



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

# LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional De Estudios Superiores,  
Unidad Morelia

DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS  
DE CuO POR BAÑO QUÍMICO PARA  
CELDAS SOLARES HÍBRIDAS

# T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN CIENCIA DE MATERIALES  
SUSTENTABLES

P R E S E N T A

ALEJANDRA RAMOS VENCES

DIRECTORA DE TESIS: DRA. ALEJANDRA CASTRO CARRANZA

MORELIA, MICHOACÁN

ENERO, 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA**  
**SECRETARÍA GENERAL**  
**SERVICIOS ESCOLARES**

**MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE**

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

**P R E S E N T E**

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión extraordinaria 11** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **18 de noviembre del 2020**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno (a) **Alejandra Ramos Vences** adscrita a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables con número de cuenta **415117917**, quien presenta la tesis titulada: "Depósito de Películas Delgadas de CuO por Baño Químico para Celdas Solares Híbridas" bajo la dirección como **tutora** de la Dra. Alejandra Castro Carranza.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

<b>Presidente:</b>	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
<b>Vocal:</b>	Dra. Araceli Martínez Ponce
<b>Secretario:</b>	Dra. Alejandra Castro Carranza
<b>Suplente 1:</b>	Dr. Jairo César Nolasco Montaña
<b>Suplente 2:</b>	Mtro. Neftalí Razo Pérez

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Morelia, Michoacán a 19 de abril del 2021.

**DRA. YESENIA ARREDONDO LEÓN**  
**SECRETARIA GENERAL**

---

**CAMPUS MORELIA**

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta  
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)56.23.73.00, Extensión Red UNAM: 80614  
[www.enesmorelia.unam.mx](http://www.enesmorelia.unam.mx)

# Agradecimientos Institucionales

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia (ENES Morelia) y a la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios, y por permitirme hacer uso de sus instalaciones, equipo e infraestructura.

*Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, por el apoyo al proyecto IA104019 “Fabricación y análisis teórico de celdas solares orgánicas nanoestructuradas”, así como al proyecto TA101221 “Puesta en marcha del proceso de fabricación de sensores ambientales de bajo costo basados en transistores (TFTs) de óxidos semiconductores para la detección de contaminantes en agua y aire en la región de Morelia”, mediante el cual fue posible el desarrollo de esta investigación.*

Agradecimientos a CONACYT por el financiamiento mediante el proyecto de Ciencia de Frontera CF19-263955 “Estudio de la interacción electrónica entre moléculas tóxicas en el ambiente y semiconductores orgánicos y óxidos para el diseño de sensores sustentables de comida, aire y agua”.

Agradezco a la Dra. Alejandra Castro Carranza y al Dr. Jairo Nolasco Montaña, por la dirección y asesoría durante la realización de esta tesis.

Agradezco al Mtro. Neftalí Razo Pérez, por su apoyo y facilidades para el uso de los equipos y material del Laboratorio de Química de la ENES Morelia de la UNAM, los cuales me han sido de gran utilidad para el desarrollo de este proyecto.

Agradezco al Dr. Orlando Hernández Cristóbal, del Laboratorio de Microscopía de la ENES Morelia, por el apoyo y la facilitación del uso del equipo para la caracterización SEM-EDS, útil para la realización del proyecto.

Agradezco al Dr. Sinhué Haro Corzo y a Nancy Velázquez Reséndiz, del Laboratorio de Física de la ENES Morelia, por las facilidades para utilizar los materiales, así como los equipos del Laboratorio de Física de la ENES Morelia de la UNAM, los cuales han sido útiles para el desarrollo de este proyecto.

Agradezco al Dr. Luis Zamora Peredo y al Lic. Mario A. Díaz Solís del Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Veracruzana, por el apoyo y la facilitación del uso del equipo para la caracterización Raman, útil para la realización del proyecto.

To the University of Bremen (Germany), which, through the Center for Materials and Processes (MAPEX) and the International Office, provided me with the facilities and support to take a stay with the Optical Semiconductors group led by Prof. Dr. Jürgen Gutowski, from the Institute of Solid-State Physics; for allowing me access to the laboratories and equipment to carry out some of the characterization techniques presented here.

I thank Prof. Dr. Jürgen Gutowski, M. Sc. Wilken Seemann and Dr. Alexander Kothe, members of the Optical Semiconductor group at the University of Bremen, for their support for photoluminescence and atomic force microscopy characterizations, during the stay at the University of Bremen.

Agradezco al Lic. Alejandro Rebollar Villagómez y al Lic. Agustín Martínez Morales, por guiarme y brindarme toda la información necesaria durante el proceso de titulación, y al Departamento de Servicios Escolares de la ENES Morelia por las becas y apoyos brindados.

Agradezco a mi jurado conformado por:

Presidente: Dr. Orlando Hernández Cristóbal

Vocal: Dra. Araceli Martínez Ponce

Secretario: Dra. Alejandra Castro Carranza

Suplente 1: Dr. Jairo César Nolasco Montaña

Suplente 2: Mtro. Neftalí Razo Pérez

Por todas sus aportaciones recibidas para la realización de esta tesis y por sus invaluable comentarios.

## **Agradecimientos personales**

En estas pocas líneas me gustaría expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que han hecho posible que todo esto haya llegado a su final.

No puedo agradecer lo suficiente a mis padres, por todo el amor y apoyo a lo largo de los años; quienes con su esfuerzo y dedicación me ayudaron a culminar mi carrera universitaria y me dieron el apoyo suficiente para no decaer cuando todo parecía complicado e imposible. Gracias por estar ahí, por enseñarme tanto, por los valores y la educación que me han inculcado. Por apoyarme y ser mi ejemplo a seguir, porque sin ellos nada de este trabajo hubiera sido posible, y es a ellos a quienes he elegido dedicar esta tesis.

A mi hermana, que con sus palabras me hacía sentir orgullosa de lo que soy y de lo que le puedo enseñar. Ojalá algún día yo me convierta en su fuerza para que pueda seguir avanzando en su camino.

A mis abuelitos, que con su ejemplo me impulsaron a luchar por mis sueños, por sus sabias palabras y el gran amor que me han brindado siempre.

Este trabajo debe ser reconocido como una labor conjunta realizada con la Dra. Alejandra C. Carranza y el Dr. Jairo Nolasco Montaña, quienes me enseñaron como llevar a cabo un proyecto de investigación de calidad, y a quienes les debo gran parte de mi aprendizaje y mi gusto por la investigación en el área de celdas solares, facilitándome los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades, congresos y estancias durante el desarrollo de esta tesis; así como a mis compañeros de laboratorio: César y Andrés, por ayudarme siempre a resolver mis dudas a lo largo de la realización de esta tesis. Mis más sinceros agradecimientos por la paciencia y el trabajo en equipo para lograr obtener todo lo que aquí se presenta.

Quiero agradecer a Andrés, por apoyarme en todo momento a lo largo de esta investigación. Por su buena disposición para ayudarme y darme un buen consejo, por sus valiosos aportes; gracias por estar ahí presente durante los altibajos y por todos los buenos momentos durante esta investigación.

Un agradecimiento especial a Vianey, por convertirse en amiga mía desde el inicio hasta el final de mis estudios de licenciatura. Gracias por todo lo que me has enseñado; por tu amabilidad, paciencia y todo lo que hemos vivido juntas, por ser mi apoyo en todo momento.

A mis amigos que han sabido entenderme en cada momento. A Israel, Juan, Aimee y Ana, quienes me han enseñado grandes cosas, como el valor de la amistad; por estar presentes no solo en esta etapa de mi vida, sino en todo momento, ofreciéndome lo mejor, y por extender su mano en momentos difíciles.

César y Lalo, por todas las aventuras vividas dentro y fuera del laboratorio y cada una de las anécdotas, por su amistad y apoyo (y por las horas del café...).

Gracias a mis compañeros de clase, los que empezaron conmigo y los que han ido apareciendo en el camino, por todo lo vivido en todos estos años.

Gracias a cada profesor de la licenciatura que hizo parte de este proceso de formación, quienes me han visto crecer como persona, y gracias a sus conocimientos hoy puedo sentirme dichosa y contenta.

Finalmente, quiero agradecer a todas aquellas personas que no mencioné, y que hayan tenido una intersección conmigo durante la realización de este proyecto.

El desarrollo de esta tesis no lo puedo catalogar como algo fácil, pero lo que sí puedo hacer, es afirmar que durante todo este tiempo pude disfrutar de cada momento; que cada investigación, proceso, y proyectos que se realizaron dentro de esta lo disfruté mucho, y no fue porque simplemente me dispuse a que así fuera, fue porque mis amigos y mi familia siempre estuvieron ahí.

A aquellos que lleguen a leer este apartado: disfruten cada momento, pues son únicos e irrepetibles; aprovechen cada oportunidad de corregir un error, la oportunidad de empezar de nuevo, sin importar la cantidad de errores cometidos durante el día anterior; pero, sobre todo, nunca se rindan, nunca abandonen sus sueños por el tiempo que tardan en hacerse realidad, pues de igual manera el tiempo pasará... Y tampoco olviden que siempre es el momento apropiado para hacer lo correcto.

## *Dedicatoria*

A mis padres, familiares y amigos que han logrado que, con su apoyo, esto y todo lo que me espera en el futuro sea posible, pero sobre todo a mí misma, por nunca dejar de perseguir mis metas.

*“De eso se trata, de coincidir con gente que te haga ver cosas que tú no ves.*

*Que te enseñen a mirar con otros ojos.”*

*Mario Benedetti.*

**Los resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en:**

- **Ponencia en congreso**

2019 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC 2019). Ixtapa, México.

