarla a 400°C por una hora. Se puede observar que el máximo de las bandas de absorción se desplaza de 344 nm (3.5 eV) para las nanopartículas de 12 nm hasta, 362 nm (3.4 eV) para las nanopartículas de 18 nm, obtenidas después del tratamiento térmico. Estos máximos se relacionan directamente con el primer estado excitónico del ZnO [29]. A partir de los espectros de absorción se realizó una estimación del *band gap* para cada muestra [30], los valores obtenidos se presentan en la tabla 3. La relación utilizada para la aproximación del *band-gap* es:

$$\alpha \hbar \nu = C_1 (\hbar \nu - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, $\hbar \nu$ es la energía del fotón, C_1 es una constante y E_g es el valor del *band-gap*. Esta ecuación es aplicable a materiales

semiconductores con un *band-gap* directo.

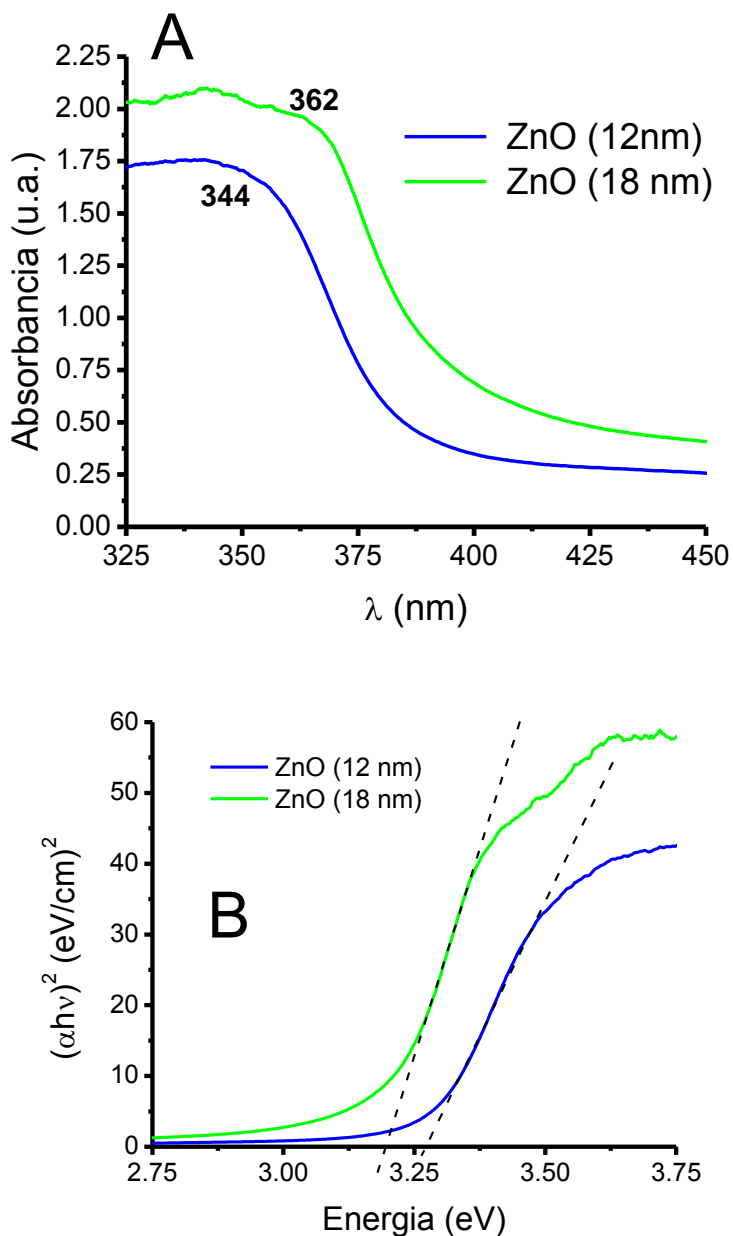


Fig. 22. Espectros de absorción electrónica de las Nps de ZnO (A) y sus aproximaciones de *band-gap* (B).

Tabla 3. Valores del *band gap* calculado.

Nps de ZnO	<i>Band gap</i> (eV)
12 nm	3.2
18 nm	3.1

Los valores de los *band-gaps* calculados son muy parecidos entre sí además de ser muy cercanos al del ZnO microestructural (3.2 eV), lo que sugiere que las nanopartículas

obtenidas presentan estados intermedios debido a la presencia de impurezas, favorecidas probablemente por el método de síntesis empleado.

5.1.4 Espectroscopia de Emisión.

En la Fig. 23 se muestra el espectro de fluorescencia (en polvo) de las nanopartículas de ZnO (12 nm) se empleó una longitud de onda de excitación de 270 nm y un ángulo de 45°. El espectro de emisión característico de las nanopartículas de ZnO se compone de dos bandas; la primera localizada en 320 nm (3.8 eV), se atribuye al primer estado excitónico del material, y la segunda centrada alrededor de 440 nm (2.8 eV) se atribuye a defectos de superficie, generados por vacancias de O^{2-} y Zn^{2+} , los cuales pueden formar fácilmente centros de recombinación.

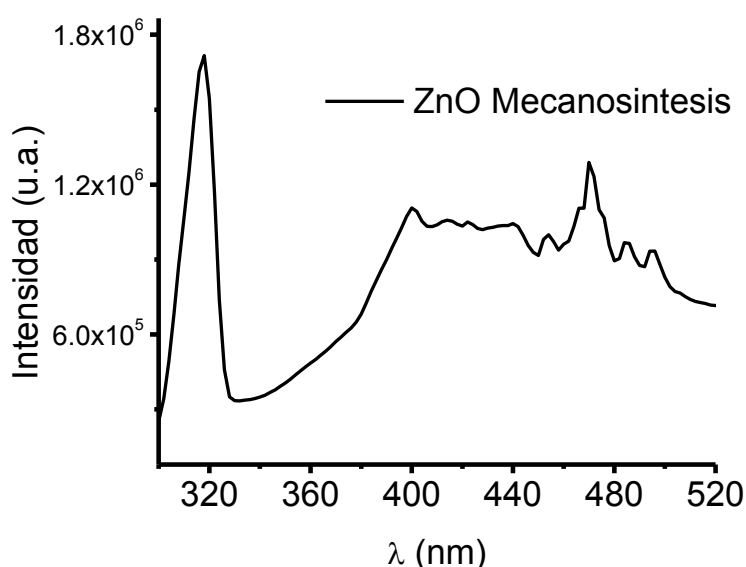


Fig. 23 Espectro de fluorescencia de las Nps ZnO.

En este caso se decidió utilizar como longitud de excitación 270 nm, ya que para valores mayores no se observa la emisión a 320 nm.

5.1.5 Microscopia de transmisión electrónica (TEM).

En la Fig. 24 se muestra una imagen de HR-TEM y su correspondiente FFT, obtenida a partir de una muestra de las Nps de ZnO (12 nm) donde se puede apreciar la frontera de una nanoestructura de gran dimensión, en esta imagen se observa una separación interplanar de 2.5 Å.

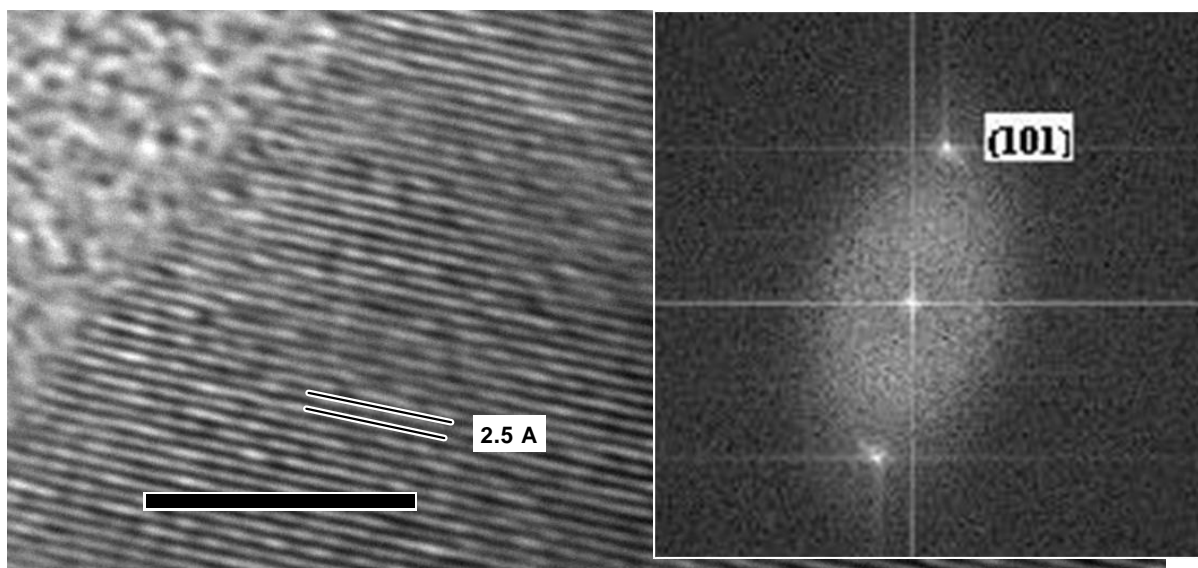


Fig. 24 Imagen de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución y su correspondiente FFT de una muestra de las Nps de ZnO de 12 nm.

En la Fig. 25 se muestra una imagen de TEM en la cual se observa un cúmulo de nanopartículas y a la derecha un cúmulo de nanoestructuras donde se observan tamaños menores a 20 nm, corroborando los tamaños obtenidos por DRX.