Trabajo presentado: *Comparison of two synthesis processes via low-cost chemical bath techniques for CuO films on ITO.*

- **Artículo en extenso de congreso**

Vences, A.R., Castro-Chacón, A, Castro-Carranza, A., Díaz-Solís, M. A., Zamora-Peredo, L., Gutowski, J., Nolasco, J.C. (2019). *Comparison of two synthesis processes via low-cost chemical bath techniques for CuO films on ITO.* 2019 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC 2019). Ixtapa Mexico. IEEE.

# Abreviaturas

**$\alpha$ :** Coeficiente de absorción

**AFM:** Microscopía de Fuerza Atómica

**AM:** Masa de Aire

**BC:** Banda de Conducción

**BV:** Banda de Valencia

**CBD:** Depósito por Baño Químico

**C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>:** Tolueno

**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH:** Etanol

**C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>:** Dietanolamina

**CuCl<sub>2</sub>:** Cloruro de Cobre

**CuO:** Óxido de Cobre (II) u Óxido Cúprico

**Cu<sub>2</sub>O:** Óxido de Cobre (I) u Óxido Cuproso

**EDS:** Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X

**Eg:** Brecha de Energía

**GEI:** Gases de Efecto Invernadero

**h:** Hueco

**HSC:** Celdas solares híbridas

**I:** Corriente Eléctrica

**Isc:** Corriente de Cortocircuito

**ITO:** Óxido de Indio dopado con Estaño

**KOH:** Hidróxido de Potasio

**NiO:** Óxido de Níquel

**NW's:** Nanoalambres (Nanowires en inglés)

**PL:** Fotoluminiscencia (Photoluminescence en inglés)

**P3HT:** poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil

**SC:** Spin Coating

**SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido

**T:** Temperatura

**V:** Voltaje

**ZnO:** Óxido de Zinc

**Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>:** Acetato de Zinc

**Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:** Nitrato de Zinc

# Índice general

Introducción .....	XV
Objetivos .....	XVII
<b>1. Marco teórico</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Energía y sostenibilidad</b> .....	<b>1</b>
<i>1.1.1 Energía</i> .....	1
<i>1.1.2 Sostenibilidad</i> .....	3
<i>1.1.3 Energías sostenibles y renovables</i> .....	5
<i>1.1.4 Sostenibilidad en celdas solares</i> .....	7
<b>1.2 Dispositivos fotovoltaicos</b> .....	<b>9</b>
<i>1.2.1 Irradiancia Solar</i> .....	9
<i>1.2.2 Celdas solares</i> .....	10
<i>1.2.3 Heterounión</i> .....	12
<i>1.2.4 Contactos metálicos</i> .....	12
<b>1.3 CuO</b> .....	<b>14</b>
<i>1.3.1 Banda prohibida (Band gap) del CuO</i> .....	14
<i>1.3.2 Principios del depósito por baño químico de CuO</i> .....	14
<i>1.3.3 Variación de parámetros en la síntesis de CuO por CBD</i> .....	16
<i>1.3.4 Estructura CuO/ZnO para celda solar</i> .....	17
<b>1.4 Caracterización óptica</b> .....	<b>18</b>
<i>1.4.1 Espectrofotometría UV-Visible</i> .....	18
<i>1.4.2 Fotoluminiscencia</i> .....	20
<i>1.4.3 Espectroscopía Raman</i> .....	21
<i>1.4.4 Microscopía de fuerza atómica</i> .....	22
<i>1.4.5 Microscopía electrónica de barrido</i> .....	24

<b>2. Método experimental</b>	<b>26</b>
2.1 Fabricación de las muestras .....	26
2.1.1 Preparación de los substratos y depósito de películas delgadas .....	26
2.1.2 Síntesis y depósito de CuO por baño químico .....	28
2.1.3 Fabricación de nanoestructuras con ZnO .....	32
<b>3. Resultados y discusiones</b>	<b>38</b>
3.1 Análisis de absorbancia con espectrofotometría uv-visible y cálculo de band gap .....	38
3.1.1 Dependencia de la absorbancia con la agitación de la solución. ....	39
3.1.2 Dependencia de la absorbancia con el pH de la solución. ....	40
3.1.3 Dependencia de la absorbancia con el tiempo de síntesis .....	42
3.1.4 Dependencia de la absorbancia con la temperatura de recocido .....	43
3.1.5 Determinación del band gap .....	45
3.2 Análisis de fases con espectroscopía Raman.....	50
3.3 Pruebas de micro-fotoluminiscencia .....	51
3.4 Análisis de morfología y composición estequiométrica con EDS.....	52
3.4.1 Cambios en la microestructura respecto a la agitación.....	52
3.4.2 Cambios en la microestructura respecto al pH.....	53
3.4.3 Cambios en la microestructura respecto al tiempo de síntesis. ....	54
3.4.4 Cambios en la microestructura respecto a los tratamientos térmicos.....	55
3.4.5 Análisis composicional por EDS .....	58
3.5 Análisis estructural con AFM .....	59
3.6 Caracterización eléctrica de la heterounión CuO/ZnO para ser aplicada en celdas solares .....	61
<b>4. Conclusiones</b>	<b>62</b>
<b>5. Referencias</b>	<b>64</b>

# Índice de figuras

Figura 1: Emisiones de GEI en 3 diferentes escenarios de mitigación.....	3
Figura 2: Sustentabilidad como equilibrio.....	4
Figura 3: Comparación del impacto ambiental de las diferentes formas de producir electricidad .....	6
Figura 4: Progreso de la energía solar fotovoltaica .....	7
Figura 5: Distribución espectral de la radiación solar .....	10
Figura 6: Esquema de una unión p-n .....	11
Figura 7: Esquema de funcionamiento de una celda solar.....	12
Figura 8: Esquema de la deposición por baño químico.....	15
Figura 9: Estructura de la celda solar. ....	17
Figura 10: Esquema de la configuración de un espectrofotómetro UV-Visible .....	18
Figura 11: Pasos de la fotoluminiscencia .....	20
Figura 12: Esquema de la configuración del espectrómetro de fotoluminiscencia.....	21
Figura 13: Diagrama de un Espectrómetro Raman.....	22
Figura 14: Esquema de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.....	23
Figura 15: Esquema del microscopio electrónico de barrido y sus componentes .....	24
Figura 16: Corte de sustratos.....	27
Figura 17: Limpieza de sustratos con ultrasonido.....	27
Figura 18: Tratamiento ultrasónico post-síntesis.....	29
Figura 19: Comparación de las rampas de calentamiento de los procesos.....	30
Figura 20: Películas delgadas de CuO después del tratamiento térmico.....	32
Figura 21: Adición de dietanolamina.....	34
Figura 22: Depósito de la solución por <i>spin coating</i> .....	34
Figura 23: Película delgada de CuO depositada sobre ZnO.....	36
Figura 24: Enmascarado de áreas de contacto.....	36
Figura 25: Depósito de contactos (método <i>drop casting</i> ).....	37
Figura 26: A) Espectros de absorción de la ruta 1 y 2 y espectro de absorción del Cu(OH) <sub>2</sub> .....	39
Figura 27: Variación de la absorbancia respecto a la agitación.....	40
Figura 28: a) Espectros de absorción y dependencia con el pH; b) Espectros de absorción normalizados de muestras que indican la formación de CuO.....	41
Figura 29: Dependencia de la absorbancia con el tiempo de síntesis.....	42
Figura 30: A) Variación de la absorbancia respecto a la temperatura de tratamiento térmico; B) Espectros de absorción a diferentes temperaturas normalizados.....	44
Figura 31: Energía del band gap a diferentes temperaturas de tratamiento térmico (a) 0°C; (b) 300°C; (c) 400°C.....	46
Figura 32: Energía del band gap a diferentes pH (a) 11; (b) 10.9; (c) 10.8.....	48
Figura 33: Espectro Raman de una película delgada de CuO.....	50
Figura 34: Espectro de fotoluminiscencia de muestras con CuO (normalizados).....	51

Figura 35: Micrografías de películas de CuO depositadas a (a) 1100 rpm; (b) 700 rpm.....	52
Figura 36: Microestructura de películas de CuO a diferentes pH: (a) 10.7; (b) 10.8; (c) 10.9; (d) 11. ....	53
Figura 37: Tamaño de partícula y espesor de las películas en función del pH. ....	54
Figura 38: Cambios en la microestructura respecto al tiempo de síntesis: (a) 1 min; (b) 3 min; (c) 5 min. ....	55
Figura 39: Morfologías para diferentes temperaturas de tratamientos térmicos de películas de CuO: (a) Sin tratamiento; (b) 300 °C; (c) 400°C. ....	56
Figura 40: Tamaño de partícula y espesor de las películas en función de la temperatura de tratamiento térmico. ....	57
Figura 41: Mapeo químico elemental por EDS de la muestra de una película delgada de CuO: (a) multielemental; (b) O; (c) Cu. ....	58
Figura 42: Espectro EDS de micrografía de una película delgada de CuO. ....	59
Figura 43: Imágenes AFM de películas delgadas de CuO: (a) Depositadas a 1100 rpm; (b) Depositadas a 700 rpm.....	60
Figura 44: Mediciones de corriente vs voltaje (I-V) obtenidas en la heterounión CuO/ZnO.....	61

## Índice de tablas

Tabla 1: Reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de CuO por CBD.....	28
Tabla 2: Variables utilizadas para el depósito de CuO por CBD .....	30
Tabla 3. Reactivos utilizados para la fabricación de nanoestructuras de ZnO .....	35
Tabla 4: Relación tratamiento térmico y cambios de band gap y tamaño de partícula.....	45
Tabla 5: Valores del band gap respecto al pH. ....	49

## Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y depósito de películas delgadas de óxido cúprico (CuO) sobre sustratos transparentes de óxido de indio y estaño (ITO) por el método de baño químico, así como sus características ópticas. La síntesis del óxido se lleva a cabo mediante la reacción soluble de  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ , controlada a baja temperatura (máximo  $90^\circ\text{C}$ ).

El depósito por baño químico (*CBD* por sus siglas en inglés) es un proceso utilizado para sintetizar óxidos conductores, el cual se ha vuelto atractivo entre la comunidad científica debido a su simplicidad, relación costo – efectividad, reproducibilidad, y capacidad de escalabilidad para la producción comercial [1]. Entre los óxidos, el de cobre (II) u óxido cúprico (CuO) ha sido uno de los cristales binarios metálicos de transición más ampliamente investigados en las últimas décadas [2]. Además de sus características fisicoquímicas que permiten lograr diversas funciones, se distingue por ser un material de bajo costo, no tóxico y de fácil síntesis. Particularmente, en los campos de conversión de energía y sensores resulta aplicable por su capacidad que posee de ajustar sus propiedades físicas, las cuales se ven modificadas debidas al cambio de morfología, contenido de defectos, dopantes y funcionalización [3]. Entre las aplicaciones potenciales se encuentra la formación de heterouniones p-n para dispositivos optoelectrónicos, por ejemplo, con ZnO que es tipo n; convirtiéndose así en una alternativa novedosa para el desarrollo de tecnología fotovoltaica sustentable y de bajo costo por el tipo de procesos que se requieren para su fabricación.

Específicamente, en esta tesis los resultados de dos procesos diferentes para la síntesis de CuO mediante la técnica CBD son reportados. En el primero, la síntesis se lleva a cabo a  $80^\circ\text{C}$ , con un pH y tiempo de depósito fijo; mientras que, en el segundo la temperatura alcanza  $90^\circ\text{C}$ , además de que se varían tanto el pH como el tiempo de depósito, de tal forma que se ve modificada la morfología de las películas del óxido. Los depósitos se realizan sobre sustratos transparentes de ITO, lo cual es novedoso ya que, de acuerdo con la literatura, el depósito de CuO por CBD sólo se ha reportado en sustratos de vidrio, cuarzo y Si [1, 4]. Adicionalmente, en este trabajo también se logró el depósito de películas de CuO sobre ZnO para formar una unión p-n, a manera preliminar. Por tanto, los resultados extienden la posibilidad de aplicar el CuO en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos translúcidos, flexibles e híbridos con semiconductores orgánicos.

***Palabras clave: películas de CuO; síntesis; deposición por baño químico; bajo costo***

# Abstract

In this work we report the synthesis and deposit of cupric oxide (CuO) thin films on transparent indium tin oxide (ITO) substrates by a chemical bath method, as well as their optical characteristics. The synthesis is carried out by a soluble reaction of  $\text{CuCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$  at low temperatures (maximum  $90^\circ\text{C}$ ).

Chemical bath deposition (CBD) is a process used to synthesize conductive oxides, which has become attractive among the scientific community due to its simplicity, cost-effectiveness, reproducibility, and scalability for commercial production [1]. Among oxides, copper (II) or cupric oxide (CuO) has been one of the most widely investigated transition metal binary crystals in recent decades [2]. In addition to its physicochemical characteristics that yield various functions, it is distinguished by being a low-cost, non-toxic and easily synthesizable material. Particularly, in the fields of energy conversion and sensors, it is potential due to the tunability of its physical properties, morphology, defects, dopants and functionalization capability [3]. Potential applications include the fabrication of p-n heterojunctions for optoelectronic devices, e. g., with ZnO as the n-type counterpart; resulting CuO in a novel alternative for the development of sustainable and low-cost photovoltaic technology due to the type of processes required for its manufacture.

Specifically, in this thesis the results of two different processes for the synthesis of CuO by CBD are reported. In the first, the synthesis is carried out at  $80^\circ\text{C}$ , with a specific pH and deposition time; while, in the second the temperature reaches  $90^\circ\text{C}$ , in addition to varying both the pH and the deposition time, which yield a change in the oxide films morphology. The depositions are made on transparent ITO substrates, which is a novel result according to the literature, since CuO deposited by CBD has only been reported on glass, quartz and Si substrates [1, 2, 3, 5, 4]. Furthermore, in this work we carried out a preliminary deposition of CuO films on ZnO to form a p-n junction. Therefore, our results extend the possibility of CuO application for transparent, flexible and hybrid optoelectronic devices, even with organic semiconductors.

**Keywords**— *CuO films; synthesis; chemical bath deposition; low-cost*

# Introducción

Después de la Revolución Industrial, la energía eléctrica ha sido un servicio imprescindible para la vida cotidiana del hombre, y su desarrollo tanto a nivel económico como social. Debido al aumento de la población a nivel mundial, la demanda energética incrementa de forma proporcional. Actualmente, los recursos fósiles son la mayor fuente para su generación; sin embargo, debido al agotamiento de estos y al progresivo deterioro del medio ambiente, es imperativa la búsqueda de alternativas sostenibles para satisfacer la demanda mundial de energía eléctrica.

Una potencial alternativa es el aprovechamiento del espectro solar, el cual es una de las principales fuentes de energía renovable más estudiadas en la actualidad por su abundancia y accesibilidad. Las celdas solares fotovoltaicas son una herramienta tecnológica capaz de explotar los beneficios que brinda el Sol para generar electricidad.

Existen diferentes tipos y estructuras de celdas solares. Las basadas en compuestos orgánicos e híbridos, utilizando por ejemplo óxidos semiconductores, ofrecen ventajas sobre las otras tecnologías como la del Silicio respecto al costo, impacto ambiental y facilidad de fabricación; por ello, su perspectiva de crecimiento e investigación sigue siendo alentadora. Si bien este tipo de tecnologías no son actualmente comercializadas, mediante la reducción de costos de fabricación y la búsqueda de alternativas para mejorar su eficiencia, su aplicación será más factible, no sólo a nivel laboratorio, sino también en el ámbito industrial. Además, para atender necesidades regionales, con éstas existe la posibilidad de llevar la energía eléctrica a zonas donde no se tiene acceso a dicho servicio.

Los semiconductores de óxido, por ejemplo, CuO, NiO y Cu<sub>2</sub>O son alternativas al polímero conjugado comúnmente utilizado en celdas solares orgánicas, como el P3HT [6] y el PTB7 [7] que es más costoso. El CuO es un material potencial debido a sus propiedades ópticas, ya que tiene energías de banda prohibida de 1.5 eV, valor cercano a la brecha de energía ideal de 1.4 eV para las celdas solares [8]; además, no es tóxico, tiene buena estabilidad y su proceso de fabricación es simple. Otra motivación por la cual se propone el uso del cobre para estas aplicaciones fotovoltaicas es por su gran abundancia en la región. En 2019, México produjo 768 mil 542 toneladas de cobre, colocándolo en el séptimo país en la producción mundial [9].

Las películas delgadas de óxido cúprico han sido preparadas por un número de técnicas incluyendo la deposición de pulsos láser, la oxidación térmica, la deposición de baño químico, microondas, sol-gel, electro-deposición, hidrotermal, farfulla, solvotermal, y método de adsorción y reacción de la capa iónica sucesiva. Todas estas técnicas de preparación ofrecen ventajas distintas en función del tipo de aplicación. Entre estas técnicas, la deposición por baño químico es un método económico y de baja temperatura para el depósito de películas delgadas [10]. El sello distintivo de deposición de baño químico (CBD por sus siglas en inglés) es su simplicidad, bajo costo, condiciones de reacción leves,

reproducibilidad, excelente eficiencia de utilización de materiales, buen control sobre el proceso de deposición y viabilidad para la deposición de grandes áreas [10].

Para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos con semiconductores óxidos, los cuales debido a su banda prohibida son translúcidos, es necesaria la inclusión de electrodos transparentes. El óxido de indio y estaño (ITO por sus siglas en inglés), es uno de los más utilizados para estas aplicaciones debido a sus propiedades altamente conductoras y su transparencia, así como su alta estabilidad térmica [11].

Por lo anterior, en este trabajo se propone trabajar con óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ), depositado por la técnica de baño químico, para utilizarse en una heterounión híbrida con la finalidad de analizar sus propiedades, definir y controlar la metodología de depósito sobre sustratos transparentes, lo cual no se ha reportado hasta la fecha; y finalmente para desarrollar dispositivos fotovoltaicos.

# Objetivos

## Objetivo general

- Establecer una metodología para la síntesis y depósito de óxido cúprico (CuO) sobre sustratos transparentes de ITO apta para aplicaciones fotovoltaicas sustentables y de bajo costo.

## Objetivos particulares

- Preparar películas delgadas de óxido de cobre sobre sustratos de ITO y vidrio utilizando el método de deposición de baño químico.
- Establecer los parámetros óptimos de depósito: tiempo de síntesis, agitación, temperatura y pH.
- Controlar y analizar el impacto de la variación de los parámetros tecnológicos en las propiedades de las películas de CuO depositadas en sustratos de vidrio y de ITO.
- Fabricar una unión p-n basada en CuO/ nanoestructuras de ZnO para ser aplicada como celda solar.
- Caracterización eléctrica de la unión p-n para verificar la formación de la unión p-n.

## Contribución

La contribución principal de la presente investigación es el depósito de películas delgadas de CuO sobre sustratos de ITO, y su aplicación en diodos para dispositivos fotovoltaicos; además de la búsqueda de los parámetros de síntesis para obtener las películas más aptas y con las mejores propiedades para su aplicación.