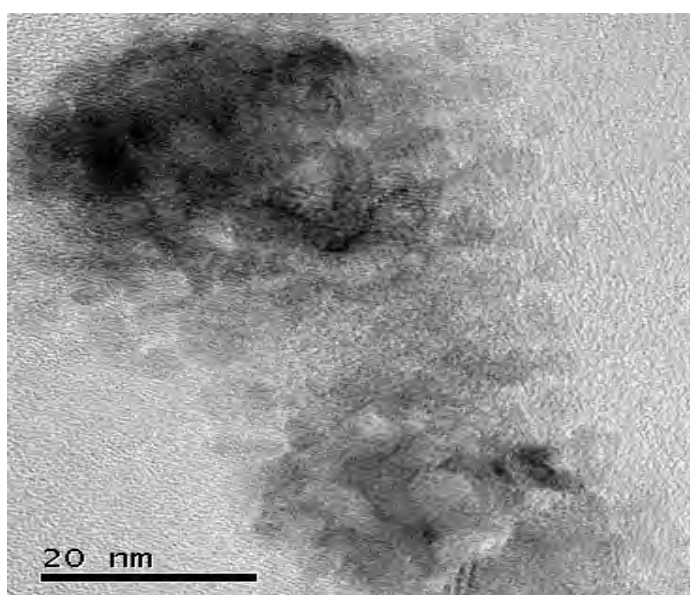


Fig. 25 Imagen de TEM de las nanoestructuras de ZnO de 12 nm obtenidas por mecano-síntesis..

5.2 Nanopartículas de CuO.

5.2.1 Caracterización por difracción de rayos-X.

Como se mencionó previamente uno de los principales objetivos de este trabajo es formar nanopartículas de CuO *in situ* sobre las películas de ZnO.

En la Fig. 26 se presentan los patrones de DRX correspondientes a:

- (A) La película de ZnO obtenida a partir de las nanopartículas sintetizadas por mecano-síntesis, en donde se observan las señales características del ZnO en fase wurtzita (PDF 36-1451).
- (B) Después de sumergir ésta durante 22 h en una solución 1×10^{-3} M de Cu(OAc) en agua se forma CuO en la superficie de la película de ZnO. En este difractograma se observan solamente los picos característicos del óxido cúprico en fase tenorita (PDF 45-0937).
- (C) La película formada se calienta a 400°C durante 1 hr. En este caso se observa un incremento en la intensidad de los picos de difracción del CuO.

Los diámetros promedio calculados empleando la ecuación de Sherrer-Warren a partir de los patrones de difracción (A, B, C) se presentan en la tabla 4.

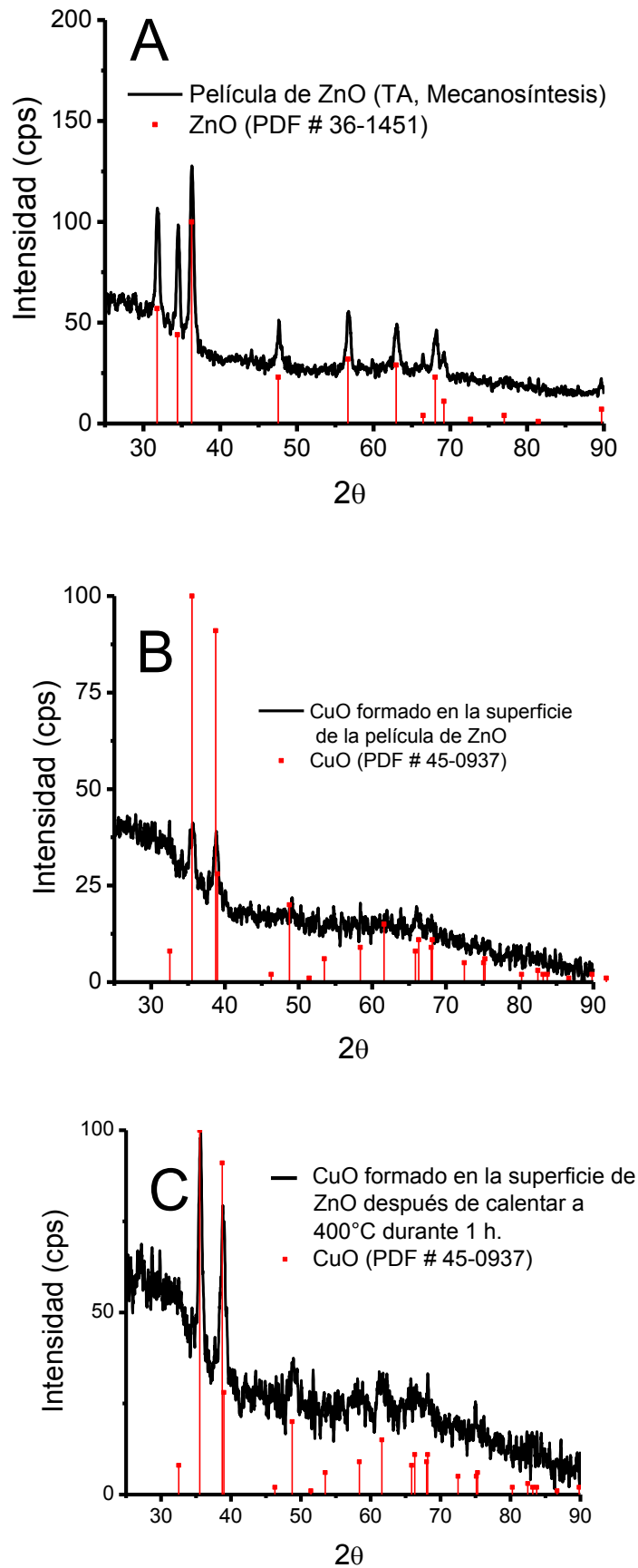


Fig. 26. Difractogramas de la película de ZnO (A), después de la inmersión de 22 h. en una disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (B) y posterior al calentamiento de 400°C por una hora (C).

Por otro lado, se decidió llevar a cabo el mismo experimento empleando un polvo de ZnO comercial (Baker), con la finalidad de estudiar la influencia del tamaño de partícula en la formación del CuO. En la figura 27 se muestran los difractogramas correspondientes a:

- (A) La película formada a partir de ZnO (Baker) a temperatura ambiente, en éste se observan las señales características del ZnO en fase wurtzita.
- (B) El CuO (PDF 45-0937) formado después de la inmersión de 22 h en una solución $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.
- (C) El CuO después de calentar a 400°C durante 1h, en donde también se aprecia un incremento en la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la fase tenorita.

Los diámetros promedio calculados para cada caso a parecen en la tabla 4.

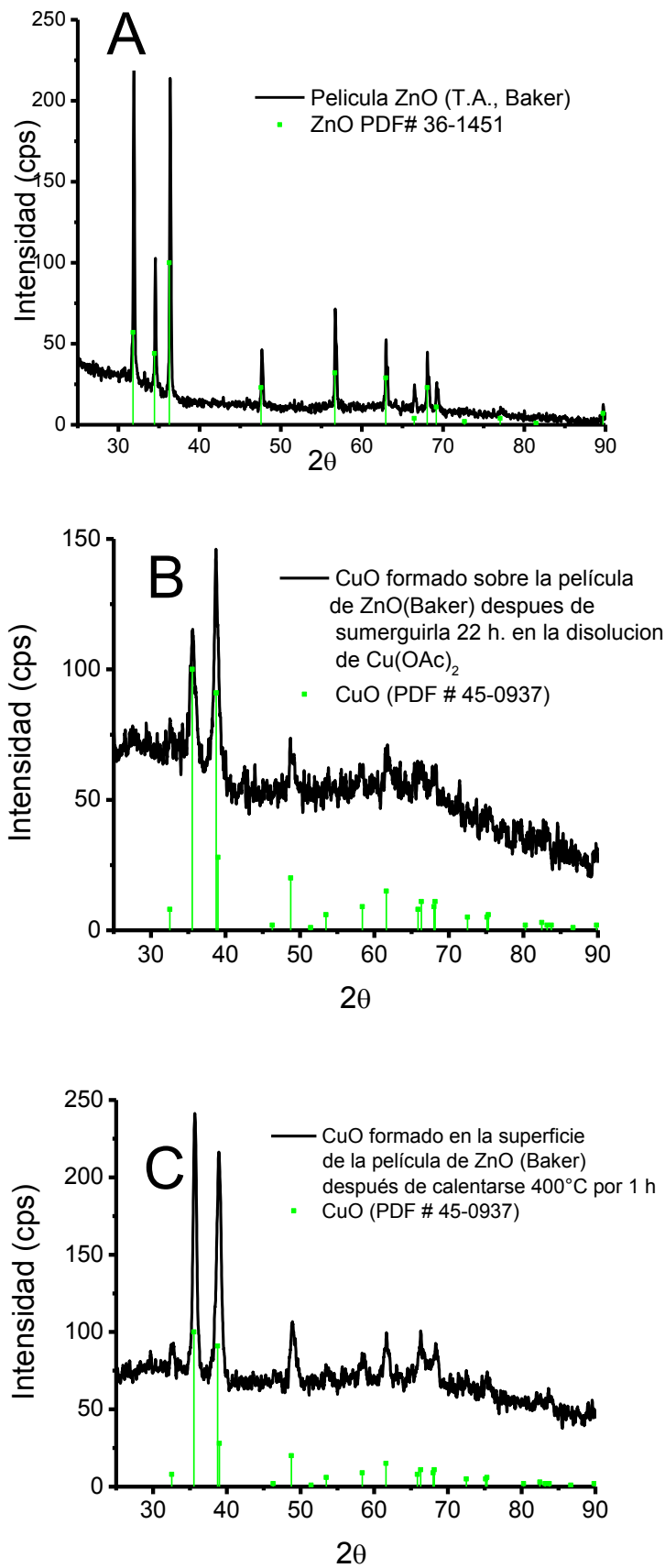


Fig. 27 Difractogramas de la película de ZnO comercial (Baker) (A), después de la inmersión de 22 h. en la disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (B) y posterior al calentamiento de 400°C por una hora (C).