# Capítulo 1

## Marco teórico

### 1.1 Energía y sostenibilidad

#### *1.1.1 Energía*

La energía es un servicio imprescindible para la sociedad, tanto actual como futura. Su vasta capacidad de transformarse tanto en luz, calor o en movimiento es lo que ha causado que este servicio sea algo tan valioso; su aprovechamiento, a nivel doméstico e industrial, ha hecho posible mejorar las condiciones de vida de la humanidad. La electricidad es una de las formas de energía más versátil y que mejor se adapta a cada necesidad. Su aplicación está tan extendida que hoy difícilmente podría concebirse una sociedad tecnológicamente avanzada que no hiciese uso de ella.

Si bien, el consumo de combustibles fósiles ha generado un impulso en el crecimiento económico, su uso indiscriminado ha provocado algunos de los mayores problemas ambientales: la degradación de los ecosistemas, el calentamiento global, la disminución de la capa de ozono, la lluvia ácida, entre otros; afectando negativamente el bienestar social y la salud humana.

Potencialmente, el problema ambiental más importante relacionado con el uso de energía es el efecto invernadero, también conocido como calentamiento global. Estos gases se emiten principalmente en el aire como resultado de actividades humanas, que incluyen la quema de combustibles fósiles, el cambio de uso de la tierra, el crecimiento de la población, etc [12].

El aumento de las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero está provocando que mayores cantidades de calor irradiado desde la superficie terrestre sea atrapado, elevando así la temperatura del planeta [13]. Entre los principales GEI se encuentran: el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el metano (CH<sub>4</sub>), los óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>) y los gases fluorados (CFC); siendo el CO<sub>2</sub> el gas mayormente producido por las actividades humanas.

Los  $\text{NO}_x$  y las partículas suspendidas son las que perjudican de manera directa a la salud; una mala calidad del aire puede causar la muerte temprana de personas, como resultado de enfermedades respiratorias y cardiovasculares, además de agravar las enfermedades crónicas como el asma. La contaminación del aire por partículas se sitúa como el quinto factor de riesgo a la salud por su contribución al número de muertes prematuras mundiales, de acuerdo con el estudio sobre carga global de la enfermedad del 2015. Para México, dicho estudio estima que en el 2015 cerca de 29,000 muertes serían atribuibles a la mala calidad del aire [14].

A nivel mundial, el sector energético es responsable de la mayor parte de las emisiones actuales de GEI, en particular el  $\text{CO}_2$ . La razón de esto es que la mayoría de las centrales eléctricas en todo el mundo todavía se alimentan de combustibles fósiles, en su mayoría carbón y, en consecuencia, producen la mayor cantidad de  $\text{CO}_2$  emitido a la atmósfera [12].

Dos tercios de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero se deben al modo de producción y el uso de la energía, según la Agencia Internacional de la Energía [15]. Por lo tanto, es fundamental acudir a fuentes de energía más limpias en vez de usar combustibles fósiles y minimizar las necesidades que la sociedad ha establecido, para que de esta manera se pueda lograr reducir los efectos negativos sobre el planeta.

Por ello, existe la necesidad de desarrollar energías independientes de los recursos fósiles, que satisfagan la demanda actual de las energías convencionales, procurando una armonía con el ambiente.

Las principales fuentes de energía que se utilizan a nivel mundial son no renovables, y se enfrentan a una demanda cada vez mayor. El uso de combustibles fósiles como una de las fuentes de energía más utilizadas en la actualidad se ha vuelto un problema de gran interés ya que, con el paso del tiempo y por ser un recurso no renovable, este se está volviendo cada vez más escaso; además, de contribuir considerablemente en el calentamiento global y a su vez en el cambio climático.

El establecimiento de las energías renovables ha sido parte fundamental en el hito del desarrollo energético, pues no sólo provienen de fuentes renovables, sino de fuentes inagotables y sustentables; esperando que por medio del desarrollo de tecnologías y la aplicación de estas energías, disminuya el nivel de gases de efecto invernadero, como lo es el  $\text{CO}_2$ .

En la **Figura 1**, según estudios de Castrejón, se puede observar que a futuro es posible generar una notable reducción en la cantidad de GEI emitidos, haciendo uso exclusivo de tecnologías renovables, siendo aún menores comparado con las tecnologías de ciclo combinado y térmica supercrítica con sistemas de captura de  $\text{CO}_2$ ; mientras que, con el uso de las tecnologías actuales, ciclo combinado a gas natural y supercríticas a carbón y de fuentes renovables, no se vislumbra una reducción en las emisiones, sino al contrario, un aumento en las mismas.

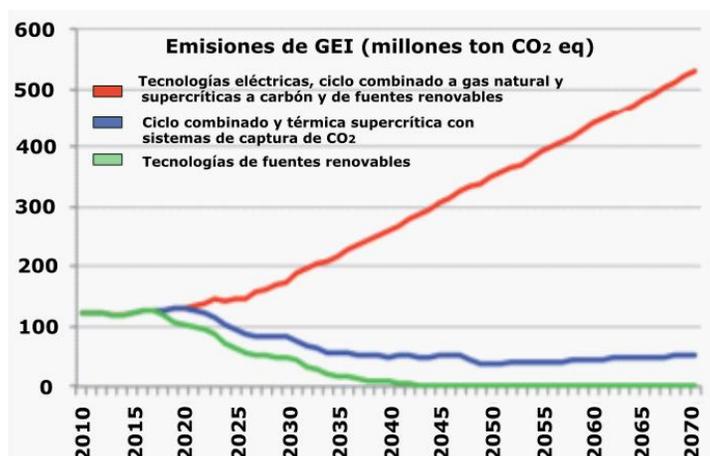


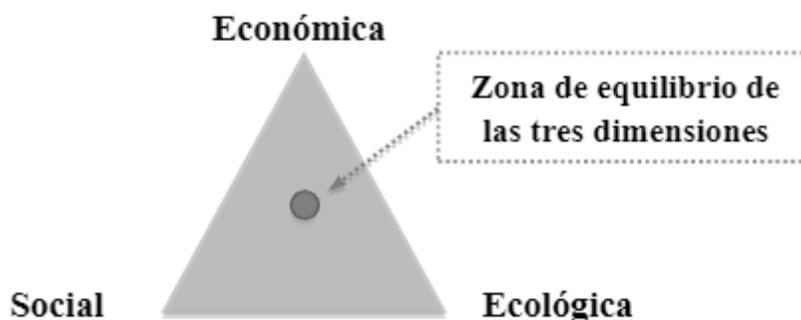
FIGURA 1: EMISIONES DE GEI EN 3 DIFERENTES ESCENARIOS DE MITIGACIÓN. ADAPTADO DE [16].

Las problemáticas actuales han llevado a la búsqueda de fuentes de Energías sostenibles, siendo la energía solar una de las más prometedoras. Esta energía se emite del sol sobre todo como radiación electromagnética en el espectro visible (400 a 700 nm). La apuesta por tecnologías que aprovechen la energía solar se debe a que se considera un recurso inagotable a corto plazo, pues el sol tiene un tiempo de vida estable razonable con una producción de energía radiante constante proyectada de más de 10 billones de años [17].

### 1.1.2 Sostenibilidad

Ante el fenómeno del cambio climático, se ha comenzado a consolidar una conciencia por el planeta, considerando dos dimensiones: social y ambiental. Con ello ha surgido el término “sostenibilidad”, que en su raíz significa mantener, apoyar y perseverar a través del tiempo.

La sostenibilidad consta de tres principios: bienestar humano, integridad ecológica y equidad. Estos emergen de las relaciones sociales, políticas y de poder, así como la comprensión del funcionamiento de los sistemas materiales [18]. Es importante plantear un equilibrio en las sociedades (**Figura 2**), para que haya una prosperidad y una capitalización de nuevos recursos, ya que es fundamental avanzar hacia un cambio que garantice la permanencia de los recursos naturales y que, a su vez, satisfaga las necesidades básicas de la población. La sostenibilidad no es el punto final o un estado de un sistema, más bien un proceso o trayectoria relativa para establecer metas [19].



**FIGURA 2: SUSTENTABILIDAD COMO EQUILIBRIO [20].**

En la actualidad, la mayoría de las actividades antropogénicas, como el uso y generación de electricidad, transporte, las actividades industriales, etc, originan contaminación; principalmente, bajo intereses económicos que vuelven a personas y empresas en depredadores ambientales [21]. El interés monetario y el poder han dominado a la sociedad generando que, algunos actores sociales, consideren que pueden tomar todo lo que la naturaleza les ofrece (la vegetación, los recursos naturales, animales, entre otros), sin preocuparse por los daños que las acciones puedan llegar a generar.

Por ello, es importante que el modelo actual económico establezca límites al crecimiento, basados en la escasa capacidad del planeta de renovar sus recursos naturales, así como en su capacidad de carga para admitir las emisiones contaminantes; es necesario elaborar estrategias de desarrollo sostenible para seguir funcionando sin disminuir o agotar irreversiblemente los recursos claves disponibles.

La definición generalmente aceptada para desarrollo sostenible es: aquel desarrollo que satisface las necesidades presentes sin hacer peligrar la posibilidad de que generaciones futuras puedan satisfacer las suyas; requiere un suministro de recursos energéticos, del cual se pueda disponer sosteniblemente y que posea un costo razonable, y que no tenga impactos sociales negativos.

Actualmente, se está enfrentando un gran reto a nivel global, el cual demanda un cambio en el pensamiento del hombre para que deje de amenazar su sustento. Las industrias deben procurar una mayor productividad de los recursos, mejorar la eficiencia de los procesos, reducir al máximo su impacto medioambiental y minimizar los residuos; consumiendo los recursos en una menor rapidez de lo que pueden renovarse, y no generando residuos en cantidades mayores de las que puedan ser absorbidas por el ambiente, sin deteriorarlo.

Por otro lado, es necesario iniciar cambios en el modo de desarrollo actual, los cuales sean capaces de permitir que las poblaciones vivan dentro de la capacidad de carga de los ecosistemas, adaptándose a nuevos estilos de vida y modelos de desarrollo que respeten los límites de la naturaleza y se desenvuelvan dentro de ellos mismos. Este nuevo enfoque deberá

satisfacer dos requisitos fundamentales: Uno es lograr un compromiso profundo y generalizado con una nueva ética, la ética de vivir de manera sostenible, y materializar sus principios en la práctica. El otro consiste en integrar la conservación y el desarrollo: la conservación que mantiene nuestras acciones dentro de la capacidad de carga de la Tierra, y el desarrollo que permite a todo el mundo disfrutar de una vida prolongada, saludable y satisfactoria [22].

En cuanto a los modelos de producción y consumo de energía actuales, se sabe que la mayoría de ellos son no sostenibles; amenazan la salud y la calidad de vida, y a su vez, afectan los ecosistemas y contribuyen al cambio climático. Por ello, un modelo de energía sostenible puede ser un motor tanto para el progreso social, la equidad, la resiliencia, el crecimiento económico y la sostenibilidad medioambiental.

### ***1.1.3 Energías sostenibles y renovables***

La energía renovable es la energía que proviene de recursos que la naturaleza repone continuamente, como la luz solar, el viento, la lluvia, el calor geotérmico, la biomasa, las olas y las mareas [23], mientras que la energía sostenible es la provisión sostenible de energía que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras [24].

Un modelo de energía sostenible a base de fuentes renovables no solo es imprescindible para mitigar el cambio climático, sino que simultáneamente permite mejoras en otros ámbitos, como lo son: la seguridad del abastecimiento energético, la disminución de la factura derivada de los combustibles fósiles, la reducción en las emisiones de contaminantes, mejoras en la salud, y el favorecimiento del desarrollo local y la innovación tecnológica.

Para tener un progreso hacia un futuro sostenible energéticamente es necesaria una reducción en el consumo actual de energía. Mantener y/o mejorar la calidad de vida y la disminución de costos, tanto económicos como ambientales, podrían ser la clave del balance necesario para un desarrollo sostenible.

Es importante considerar los tres grandes temas asociados a la energía: la seguridad del abastecimiento energético, el impacto ambiental de la producción y consumo de la energía y las implicaciones sociales que tiene la energía a nivel global. Tener una seguridad de abastecimiento se traduce en contar con la disponibilidad de la energía que sea necesaria, a un precio accesible y durante un largo plazo, para que sea sostenible. El acceso a la energía y su uso afectan fuertemente, y a la vez son afectados, por el crecimiento de la población, el proceso de urbanización, o las posibilidades de desarrollo y de mitigación de la pobreza de una parte importante de la humanidad [25].

Mediante el uso de las energías renovables ha sido posible reducir, en gran medida, los impactos ambientales, como los generados debido a las emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes. Según la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA), la emisión de los contaminantes se ha reducido debido al uso de fuentes de energía más

limpios (ver **Figura 3**). El incremento del uso de energías renovables es visto como parte de la solución a las problemáticas actuales.

<b>Comparación del impacto ambiental de las diferentes formas de producir electricidad</b>								
<b>(Emisiones de contaminantes para todo el ciclo de combustible. En toneladas por GWh producido)</b>								
<b>FUENTE</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Nox</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>PARTÍCULAS SÓLIDAS EN SUSPENSIÓN</b>	<b>CO</b>	<b>HIDRO- CARBUROS</b>	<b>RESIDUOS NUCLEARES</b>	<b>TOTAL</b>
• <b>Carbón</b>	<b>1058.2</b>	<b>2.986</b>	<b>2.971</b>	<b>1.626</b>	<b>0.267</b>	<b>0.102</b>	<b>-</b>	<b>1066.1</b>
• <b>Gas natural</b>	<b>824</b>	<b>0.251</b>	<b>0.336</b>	<b>1.176</b>	<b>TR(*)</b>	<b>TR</b>	<b>-</b>	<b>825.8</b>
• <b>Nuclear</b>	<b>8.6</b>	<b>0.034</b>	<b>0.029</b>	<b>0.003</b>	<b>0.018</b>	<b>0.001</b>	<b>3.641</b>	<b>12.3</b>
• <b>Fotovoltaica</b>	<b>5.9</b>	<b>0.008</b>	<b>0.023</b>	<b>0.017</b>	<b>0.003</b>	<b>0.002</b>	<b>-</b>	<b>5.9</b>
• <b>Biomasa</b>	<b>0</b>	<b>0.614</b>	<b>0.154</b>	<b>0.512</b>	<b>11.361</b>	<b>0.768</b>	<b>-</b>	<b>13.4</b>
• <b>Geotérmica</b>	<b>56.8</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>-</b>	<b>56.8</b>
• <b>Eólica</b>	<b>7.4</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>-</b>	<b>7.4</b>
• <b>Solar térmica</b>	<b>3.6</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>-</b>	<b>3.6</b>
• <b>Hidráulica</b>	<b>6.6</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>TR</b>	<b>-</b>	<b>6.6</b>

(\*) Trazas

**FIGURA 3: COMPARACIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL DE LAS DIFERENTES FORMAS DE PRODUCIR ELECTRICIDAD. RECUPERADO DE [26].**

Las energías renovables son inagotables. Utilizar la radiación solar para producir calor o electricidad no disminuye en ningún caso la cantidad de energía que el Sol envía a la Tierra. Otro tanto sucede con el viento. En cambio, un aprovechamiento excesivo de la biomasa natural provocaría una rápida degradación de los ecosistemas naturales. En cuanto a los combustibles fósiles, estos están lejos de ser inagotables, pues se están acabando hasta el punto de que su control estratégico provoca conflictos políticos y sociales en el mundo [27].

### 1.1.3.1 Energía solar fotovoltaica

En la actualidad, la conversión de energía fotovoltaica es el proceso más prometedor entre las nuevas tecnologías de energía “renovable” debido a su gran potencial teórico, que es dado por el flujo de energía solar que incide sobre la superficie de la tierra.

Debido a la creciente demanda de las energías renovables, la fabricación y el uso de celdas solares ha ido avanzando considerablemente en los últimos años y se proyecta que siga incrementando su demanda (**Figura 4**). Una de las principales motivaciones para su estudio

es que, durante su operación, no emite ningún tipo emisión de gases de efecto invernadero, los cuales representan uno de los grandes problemas generados debido a la producción y el uso de otras fuentes de energía no renovables.

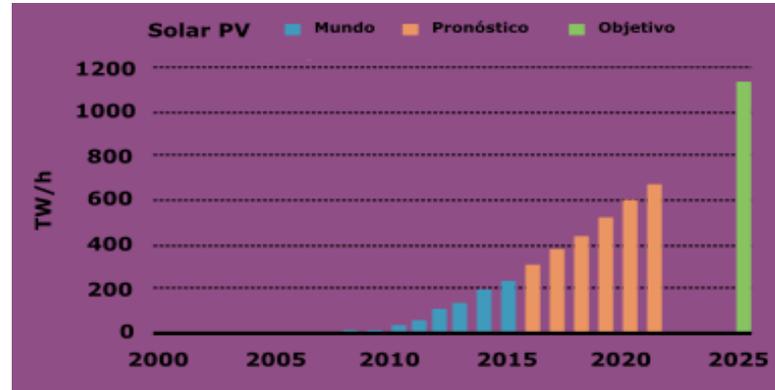


FIGURA 4: PROGRESO DE LA ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA. DATOS DE [28].

Si bien la cantidad de energía eléctrica producida no es altamente significativa en comparación con la demanda mundial, esta tecnología ha tenido un gran impacto en nuestras vidas por su capacidad de generar electricidad en donde se pueda aprovechar la radiación solar [29].

#### 1.1.4 Sostenibilidad en celdas solares

En cuanto a las tecnologías fotovoltaicas, es posible hablar en términos de sustentabilidad únicamente en los casos en los que estas no generen impactos ambientales, económicos o sociales; por ejemplo, que tengan costos más altos de producción, que los materiales utilizados sean recursos agotables o que sean ambientalmente inseguros.

En general, la energía fotovoltaica es un método de obtención de energía sustentable y amigable con el ambiente. Esta no produce emisiones atmosféricas o residuos radioactivos durante su uso. Un análisis comparativo de fuentes de energía renovables muestra que potencialmente el recurso más prometedor, limpio y sostenible es la energía solar [30, 31, 32].

A pesar de que los recursos provenientes de recursos fósiles aún no han sido agotados, los impactos negativos del modelo actual (de salud, social y ambiental) no sostenible del uso de energía cada vez son más evidentes. En el futuro, serán necesarias alternativas para la producción a gran escala a fin de generar la energía necesaria para sostener y mejorar el modo de vida actual.

Afortunadamente, los avances en ciencia y tecnología han proporcionado medios alternativos sustentables de producción de energía, como el viento, la geotermia, la biomasa, y el sol [33]. De estos, el sol [tecnología fotovoltaica (PV)] proporciona la más amplia aplicación y convierte directamente la luz solar en energía eléctrica con las más altas eficiencias.

Contrario a la mayoría de los medios actuales para obtener energía, la energía fotovoltaica es un recurso renovable. Eso significa que continuará produciendo energía de manera indefinida, ya que la irradiación solar es un recurso inagotable. Aprovechar la energía del sol para producir electricidad ha demostrado ser una de las soluciones más prometedoras para la crisis energética mundial.