Tabla 4 Diámetro promedio de partícula para las películas de ZnO y de CuO

Película	Tamaño promedio [nm]
ZnO obtenido por mecano-síntesis	27.8
CuO depositado sobre una película de ZnO obtenido por mecano-síntesis, después de una inmersión de 22 h, a temperatura ambiente.	17.3
CuO depositado sobre una película de ZnO obtenido por mecano-síntesis, después de la inmersión (22 h.) y calentada a 400°C por 1 hora	25.2
ZnO comercial (Baker)	68
CuO depositado sobre una película de ZnO comercial (Baker) después de una inmersión de 22 h, a temperatura ambiente.	22.1
CuO depositado sobre una película de ZnO comercial (Baker) después de una inmersión de 22 h. y calentada a 400°C por 1 hora	33

5.2.2 Espectroscopia Raman.

El CuO con estructura monoclinica pertenece al grupo espacial C_{2h}^6 , en el cual la celda primitiva contiene 2 unidades moleculares, de tal forma que existen 12 modos vibracionales, incluyendo 3 modos acústicos ($A_u + 2B_u$), 6 modos activos en infrarrojo ($3A_u + 3B_u$) y tres modos activos en Raman ($A_g + 2B_g$):

$$\Gamma = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$$

De acuerdo a lo informado en la literatura, la señal $\approx 294 \text{ cm}^{-1}$ puede asignarse al modo A_g mientras que las señales en 341 y 629 cm^{-1} se asignan a los modos con simetría B_g , el ensanchamiento de las señales y el desplazamiento de éstas hacia menor energía se pueden atribuir principalmente a un efecto de confinamiento cuántico [31].

En la Fig. 28 se presentan los espectros Raman de una muestra de CuO comercial (Aldrich) y de ZnO comercial (Baker) con fines comparativos, así como de la película de CuO formada sobre las películas de ZnO después de un tratamiento térmico, en éstas se

observan las señales Raman debidas a las vibraciones A_g y B_g del CuO. Estas señales aparecen ensanchadas debido probablemente a un efecto de confinamiento.

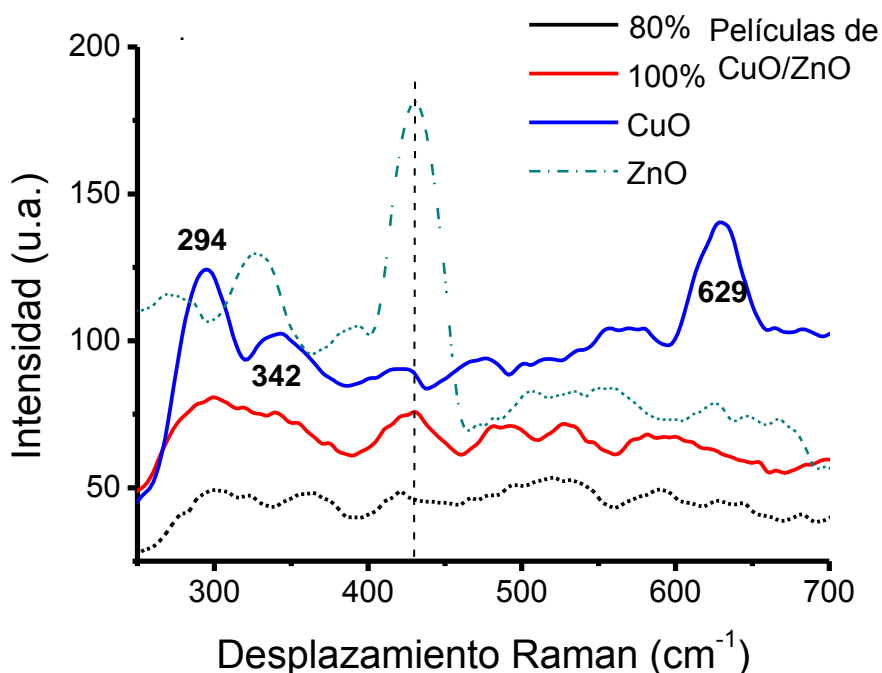


Fig. 28 Espectros Raman de la película correspondiente al difractograma de DRX de la Fig. 27 (A) después de sumergir en una disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ con una concentración de 5×10^{-3} molar por 22h.

5.2.3 Espectroscopia de absorción electrónica UV-Vis.

Se obtuvieron los espectros de absorción electrónica UV-Vis de las películas correspondientes a los patrones de DRX de la Fig. 26 (A), (B) y Fig. 27 (B) empleando la técnica de reflectancia difusa. En la Fig. 29 se puede observar que el espectro de absorción se debe solamente a la contribución del óxido cúprico. Se llevó a cabo una estimación de los *band-gaps* para estos sistemas a partir del espectro de absorción encontrando valores que van de 1.6 eV a 1.7 eV. Estos valores aparecen a mayor energía con respecto al *band-gap* del CuO microcristalino que es de 1.2 eV.

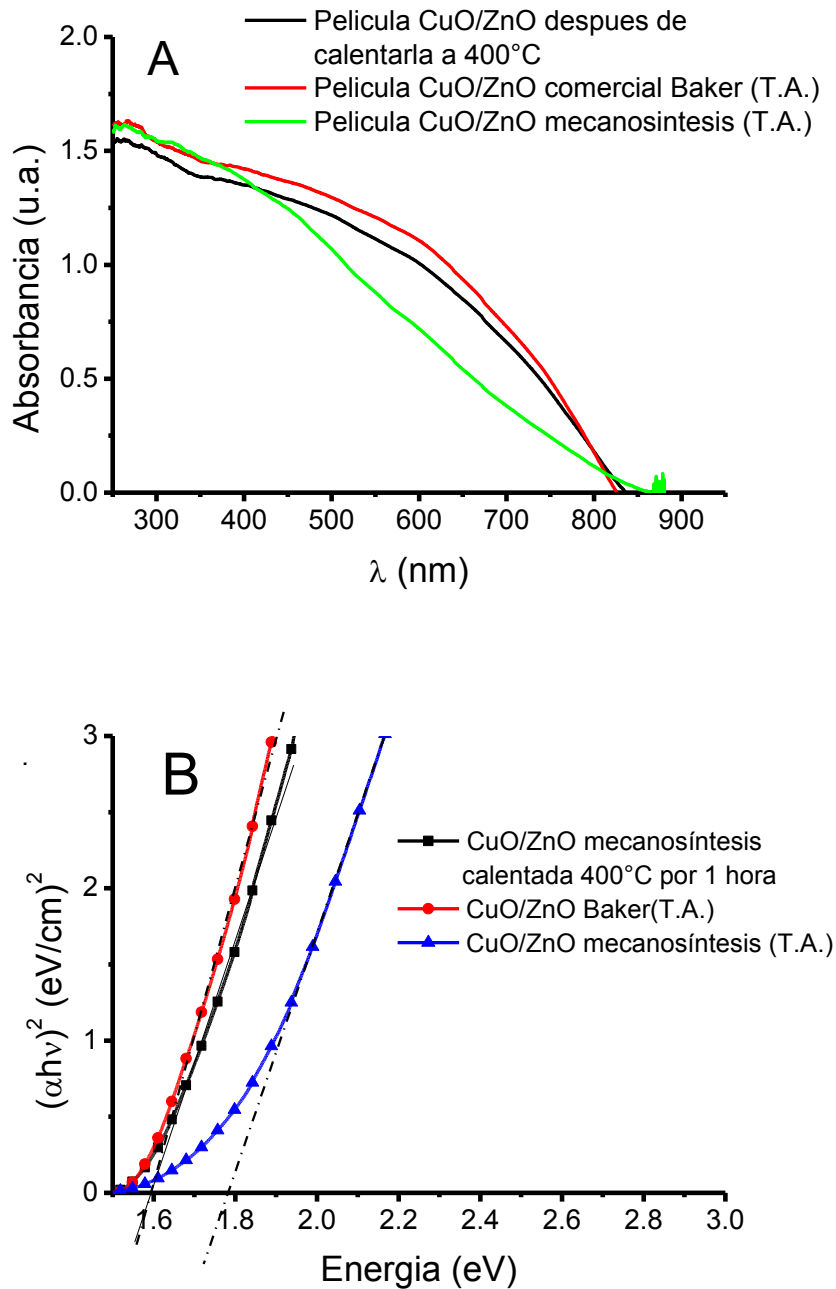


Fig. 29 Espectros de absorción de las nanoestructuras de CuO sobre ZnO (A) y aproximación de *band-gap* (B).

Tabla 5. Cálculo de *band-gap* para las películas obtenidas

Película	Band gap
CuO/ZnO mecano-sintesis y calentada 400°C	1.6
CuO/ZnO comercial (Baker)	1.6
CuO/ZnO mecano-sintesis	1.7

6.3 Prototipo de Celda Solar Sensibilizada.

6.3.1 Fabricación de un prototipo de celda solar sensibilizada con CuO.

Con las películas de: ZnO, de CuO (ver apéndice 2) y de CuO sobre ZnO fabricadas previamente se construyó un prototipo de celda solar como se describe en la parte experimental (4.3.4) de esta tesis.

Para obtener la curva de I vs. V se colocó la celda a una distancia aproximadamente de 15 cm para tener una potencia incidente de 100 mW/cm^2 ; se midieron los valores de la corriente con un amperímetro y el potencial con un voltímetro mientras se variaba la resistencia. A continuación se muestra un diagrama del dispositivo empleado.