Las celdas solares representan una buena alternativa de uso en el ámbito energético; estas favorecen al medio ambiente debido a que pueden lograr una disminución notable en las emisiones de dióxido de carbono; algo de gran importancia, ya que, en el caso de la energía producida a partir de combustibles fósiles, los gases liberados tras la quema de estos producen el efecto invernadero, además de generar un daño prácticamente irreversible.

Desde principios de los 90's, la población comenzó a reconocer la relación entre el calentamiento global y la concentración de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), a pesar de la guerra de información entre científicos del clima y la industria de los combustibles fósiles.

El beneficio de la generación de energía fotovoltaica para la salud de la población actual y las generaciones futuras es evidente; un ejemplo de ello ha sido la reducción de la mortalidad prematura por enfermedades respiratorias y cardiovasculares, ambas causadas por la contaminación atmosférica ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  y emisiones de partículas), asociadas a las energías provenientes del carbón.

En la actualidad, las tecnologías fotovoltaicas están compuestas principalmente de semiconductores inorgánicos, como el silicio monocristalino, el cual se obtiene a partir de silicatos. Sin embargo, para obtener el silicio cristalino a partir de los silicatos se requiere un proceso bastante complejo y condiciones de fabricación muy especializadas, que implican un costo alto, lo que no es rentable para determinadas aplicaciones, que hasta ahora ha restringido su uso masivo; además, las condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes.

Para reducir el costo de producción de celdas solares, muchos compuestos semiconductores han sido propuestos como reemplazo del silicio monocristalino, pero la mayoría de ellos están compuestos de elementos tóxicos o costosos. De manera que, el estudio de los materiales semiconductores, cuyos elementos constituyentes son todos no tóxicos y abundantes, es esencial para lograr un desarrollo sostenible en el campo de las celdas solares.

El óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) es uno de los materiales propuestos que se ha comenzado a estudiar para aplicaciones fotovoltaicas, sobre todo sustentables y de bajo costo, utilizando óxidos transparentes y sustratos flexibles.

## 1.2 Dispositivos fotovoltaicos

### 1.2.1 Irradiancia Solar

La principal fuente de energía en la Tierra es la energía radiante, la cuál es recibida del Sol en forma de radiación electromagnética. La energía solar se produce por reacciones de fusión termonuclear: los núcleos de hidrógeno (protones) se fusionan con los núcleos de helio (dos protones + dos neutrones) [34].

Se conoce como irradiancia a la densidad de potencia de la radiación solar; la eficiencia de las celdas solares es sensible a variaciones que se produzcan en este parámetro y a la naturaleza espectral de la luz solar. Entonces, la irradiancia se refiere a la cantidad de energía, o potencia, recibida por una unidad de área y tiene unidades de  $J/m^2 \cdot s$  o  $W/m^2$ .

Cuando la radiación solar viaja a través de la atmósfera terrestre o en la masa de aire (AM), el porcentaje de la luz del sol dispersada o absorbida depende de la longitud de la trayectoria de los rayos. El concepto “masa de aire” se relaciona con el modo en que la distribución espectral de potencia de la radiación solar resulta afectada por la distancia que los rayos solares tienen que recorrer a través de la atmósfera; entonces, la radiación solar que incide sobre la superficie de la Tierra tiene una densidad de flujo máxima conocida como irradiancia de alrededor de  $1000 W/m^2$  [35]. Por lo tanto, cuando el sol está en una posición diferente a su punto máximo (cenit), los rayos tendrán que viajar una distancia mayor en la masa de aire para alcanzar la superficie.

El parámetro utilizado para cuantificar la distancia que tienen que recorrer los rayos del sol es el siguiente:

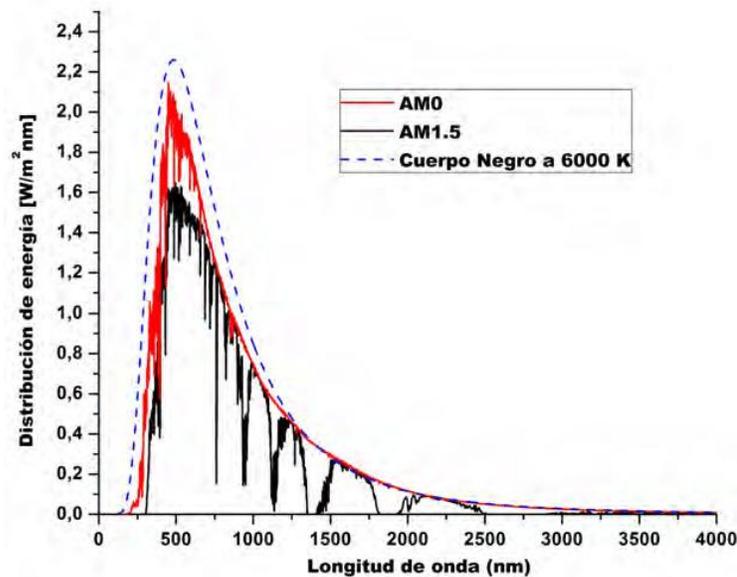
$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1)$$

Usualmente el funcionamiento de una celda solar es medido bajo condiciones de prueba estándar, utilizadas para la certificación de celdas solares y módulos fotovoltaicos. Estas condiciones son: masa de aire de 1.5 (AM1.5), una potencia de espectro de  $1000 W/m^2$  y una temperatura en la celda de  $25^\circ C$  [36]. Este estándar es el espectro que se encuentra en la superficie de la Tierra. Es importante considerar un segundo estándar, el cual se refiere al espectro solar fuera de la atmósfera y se utiliza para predecir el comportamiento de las celdas fotovoltaicas en el espacio, es llamado AM0.

En la **Figura 5** se presenta el espectro solar para diferentes valores del parámetro AM.

El rango del espectro solar varía desde los 300 nm hasta los 2500 nm de longitud de onda. Este espectro se compone de:

- Rango ultravioleta, que supone un 5% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 300 y 400 nm.
- Rango visible, que supone un 43% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 400 y 700 nm (rojo, anaranjado, amarillo, verde, azul, añil y violeta).
- Rango infrarrojo, que supone un 52% de la radiación y comprende las longitudes de onda entre 700 y 2500 nm.



**FIGURA 5: DISTRIBUCIÓN ESPECTRAL DE LA RADIACIÓN SOLAR. CASOS AM0 Y AM1.5 JUNTO CON LA DISTRIBUCIÓN CORRESPONDIENTE A UN CUERPO NEGRO A 6000 K [37].**

Para fines fotovoltaicos, es importante diseñar dispositivos con materiales que tengan una banda energética dentro del rango donde los valores de absorción de radiación solar sean mayores, aprovechando la mayor parte de esta; con ello, la eficiencia energética de la celda solar se vería favorecida. Los dispositivos fotovoltaicos son capaces de absorber las longitudes de onda comprendidas entre el rango visible y una parte del infrarrojo, lo cual supone más del 50 % del espectro solar, como se observa en la **Figura 5**.

### **1.2.2 Celdas solares**

Las celdas solares son dispositivos tecnológicos capaces de llevar a cabo la conversión directa de la radiación solar en electricidad a través del efecto fotoeléctrico, por medio de la

producción de pares electrón-hueco. Se fabrican a partir de la unión de dos materiales semiconductores, uno tipo  $n$  y otro tipo  $p$ . Los semiconductores son materiales que actúan como aislantes a bajas temperaturas, pero como conductores ante un incremento de energía o temperatura. Estos pueden ser dopados con impurezas donoras o aceptoras para lograr el tipo  $n$  y  $p$ , respectivamente [38].

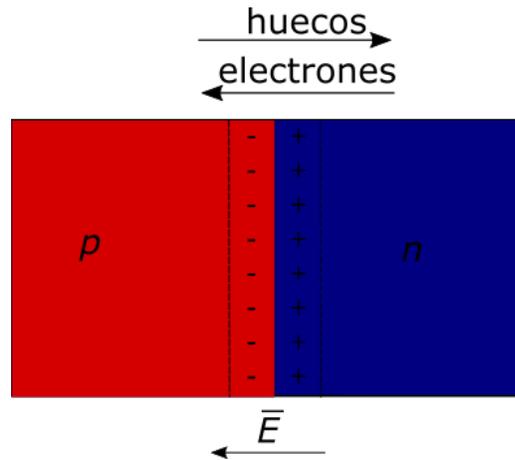


FIGURA 6: ESQUEMA DE UNA UNIÓN P-N. ADAPTADO DE [39].

Los dispositivos fotovoltaicos están basados en la unión de semiconductores tipo  $p$  y tipo  $n$  (**Figura 6**); la luz incide sobre el dispositivo (en la capa activa) generando una diferencia de potencial entre ambos semiconductores. Simultáneamente, este voltaje conduce una corriente a través de un circuito exterior para producir trabajo útil (**Figura 7**)

Para que se lleve a cabo la transformación de energía solar en corriente eléctrica en un dispositivo fotovoltaico es necesario que se cumplan ciertos requisitos:

1. La existencia de un material que, al absorber la luz, provoque la generación de excitones.
2. El material absorbente forme parte de la unión  $p$ - $n$ , en la cual se creará un campo eléctrico que separe al excitón en electrones y huecos libres.
3. La corriente interna generada por ambos portadores de carga debe ser capaz de trascender a un circuito externo al dispositivo, lo que generará corriente eléctrica.

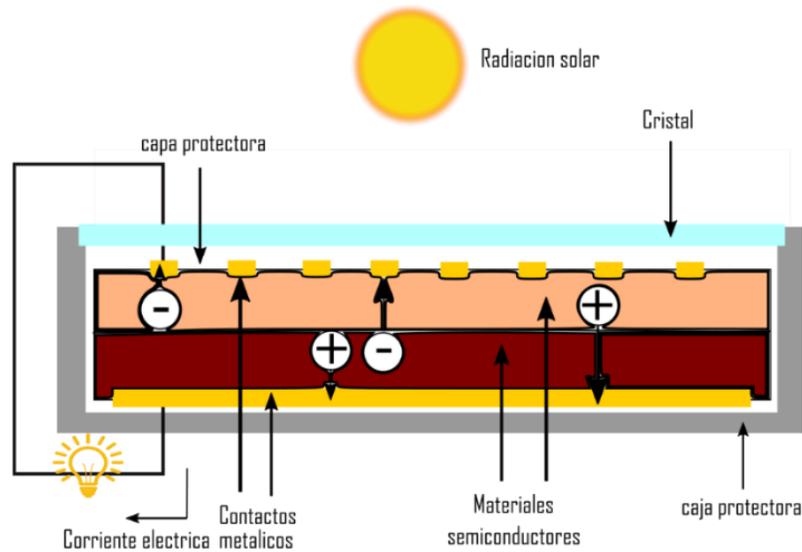


FIGURA 7: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA SOLAR. ADAPTADO DE [40].

### 1.2.3 Heterounión

Las heterouniones se forman en la interfaz al unir diferentes semiconductores con distinto valor de banda prohibida (*band gap*, como su término en inglés). Los materiales de una heterounión poseen un valor de energía distinto cada uno, lo cual permite que, mediante la formación de discontinuidades en la estructura de bandas, se pueda controlar la proporción de electrones y huecos inyectados en la unión.

Estas se utilizan para incrementar la energía producida por diferentes dispositivos eléctricos, como celdas solares y láseres.

### 1.2.4 Contactos metálicos

Los contactos óhmicos se utilizan para unir los terminales metálicos de salida de un dispositivo electrónico, de forma que la resistencia del contacto sea muy baja y no se vean afectadas las características eléctricas por la existencia del contacto metálico. Por esta razón los contactos óhmicos suelen ser omitidos en los esquemas o diagramas, ya que están pensados para no influir en el comportamiento dispositivo [41].

Teóricamente, para lograr un contacto óhmico entre un metal y un semiconductor tipo n, la condición que se debe cumplir es que la función de trabajo del metal sea menor que la del semiconductor (o mayor, en el caso de que sea un semiconductor tipo p).

En los dispositivos realizados en esta investigación se utilizaron ITO y la aleación de Field como ánodo y cátodo, respectivamente.

- ***ITO***

El ITO (por sus siglas en inglés indium tin oxide) es una mezcla de óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) con la fórmula total  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ .

Es uno de los materiales transparentes y conductores de electricidad más importantes en la industria optoelectrónica. Se utiliza principalmente en el revestimiento de cables de sensores semiconductores, en componentes de pantallas de cristal líquido, diodos emisores de luz orgánicos (OLED) y pantallas táctiles. Además, se encuentra en antenas invisibles y celdas solares de película delgada [42].

En muchas de estas aplicaciones, la función de trabajo del ITO juega un papel importante en el rendimiento del dispositivo ya que afecta la altura de la barrera energética en la interfaz de la heterounión. Los valores publicados de la función de trabajo de este material oscilan entre 5.53 eV [43] hasta 4.1 eV [44], aunque en otros estudios la estimación parece converger en el rango de 4.6 – 4.7 eV [45, 46].

El ITO es un óxido conductor transparente del tipo n, altamente degenerado, con band ancho de banda amplio y con una alta densidad de portadores libres por lo cual posee alta transmitancia y baja resistividad eléctrica ( $1.5\text{-}2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ), su borde de absorción generalmente se encuentra en el rango ultravioleta del espectro. Debido a estas características el conductor ITO resulta ser buen candidato para ser utilizado como electrodo transparente en celdas solares.

- ***Aleación de Field***

Es una aleación eutéctica utilizada como electrodo, compuesta por Bi/In/Sn: 32.5%, 51%, 16.5%; su punto de fusión es a 62°C.

La función del contacto metálico es aceptar huecos del polímero, donando electrones a la banda de valencia de este. Conviene que el contacto entre el metal y el polímero sea óhmico, con la menor resistencia posible a la transferencia de cargas [47].

## 1.3 CuO

El óxido de cobre es un óxido metálico, de color gris negro, se encuentra en la naturaleza contenido en el mineral Tenorita. En este el cobre tiene su mayor número de oxidación, y la fórmula química es CuO.

El silicio se utiliza como material semiconductor para las celdas solares convencionales, y la reducción de costos de las celdas solares es uno de los problemas más importantes. Los óxidos de Cu como CuO y Cu<sub>2</sub>O son uno de los materiales candidatos. CuO y Cu<sub>2</sub>O son semiconductores tipo p con ancho de banda de 1,5 eV y 2,0 eV, respectivamente, que están cerca de la brecha de energía ideal para las células solares y permiten una buena absorción espectral solar debido a estas brechas de banda directa.

El óxido de cobre (CuO) es un compuesto semiconductor con una estructura monoclinica, es relativamente barato, se mezcla fácilmente con líquidos polarizados (agua) y polímeros; es relativamente estable en términos de propiedades químicas y físicas. Además, el CuO se considera un semiconductor de tipo p debido a las vacancias de átomos de Cu [48].

En cuanto a toxicidad, el cobre es un elemento que, en pequeñas cantidades, no representa un riesgo ambiental ni a la salud humana.

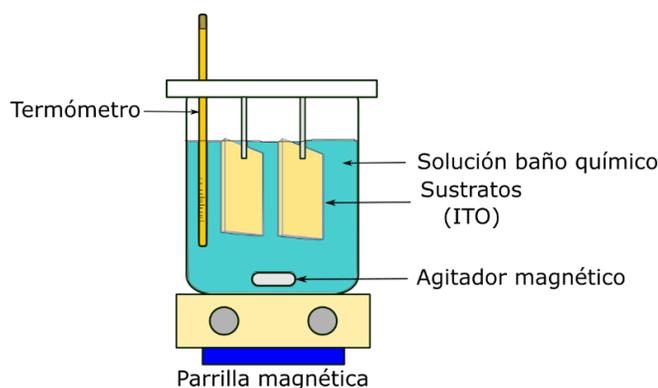
### 1.3.1 Banda prohibida (*Band gap*) del CuO

Los valores del band gap reportados están entre 1.2 y 2.1 eV [49, 48] – adecuado para dispositivos de conversión de energía solar. De hecho, los valores reportados de *band gap* para CuO presentan una notable variación; por ejemplo, se han reportado valores de band gap en el rango de 1.56 y 1.85 eV para películas delgadas de CuO. Además, la variación de la banda también podría relacionarse con el efecto de tamaño cuántico en diferentes nanoestructuras CuO [50].

### 1.3.2 Principios del depósito por baño químico de CuO

La técnica de baño químico (*CBD* por sus siglas en inglés) se ha utilizado ampliamente para la deposición de sulfuros, selenuros, óxidos y compuestos ternarios [51]. Además, ha sido utilizado como método de deposición de películas delgadas de óxidos metálicos (en este caso enfocado a CuO), lo cual ha atraído la atención de los investigadores de hoy en día debido a su simplicidad, conveniencia, replicabilidad, área a gran escala y la producción comercial [52].

El método CBD consiste en la adhesión de una película delgada sobre un sustrato sólido, a partir de una reacción que ocurre en una solución acuosa (**Figura 8**).



**FIGURA 8: ESQUEMA DE LA DEPOSICIÓN POR BAÑO QUÍMICO.**

Ofrece un medio para producir a gran escala, utilizando una tecnología fácilmente adaptable a la producción industrial por su bajo costo y facilidad de reproducibilidad. Las propiedades del material depositado pueden ser variadas y controladas por la optimización adecuada de los baños químicos y las condiciones de deposición [53, 54, 55, 56]. Por medio de las variaciones de temperatura, pH y agitación, es posible controlar la formación de cúmulos, y a su vez las películas delgadas.

El equipo y los materiales necesarios para CBD son mucho más simples que los usados en otros métodos, como la técnica de deposición de película en fase vapor; además, esta técnica se presta fácilmente a la escala de fabricación y al procesamiento continuo.

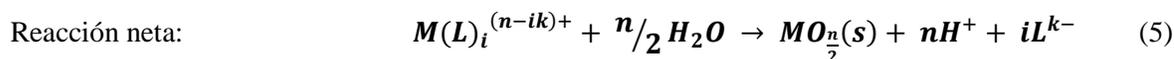
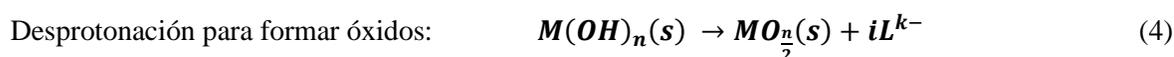
El mecanismo de depósito por CBD consiste en dos etapas:

- Nucleación.
- Crecimiento y formación de la fase sólida.

Para la deposición de un compuesto del tipo  $MX_{n/2}$  vía CBD, el medio de depósito consiste en una o más sales metálicas  $M^{n+}$  y una fuente para el calcogeno X ( $X = O, S, Se$ ) en solución acuosa. Generalmente, estas sales son elegidas por su alta solubilidad en agua, bajo costo y disponibilidad inmediata, por ejemplo, cloruros, nitratos, sulfatos o acetatos.

Un agente complejante puede ser añadido, como medio para controlar el porcentaje de formación del sólido. Típicamente, los complejantes suplen a los ligandos del metal, y cuanto mayor es su afinidad por el metal en relación con la del calcogeno, más ayuda el complejante a ralentizar las reacciones de hidrólisis, que conducen a la formación de la fase sólida.