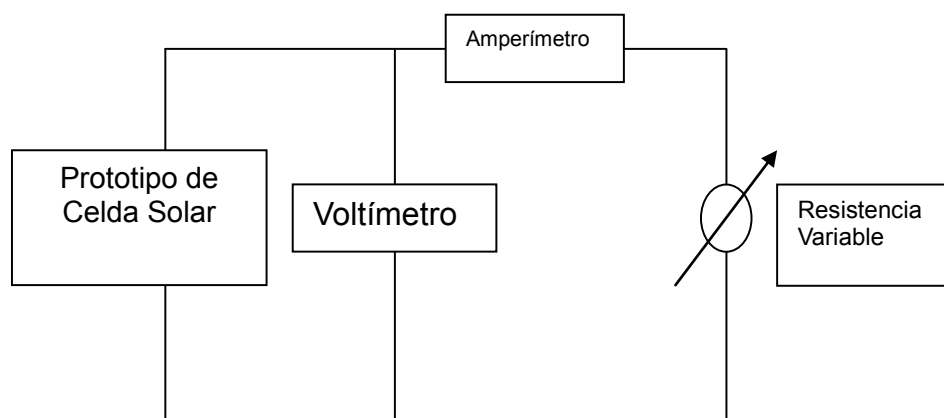


Fig. 30 Diagrama de la instalación para medir la curva de eficiencia.

En primer lugar se midieron las curvas de I vs. V para las películas fabricadas a partir de las nanopartículas de ZnO y de CuO obtenidas por mecano-síntesis (Fig. 31).

Estas películas fueron utilizadas como referencia para poder comparar las eficiencias de las películas obtenidas después de la inmersión de 22 h. en la disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ y posterior tratamiento térmico así como las obtenidas después de dicha inmersión y posterior pasivación.

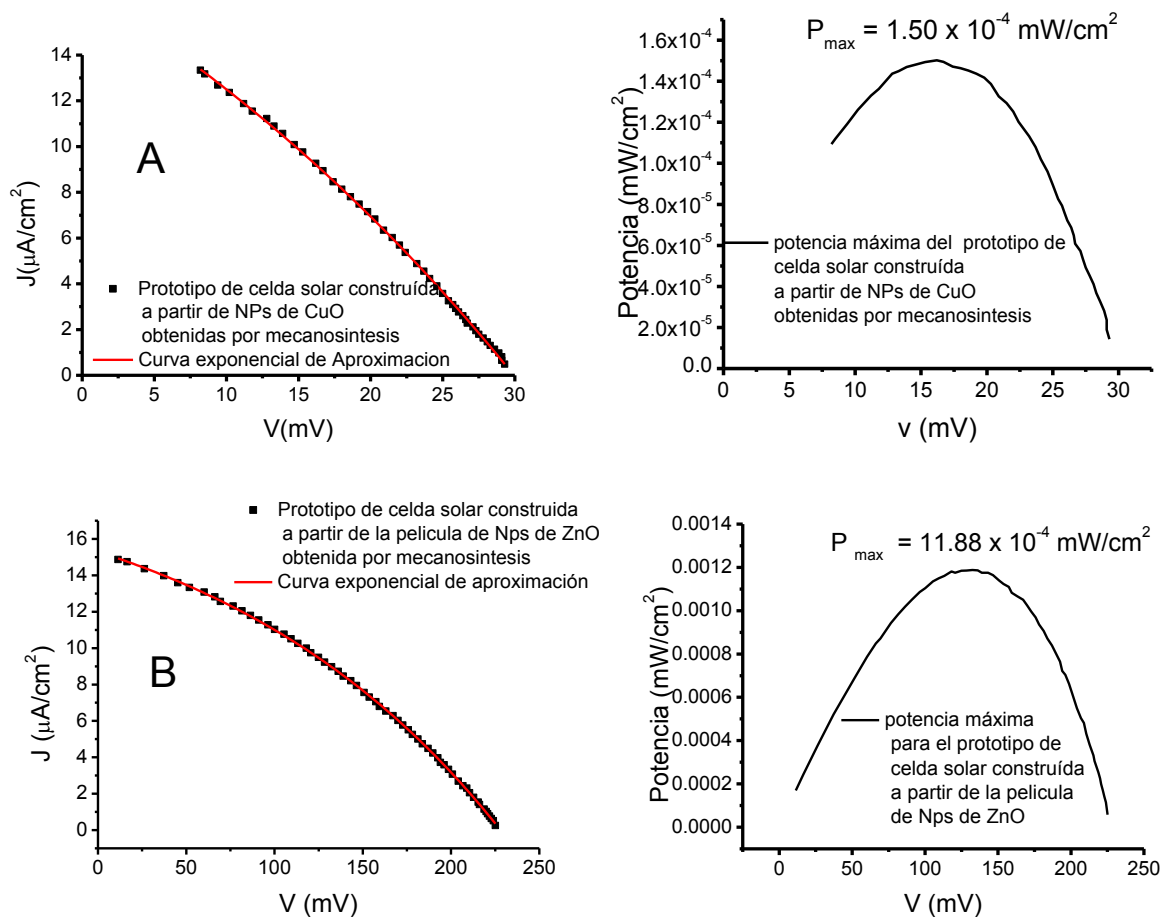


Fig. 31 Curva de I vs. V y sus respectivas curvas de potencia de los prototipos de celda solar construidos con las películas de las nanoestructuras de CuO (A) y ZnO (B) obtenidas por mecano-síntesis.

En estas gráficas se observa una mayor potencia (que está directamente relacionada con la eficiencia) para el prototipo de celda solar construido con la película de las nanopartículas de ZnO, respecto a la construida con la película de las nanopartículas de CuO, además se observa que para el caso de esta última el voltaje no llega a cero, esto es posible debido a la alta resistencia al pasó de electrones que presenta el CuO.

En la Fig. 32 se muestran las curvas I vs. V obtenidas para las películas de:

(A) CuO sobre ZnO obtenido por mecano-síntesis. Esta película se calentó a 400°C por una hora

(B) CuO sobre ZnO comercial (Baker) después de calentarla a 400°C por una hora.

Con estas mediciones se obtuvo la curva de corriente contra voltaje y se determinaron los valores que caracterizan a una celda solar: factor de llenado (FF), corriente de corto

circuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), potencia máxima (P_{max}) y eficiencia de conversión (η), ver apéndice 1.

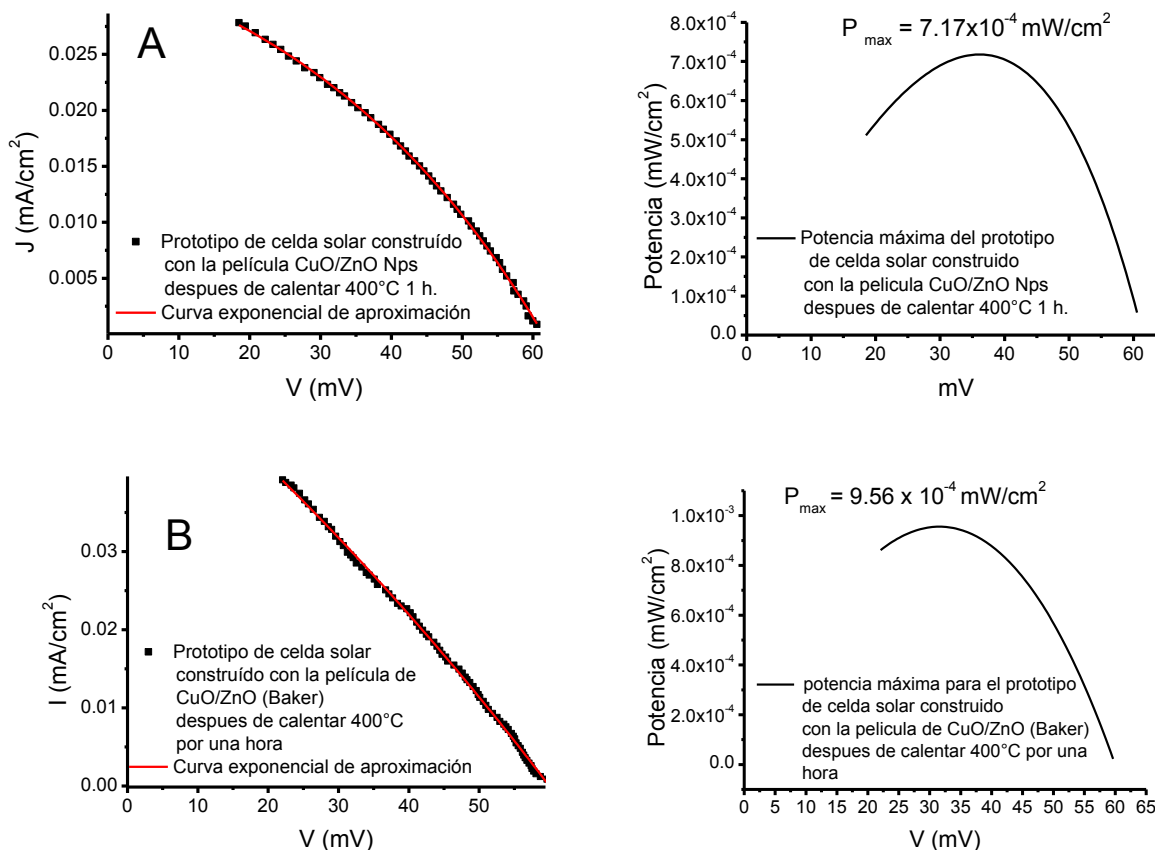


Fig. 32 Curvas I vs. V con sus respectivas curvas de potencia obtenidas a partir de los prototipos de celdas solares, construidos con las películas de CuO/ZnO Nps (A) y CuO/ZnO Baker (B).

Al hacer una comparación entre las gráficas de la fig. 32 se observa que se obtiene una potencia similar. Dicha potencia es mayor que la del prototipo construido con la película de CuO y es menor a la del prototipo construido con la película de ZnO. Además se observa que los valores del voltaje no llegan a cero.

Para tratar de incrementar la eficiencia de las películas empleadas, se decidió llevar a cabo la pasivación de la superficie de las mismas, con ZnS siguiendo el procedimiento descrito en parte experimental (4.3.4), para inducir al sistema a obtener una mayor captura de electrones y así obtener un mejor rendimiento [18].

En la Fig. 33 se presentan las curvas obtenidas correspondientes a las películas de: (A) CuO sobre ZnO pasivado con ZnS y (B) CuO sobre ZnO comercial (Baker) pasivado con ZnS.

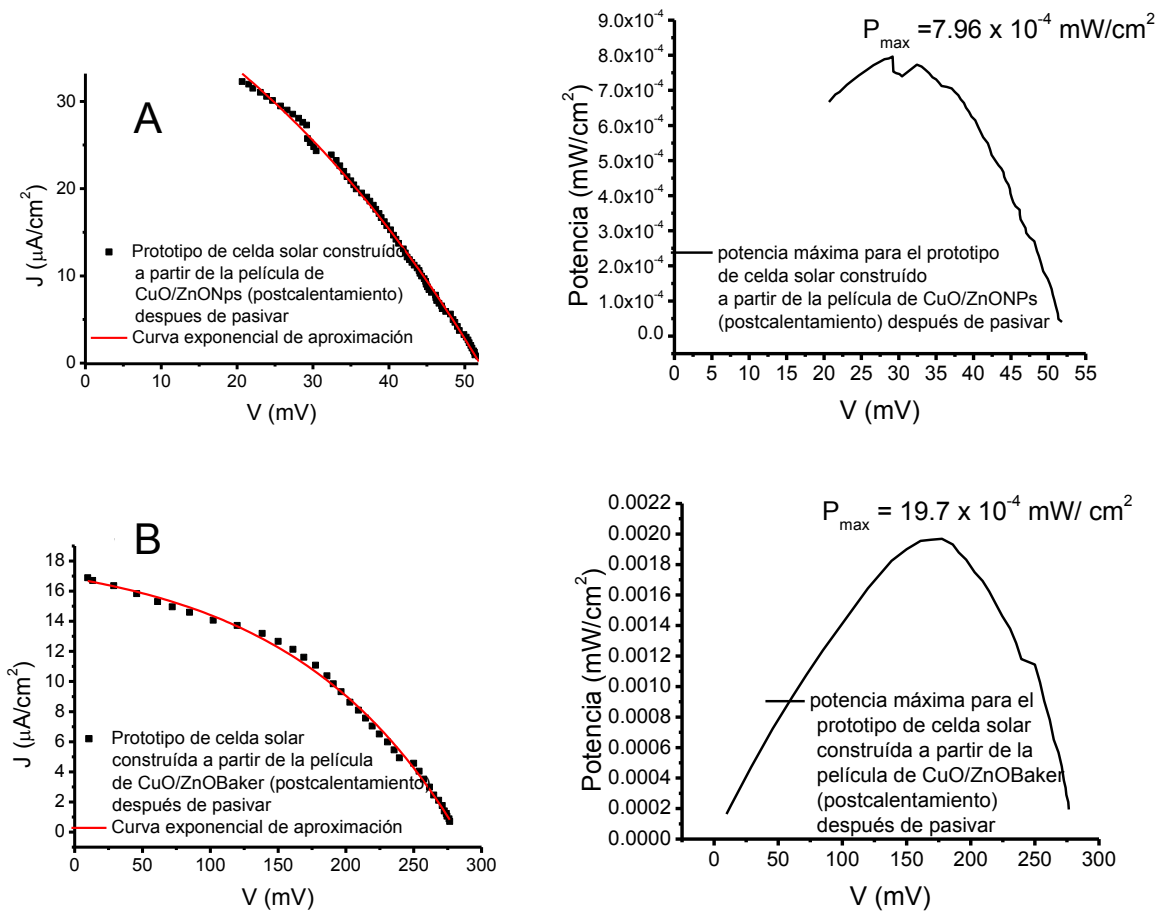


Fig. 33 Curvas I vs. V con sus respectivas curvas de potencia obtenidas a partir de los prototipos de celdas solares, construidos con las películas pasivadas de CuO/ZnO Nps (A) y CuO/ZnO Baker (B).

De las gráficas anteriores podemos decir que se observa una mayor potencia para la celda construida con la película de CuO/ZnO Baker después del tratamiento de pasivación. También se tiene una mejora al comparar estas gráficas con respecto a las de la fig. 32; ya que se tiene un poco incremento de la potencia para el prototipo construido con la película de CuO/ZnO nanoestructurado, en cambio el prototipo construido con la película de CuO/ZnO Baker tiene un aumento considerable después de ser pasivada.

Por último, al comparar estas gráficas con la de la fig. 31 que corresponde al prototipo de celda construido con ZnO nanoestructurado, el prototipo de celda CuO/ZnO Baker después de pasivar presenta una eficiencia mayor y el prototipo de celda CuO/ZnO nanoestructurado presenta una potencia menor. Comparando estas con el prototipo de celda obtenido con la película de CuO ambas presentan una mayor potencia.

Los valores de las eficiencias obtenidas son comparables con el trabajo realizado por H.

Kidowaki *et. al*, ellos atribuyen estas bajas eficiencias a la formación de una película de CuO en el cual se tiene una alta recombinación debido a su baja velocidad de portadores.

En la Tabla 6 se muestra un resumen de los valores calculados a partir de las curvas I vs. V.

Tabla 6. Valores obtenidos a partir de las curvas I vs. V para los prototipos de celda solar sensibilizada construídos en esta tesis.

Tipo de película empleada en la fabricación del prototipo de celda solar	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [mV]	$P_{m\acute{a}x}$ [W/cm ²]	FF	η [%]
CuO a partir de Nps obtenidas por mecanosíntesis.	0.016	29.63	0.148×10^{-6}	0.29	1.48×10^{-4}
ZnO a partir de Nps obtenidas por mecanosíntesis.	0.015	226.5	1.13×10^{-6}	0.32	11.3×10^{-4}
CuO/ZnO(Baker) después de calentar a 400°C.	0.05725	59.92	0.906×10^{-6}	0.26	9.06×10^{-4}
CuO/ZnO (mecanosíntesis) después de calentar a 400°C.	0.03265	61.3	0.711×10^{-6}	0.35	7.11×10^{-4}
CuO/ZnO (Baker) pasivada	0.01683	281.31	1.83×10^{-6}	0.38	18.3×10^{-4}
CuO/ZnO (mecanosíntesis) pasivada	0.04556	51.94	0.7678×10^{-6}	0.32	7.67×10^{-4}

Las bajas eficiencias obtenidas para todas las celdas pueden ser debidas a diversas causas:

- La formación de una película de CuO sobre el ZnO; esto se puede observar de los patrones de difracción de rayos-x de las películas después de la inmersión durante 22 h en la disolución de Cu(OAc)₂ donde no se aprecia ninguna señal del ZnO y en los espectros de absorción electrónica donde solo se observa una banda ancha asociada al CuO. El grosor de la película de CuO disminuye la probabilidad de inyección eficiente.
- En el CuO se puede favorecer la recombinación de los electrones, como se menciona en la sección 1.3.1. Se ha observado que al incrementarse el tamaño de

la película de CuO disminuye la eficiencia, debido a una resistencia en serie interna en el material y recombinaciones debido al lento transporte de portadores [25].

- El ZnO puede formar grupos $(OH)_2$ en su superficie en presencia de agua al sumergirlos en la disolución de $Cu(OAc)_2$, formando $Zn(OH)_2$ [32], éstos grupos $(OH)_2$ al disolverse en agua provocan que los contactos entre las nanopartículas de ZnO disminuya o inclusive se pierda, por lo que los pocos electrones que llegan a éste no encuentra un camino y tienden a recombinarse.
- Se deben realizar más estudios respecto al depósito del CuO para tener un mayor control en cuanto al tamaño y probar otros electrolitos para mejorar la eficiencia de esta celda
- Las películas fabricadas durante este trabajo de tesis podrían tener aplicaciones en catálisis.

6. Conclusiones

- Se obtuvieron nanoestructuras de ZnO a partir de un método sencillo, reproducible y libre de disolventes en presencia de KOH, obteniendo un tamaño promedio de 12 nm a temperatura ambiente. Después de calentar a 400°C por una hora, el diámetro promedio se incrementó hasta 18 nm, manteniéndose la fase wurtzita.
- Se fabricaron películas de ZnO empleando las nanopartículas sintetizadas previamente por el método “paint-on”.
- Se obtuvo por primera vez la formación *in situ* de nanoestructuras de CuO sobre películas de ZnO, fabricadas a partir de nanopartículas de ZnO obtenidas por mecano-síntesis y a partir de ZnO comercial (Baker).
- También se obtuvieron nanoestructuras de CuO por mecano-síntesis con un tamaño promedio de 7 nm a temperatura ambiente, el cual se incrementó hasta 18 nm después de calentar a 400°C por una hora, manteniéndose la fase de tenorita.
- Los prototipos de celdas solares fabricadas con las películas de CuO/ZnO pasivadas y sin pasivar, presentan eficiencias del orden de 10^{-4} % probablemente debido entre otros factores, a centros de recombinación en el CuO, así como defectos en su red cristalina, lo que genera una lenta difusión de los portadores de carga. La formación de una película activa CuO/ZnO con nanopartículas homogéneas de CuO distribuidas mejoraría la eficiencia de los prototipos de celdas solares.
- Se deben realizar más estudios respecto al depósito del CuO para tener un mayor control en cuanto al tamaño de las nanopartículas así como su distribución. Es importante probar otros electrolitos para mejorar las eficiencias.

7. Bibliografía

1. <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&subAction=applyFormat> (consultada el 25-06-2013)
2. www.eia.doe.gov/mexicocountry/brief.pdf (consultada en Agosto del 2012)
3. Reservas de hidrocarburos al 1 de enero de 2012-pdf en www.pemex.com
4. BP Statistical Review of World Energy June 2012
5. L. Mark W. Leggett, David A. Ball. Energy Policy 41 **2012** 610-617
6. Mark Z. Jacobson, Mark A. Delucchi. Energy Policy 39 **2011** 1154–1169
7. González José Luis “Energía eólica y solar, dos recursos desaprovechados” Milenio 19-12-2011: Tendencias pág. 46
8. Redacción-México “Desarrollan refrigerador que usa el calor del Sol” Milenio 28-01-2013: Tendencias pág. 33
9. http://www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/solar_timeline.pdf consultada 14-03-2013
10. A. Luque, S. Hegedus (Editor). Handbook of Photovoltaics Science and Engineering. John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2003
11. <http://www.nrel.gov/ncpv/>
12. Gerald Gourdin “*Solar Cell Technology*” Presentation Introduction to Green Chemistry Fall 2007.
13. Md. K. Nazeeruddin, Etienne Baranoff, Michael Grätzel. Solar Energy 85 **2011** 1172-1178.
14. Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson. Chemical Review 110 **2010** 6595-6663.
15. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (consultada 27-06-2013)
16. G. Hodes. J. of Phys. Chem. 112 **2008** 17778-17787.
17. Prashant V. Kamat. J. of Phys. Chem. C 112 **2008** 18737-18753.
18. Zusing Yang, Chia-Ying Chen, Prathik Roy, Huan-Tsung Chang. Chem. Commun. 47 **2011** 9561-9571.
19. Y. Gu, Igor L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien y G.F. Neumak; Applied Physics Letters Vol. 85, No. 17, **2004**, 3833-3835
20. Qifeng Zhang, Christopher S. Dandeneau, Xiaoyuan Zhou, Guozhong Cao. Advanced Materials 21 **2009** 4087-4108.

21. Benjamin Weintraub, Zhengzhi Zhou, Yinhua Libc, Yulin Deng. *Nanoscale* 2 **2010** 1573-1587.
22. Qifeng Zhang, Christopher S. Dandeneau, Xiaoyuan Zhou, y Guozhong Cao, *Adv. Mater.* 21, **2009**, 4087–4108.
23. T. Dimopoulos, A. Peic, P. Mullner, M. Neuschitzer, R. Resel, S. Abermann, M. Postl, E. J. W. List, S. Yakunin, W. Heiss, H. Bruckl *JOURNAL OF RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY* 5, **2013**, 011205 (1-10).
24. H. Kidowaki, T. Oku, T. Akiyama, *Journal of Physics: Conference Series* 352, **2012**, 012022 (1-5).
25. Yee-Fun Lim, Joshua J. Choi, and Tobias Hanrath, *Journal of Nanomaterials* Volume I, **2012**, Article ID 393160, 6 pages.
26. A. L. Patterson. *Physical Review* 56 **1939** 978-982.
27. Aurangzeb Khan, *J. Pak Mater Soc* 4(1) **2010** 5-9.
28. A. Jagannatha Reddy, M.K. Kokila, H. Nagabhushana, J.L. Rao, C. Shivakumara, B.M. Nagabhushana, R.P.S. Chakradhar. *Spectrochimica Acta Part A* 81 **2011** 53-58.
29. Y.Gu, Igor L. Kuskovsky, M.Yin, S. O'Brien y G.F. Neumak; *Applied Physics Letters* Vol. 85, No. 17, **2004**, 3833-3835.
30. A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal. *Revista Mexicana de Física* S 53 (2) **2007** 18-22
31. J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, and S. H. Tang, X. R. Ye, D. Z. Jia, X. Q. Xin. *Journal of Solid State Chemistry* 147 **1999** 516-519.
32. H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, and B. K. Meyer, *Applied Physics Letters*, Vol. 80 No. 2, **2002**, 210-212.
33. Heshmat Noei, Hengshan Qiu, Yuemin Wang, Elke Löffler, Christof Wö Martin Muhler. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 **2008** 7092-7097.
34. Joao Batista L. Martins, Elson Longo, Jose Glauco R. Tostes, C.A. Taft, J. Andres. *Journal of Molecular Structure* 303 **1994** 19-24.

8. Apéndices

Apéndice 1

Funcionamiento y ecuaciones generales de una celda solar.

Una celda solar puede definirse en general, como un dispositivo electrónico capaz de transformar la energía fotónica en energía eléctrica. Este fenómeno consiste de dos partes principalmente; primero la formación del par electrón-hueco y posteriormente la separación de éste para ser aprovechado en el circuito.

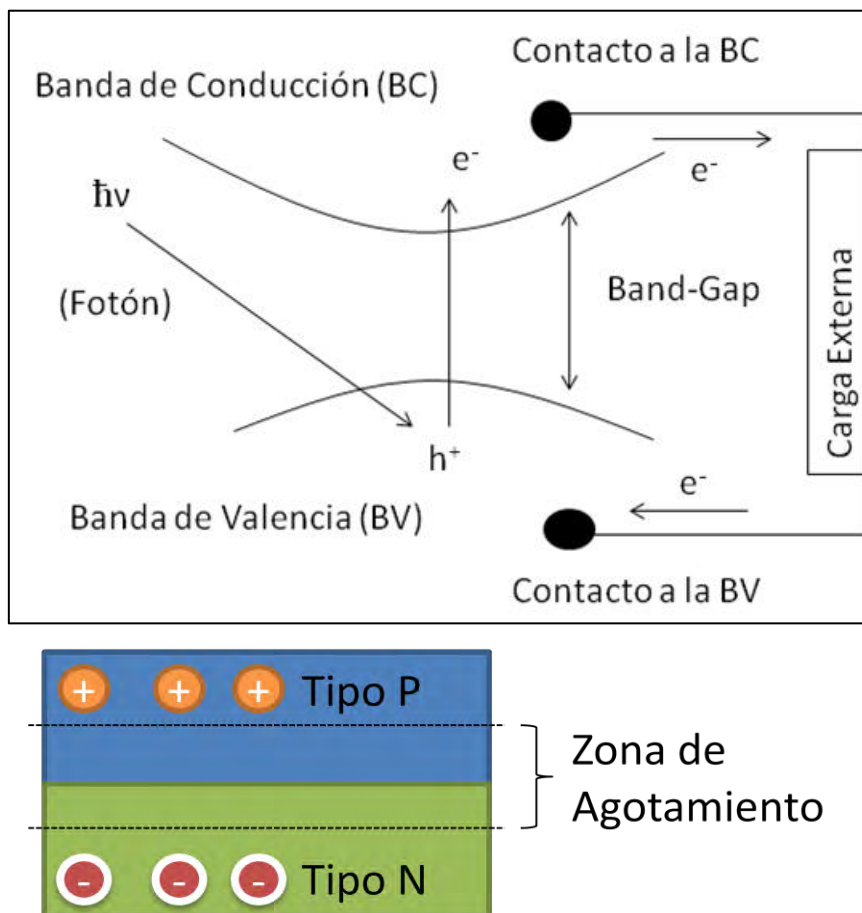


Fig A1. Esquema del funcionamiento de una celda solar (arriba) y zona de agotamiento en una unión de semiconductores tipo P y tipo N (abajo).

En la Fig A1 se muestra un esquema del funcionamiento general de una celda solar. Un fotón incidente proporciona la energía necesaria a un electrón en la banda de valencia del material semiconductor para pasar a un estado excitado dándose así la formación de un par electrón-hueco, si el electrón es generado o puede difundir hasta la zona de depleción

o de transición (la zona donde se forma un campo eléctrico debido a la unión de semiconductores P y N) el electrón “libre” se mueve a través de la banda de conducción hasta llegar al contacto que lo hará pasar por el circuito. Posteriormente el electrón se mueve hacia el contacto con la banda de valencia para recombinarse con un hueco y así completar el circuito.

Como sabemos, los fotones exhiben un comportamiento ondulatorio caracterizado por una longitud de onda λ , la cual tiene una relación con la energía del fotón E_λ dada por:

$$E_\lambda = \hbar c / \lambda \quad (A1)$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida y c la velocidad de la luz. Solo los fotones con la energía suficiente para crear un par electrón-hueco; es decir, aquellos con la energía mayor o igual a la energía del *gap* (E_g) podrán contribuir al proceso de formación del par.

La forma más sencilla de representar una celda solar es como una fuente de corriente conectada en paralelo a un diodo rectificante como se muestra en la Fig. A2, este modelo es una forma fácil de comprender el funcionamiento de la celda solar fotovoltaica; en este modelo el generador de corriente (I_L) representa la corriente generada por la fotoexcitación, el diodo (I_D) contiene el campo eléctrico necesario para desplazar los portadores hacia el circuito externo y una resistencia en serie (R_s) y en paralelo (R_p) que se presentan en la celda solar.

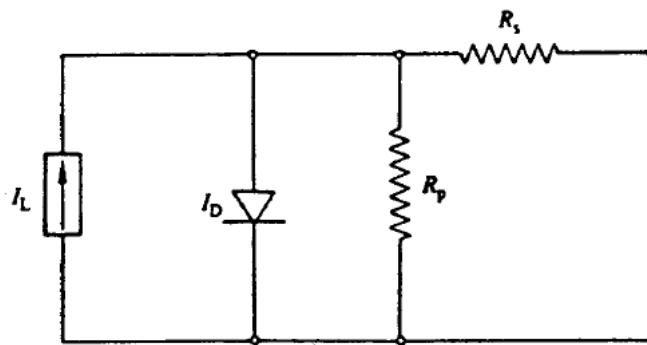


Fig. A2 Circuito sencillo equivalente a una celda fotovoltaica [1]

Para tener un modelo más simple, consideramos un “dispositivo ideal” en el cual la $R_s = 0$ y $R_p \rightarrow \infty$ y con la suposición de que la corriente generada por la luz puede sumarse al

flujo de corriente obtenido en la oscuridad (principio de “superposición” (Fig A3)), entonces la corriente I en el dispositivo está dada por:

$$I = I_L - I_0 [\exp(qV/Ak_B T) - 1] \quad (A2)$$

El primer término de la ecuación (I_L) es la corriente en reversa asociada a la fotoexcitación y se relaciona al flujo de fotones incidentes en la celda que es dependiente de la longitud de onda de los fotones. El segundo término es la ecuación para un diodo Schokley, donde q es la carga del electrón, V es el voltaje medido en las terminales de la celda, A es conocido como el factor de idealización y depende de los mecanismos de transporte en la unión, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta e I_0 es conocida como la corriente de saturación del diodo y es un recordatorio de que en condiciones de total oscuridad la celda solar funciona como una unión o interface de semiconductores rectificadores de corriente o diodo.

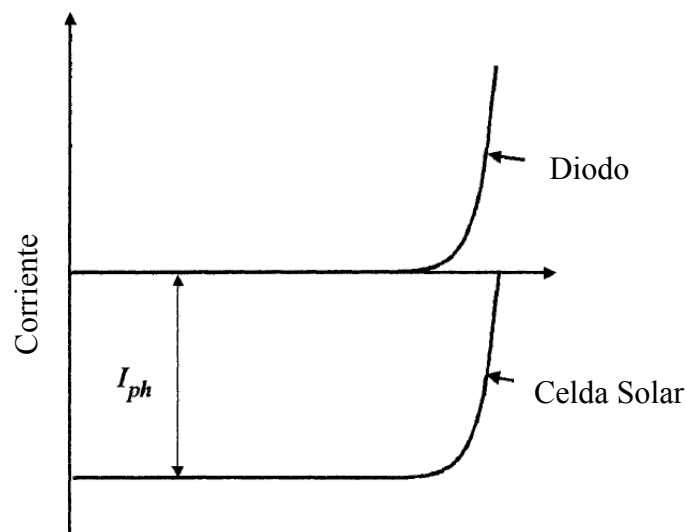


Fig. A3 Principio de Superposición, cuando no hay luz la celda solar funciona como un diodo; en el esquema I_{ph} es la corriente generada por la fotoexcitación (I_L). [2]

Cuando el voltaje es cero (condición de corto circuito), entonces la corriente es cero en la oscuridad; sin embargo en la luz tenemos que:

$$I_{sc} = I_L \quad (A3)$$

Por lo tanto, la corriente de corto circuito es controlada solo por la generación de corriente fotoinducida y los procesos de recombinación.

Si la corriente total bajo iluminación es cero (condición de circuito abierto) tenemos que la solución para la ecuación (A2) es:

$$V_{oc} = (AK_B T/q) \ln[(I_L/I_0)+1] \quad (A4)$$

este voltaje de circuito abierto es controlado por la generación de corriente y procesos de recombinación, pero también por la naturaleza de los fenómenos o procesos de transportes de corriente en la unión dependientes de A e I_0 .

La potencia ($P = IV$) producida por una celda solar se muestra en la Fig. A4. De la imagen podemos ver que la celda producirá una potencia máxima (P_{max}) a una corriente máxima (I_m) y un voltaje máximo (V_m). La relación entre las áreas del rectángulo formado por la corriente máxima y el voltaje máximo con respecto al rectángulo formado por la curva $I-V$ se denomina factor de llenado (FF) y puede determinarse mediante la ecuación:

$$FF = I_m V_m / I_{sc} V_{oc} \quad (A5)$$

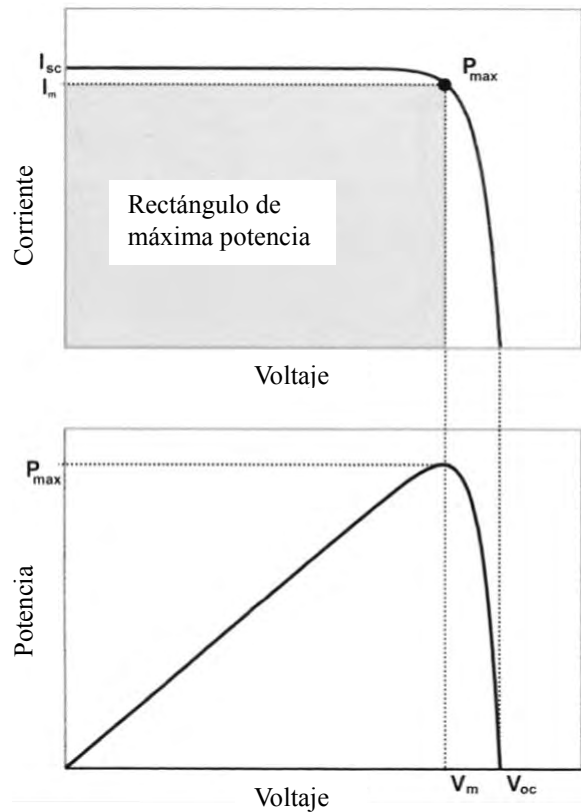


Fig A4. Curva característica de una celda solar ideal (arriba) y la potencia ($P=IV$) producida por esta (abajo) [2]

La eficiencia de una celda solar es de suma importancia; esta puede definirse como el cociente de la potencia de salida (P_{out}) entre la potencia de entrada (P_{in}) es decir:

$$\eta = P_{out}/P_{in} \quad (A6)$$

esta misma eficiencia la podemos determinar a partir de los valores obtenidos de la curva $I-V$ es decir; en terminos de I_m , V_m , I_{sc} , V_{oc} .

$$\eta = I_m V_m / I_{sc} V_{oc} = I_{sc} V_{oc} FF / P_{in} \quad (A7)$$

[1] Bube, Richad H. Photovoltaic Materials. Imperial College Press, Londres, 1998

[2] T. Markvart, L. Castañer. Solar Cells Materials, Manufactures and Operation. Elsevier, 2005.

Apéndice 2

Nanopartículas de CuO

Las nanopartículas de óxido de cobre se obtuvieron a partir de 5×10^{-3} moles de la sal de acetato $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.999 g) y de 1×10^{-2} moles (0.402 g) de NaOH. Los reactivos fueron molidos en un molino de mortero durante 15 minutos. Después de este tiempo se obtiene un polvo fino de color café oscuro, el cual fue lavado 4 veces con agua destilada y tres veces con acetona, centrifugando a 3500 rpm durante 5 minutos en cada ocasión, para separar el precipitado. La reacción química que se lleva a cabo es la siguiente:



A continuación se presentan los difractogramas de las muestras de CuO obtenido por mecano-síntesis a temperatura ambiente y después de calentar a 400°C por una hora. En estos se puede observar que los picos de difracción con mayor intensidad corresponden con los informados para el óxido de cobre (JCPDS No. 80-1268) correspondiente a una red de Bravais monoclinica cuyos parámetros son $a=4.683\text{Å}$, $b=3.42\text{Å}$, $c=5.129\text{Å}$ y $\beta=99.567$, descrita por el grupo puntual C2/c.

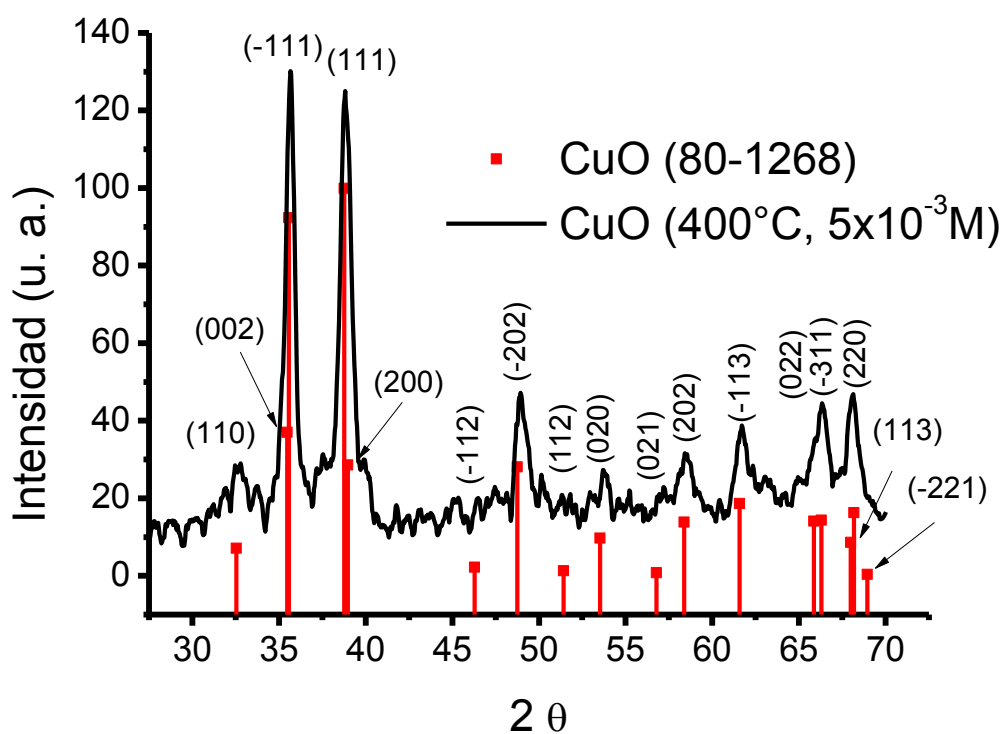
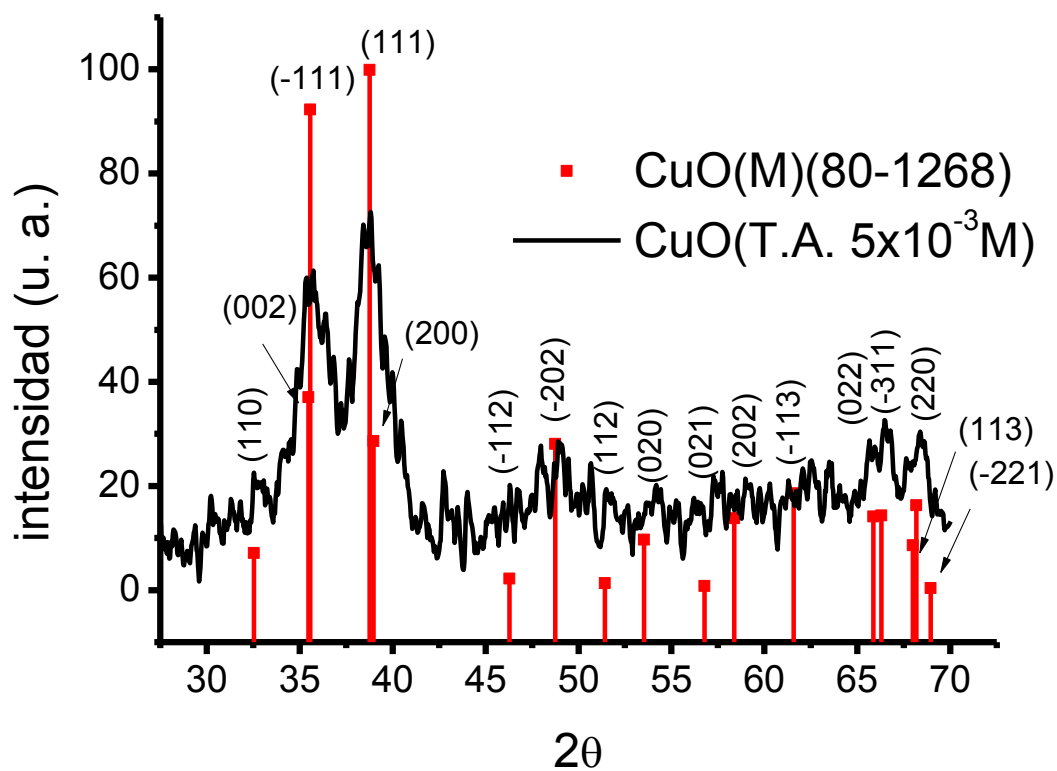
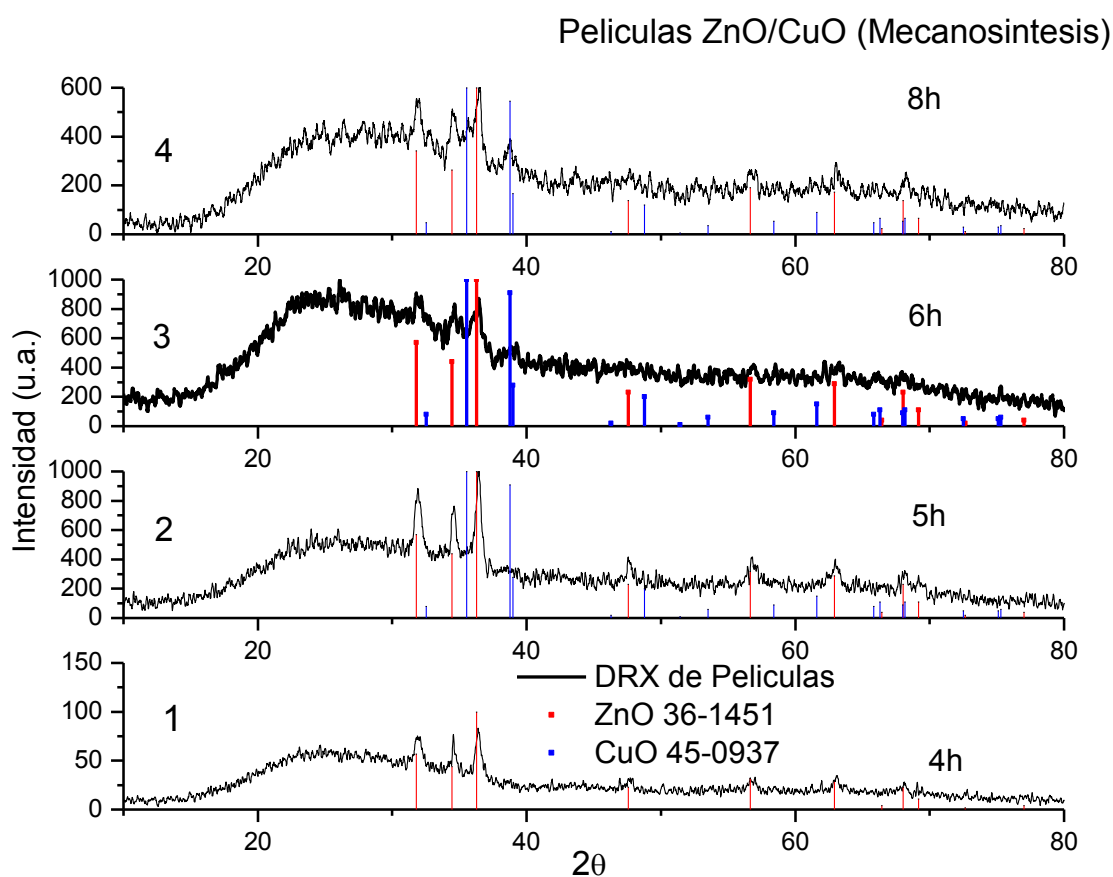


Fig A5. Patrón DRX de las nanopartículas de CuO obtenidas por mecano-síntesis a temperatura ambiente (arriba) y después de calentarlas 400°C por una hora (abajo).

Apéndice 3

Se realizó un análisis respecto al tiempo en que las películas eran sumergidas en la disolución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$. En la Fig. A6 se presentan los difractogramas correspondientes. En (1) y (2) se observan los picos correspondientes al ZnO (JCPDS 45-0937), después de 6 h. de inmersión (en los difractogramas 3 y 4) se comienza a observar la aparición de las señales correspondientes a los planos de difracción del CuO (JCPDS 45-0937). En los difractogramas 6 y 7 donde el tiempo de inmersión es hasta de 12 h. se observa que las capas de ZnO están totalmente cubiertas por el CuO.



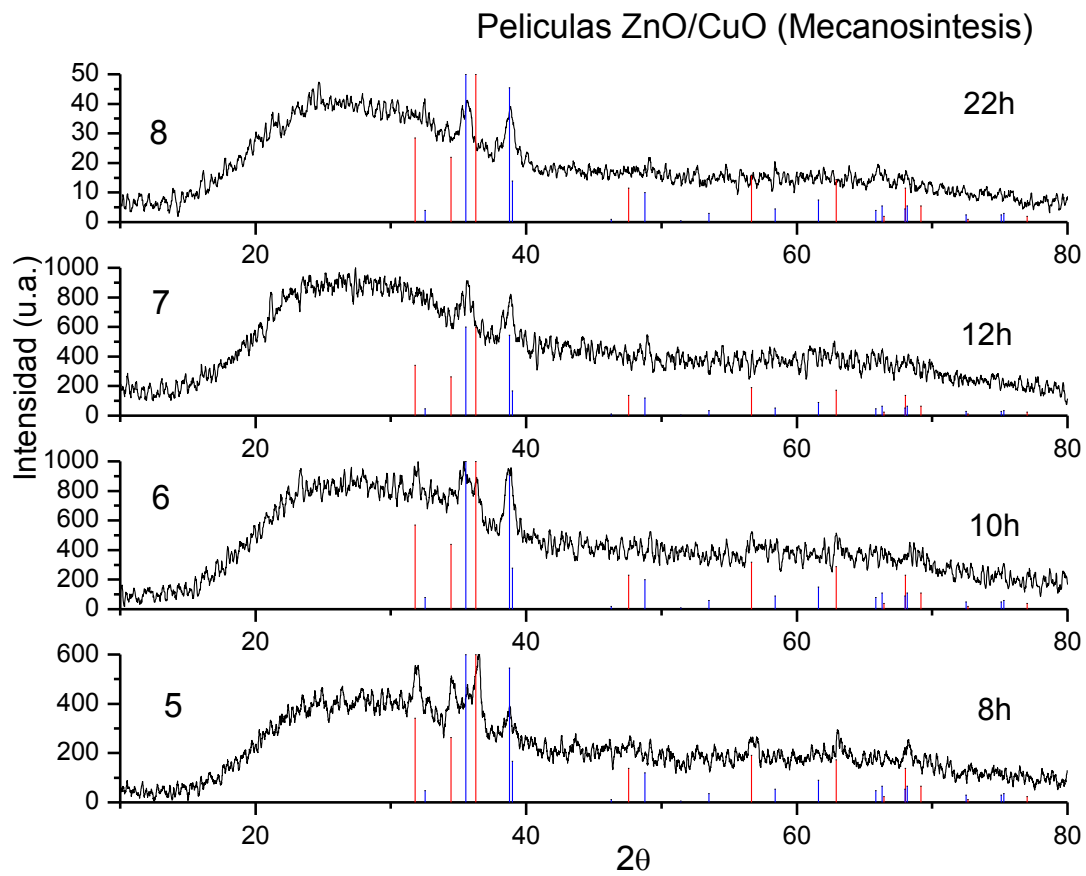


Fig. A6 Difractogramas de la formación de CuO sobre las películas de ZnO dependiendo del tiempo del tiempo en que son sumergidas.

Trabajos presentados en congresos nacionales e internacionales

Los resultados más relevantes de este trabajo de investigación, se presentaron en un congreso nacional y en un congreso internacional.

1. **Raúl Jaime Torres Rojas**, América Vázquez Olmos, Inti Zumeta Dubé
“Películas de ZnO sensibilizadas con nanopartículas de CuO y su potencial aplicación en celdas solares.”
Segundo Congreso de Alumnos de Posgrado
Ciudad Universitaria, México
2 de marzo de 2012

2. **Raúl Jaime Torres Rojas**, América Vázquez Olmos, Inti Zumeta Dubé
“ZnO films sensitized with CuO nanoparticles, a modelo of solar cell”
9th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology, NANOTECH2012
San Luis Potosí, México
20-23 de mayo del 2012