Para productos óxidos, el agua provee oxígeno en la forma de iones  $OH^-$ . Para un catión metálico  $M^{n+}$  complejado por  $i$  ligandos  $L^k$ , los pasos para formar el óxido  $MO_{n/2}$  pueden ser formulados con las siguientes reacciones:



La última reacción continúa hasta la conversión de todo el hidróxido en óxido (reacción (5)).

El proceso descrito por las reacciones (4) y (5) es algunas veces llamado “hidrólisis forzada” [57]. En la deposición por baño químico de películas delgadas provenientes de soluciones acuosas, el proveedor de calcogenuro nunca se agota, por lo tanto, las variables restantes (pH y temperatura) deben controlarse estrechamente, ya que influyen directamente en la termodinámica y la cinética del proceso de deposición.

El aumento de la temperatura del baño acelera la difusión, aumentando la movilidad iónica e incrementado a su vez la tasa de crecimiento cristalino, lo que favorece los depósitos gruesos. Este aumento en el tamaño del cristal corresponde a la disminución de la polarización. A temperaturas más altas, las densidades de corriente aumentan, lo que aumenta la velocidad de nucleación, por lo que se pueden obtener películas más delgadas y de grano fino.

### ***1.3.3 Variación de parámetros en la síntesis de CuO por CBD***

El método CBD para celdas solares con CuO ha sido utilizado en diversas investigaciones. Se ha apostado por la variación de los parámetros en el proceso como el pH, concentración, temperatura de síntesis, agitación, tiempo de exposición y los tratamientos térmicos, esto con la finalidad de optimizar el método y obtener mejores películas. De lo anterior se ha encontrado que la temperatura es un factor importante en el uso de la técnica CBD, pues influye directamente en la microestructura de las películas, modificando el tamaño de partícula y la homogeneidad de las películas. Las películas de óxido de cobre obtenidas por este método pueden explotarse como un absorbente de luz solar barato y eficiente. Además, el recocido de la película delgada de óxido de cobre a temperaturas apropiadas puede mejorar los comportamientos de fotoluminiscencia [58].

En un trabajo realizado por V. Ramya et al., se encontró que al incrementar el valor del pH durante la síntesis de películas de CuO, el valor de la banda prohibida se hacía mayor. Por lo tanto, el sistema de CuO con naturaleza porosa puede ser una opción atractiva para las celdas solares y se pueden sintetizar películas de buena calidad utilizando CBD al alterar las condiciones de deposición como el pH del baño [10].

Otro estudio realizado por el mismo grupo de investigadores permitió encontrar que la concentración también contribuía de manera positiva en las propiedades de las películas delgadas. Incrementando la concentración el gap disminuye, por lo tanto, las películas son adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas, y las películas de buena calidad se pueden sintetizar utilizando CBD al alterar las condiciones de concentración [59].

En cuanto al tiempo de síntesis, en un trabajo realizado por Somdatta Paul et al. se pudo observar la relación entre el tiempo de exposición del sustrato en la solución y los parámetros fotovoltaicos, donde se concluyó que mientras la exposición fuera más prolongada el rendimiento sería mayor.

### 1.3.4 Estructura CuO/ZnO para celda solar

Se plantea encontrar las condiciones óptimas de agitación, temperatura y tiempo, para fabricar películas delgadas de CuO; además de la aplicación de un semiconductor tipo n, el cual se describirá en esta sección.

En esta tesis se propone el depósito de CuO sobre ZnO para la posterior fabricación de una celda solar. La estructura completa del dispositivo se muestra en la **Figura 9**.

Un dispositivo fotovoltaico está compuesto por: material activo fotovoltaico, contactos metálicos, recubrimientos antirreflectantes y un sustrato. La celda completa está optimizada para maximizar tanto la cantidad de luz solar que entra en la celda y la potencia de salida de esta.

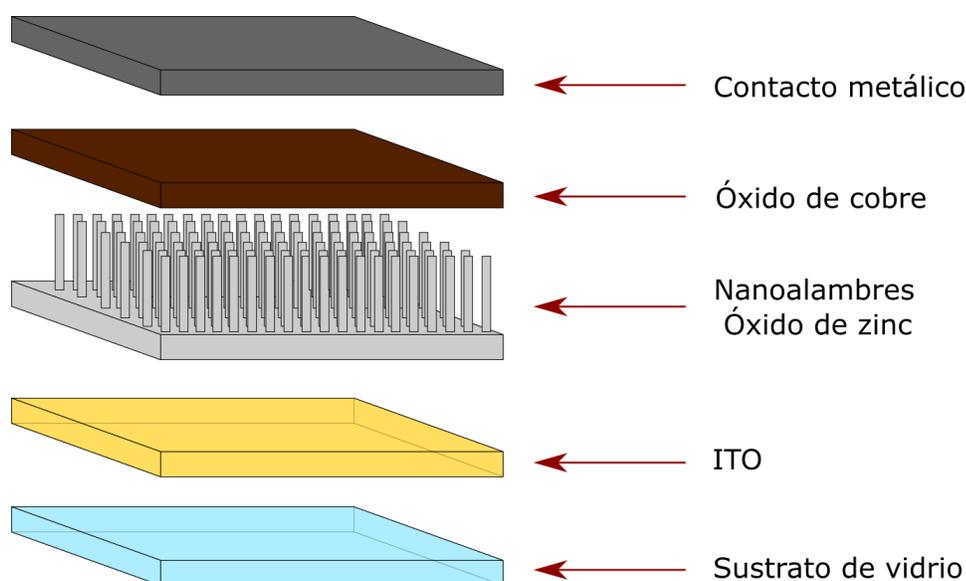


FIGURA 9: ESTRUCTURA DE LA CELDA SOLAR.

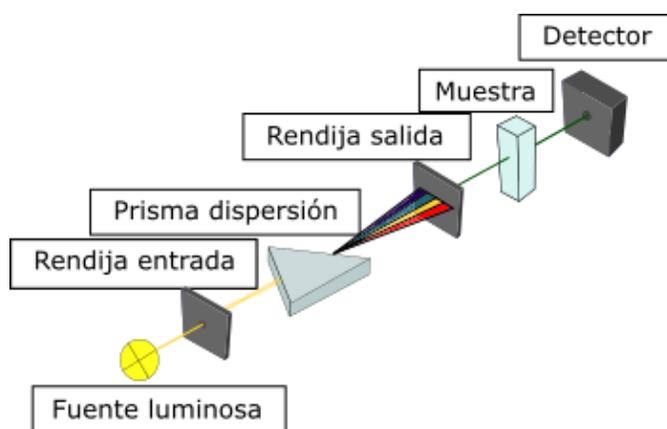
## 1.4 Caracterización óptica

### 1.4.1 Espectrofotometría UV-Visible

Para medir absorbancia se utilizó un sistema óptico como se muestra en la **Figura 10**. En este arreglo óptico la luz pasa a través de una muestra en una determinada longitud de onda en el ultravioleta o del espectro visible. Se mide la absorbancia a cada longitud de onda y se obtiene un gráfico de la absorbancia en función de la longitud de onda o de la frecuencia.

La absorbancia puede utilizarse de manera cuantitativa, para obtener la concentración de una muestra. También puede ser utilizado de manera cualitativa para identificar un compuesto combinado, mas no es tan útil para identificar especies como lo es otro tipo de espectroscopía.

Por un lado, la energía (o longitud de onda) a la cual se registra una banda en el espectro de absorción es característica de los niveles de energía de la molécula y, por el otro, la altura de la banda es proporcional a la concentración de moléculas que absorben.



**FIGURA 10: ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DE UN ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE [60].**

Cuando un fotón golpea una molécula y es absorbido, la molécula es promovida a un estado energético más excitado. La luz UV-visible tiene la suficiente energía para mover los electrones a un estado electrónico más alto.

El espectro de absorbancia es una medición que señala cuánta cantidad de luz es absorbida por la muestra. Para obtenerla, se partió de la medición de la intensidad de la luz transmitida. La transmitancia se encuentra determinada por la relación entre la intensidad de la luz inicial y la captada por el detector:

$$T = I/I_0 \quad (6)$$

La absorbancia se describe mediante la ecuación siguiente:

$$A = -\log(T) \quad (7)$$

Un parámetro importante para el diseño de celdas solares es el coeficiente de absorción  $\alpha$ , el cual indica cuánto puede penetrar un haz de luz de una longitud de onda particular a un material, antes de que sea absorbido. Para calcular el coeficiente de absorción se sigue la siguiente ecuación:

$$\alpha = (2.303) \frac{A}{d} \quad (8)$$

Donde  $d$  es el grosor o distancia dentro de la muestra.

Por medio de los análisis de absorbancia con *espectrofotometría UV-Visible* se compararon las dos rutas de síntesis de las películas. Se utilizó como vía rápida para encontrar la ruta de depósito óptima para la formación del CuO, y así proceder con las demás caracterizaciones; además, se obtuvieron espectros de absorción para determinar su  $E_g$  por el método de *Tauc Plot*. Los espectros de absorción UV-Vis de las muestras fueron obtenidos en el intervalo de 300 a 1100 nm utilizando un espectrofotómetro *Genesys 10S – UV-VIS de Thermo Scientific* con una lámpara de xenón, en el laboratorio de Caracterización de Materiales de la ENES Morelia.

### ***Estimación del band gap***

El band gap de los materiales es un parámetro importante que determina la aplicación de las películas. Es estimado usando la ecuación:

$$\alpha = \left(\frac{A}{hv}\right)(hv - E_g)^n \quad (9)$$

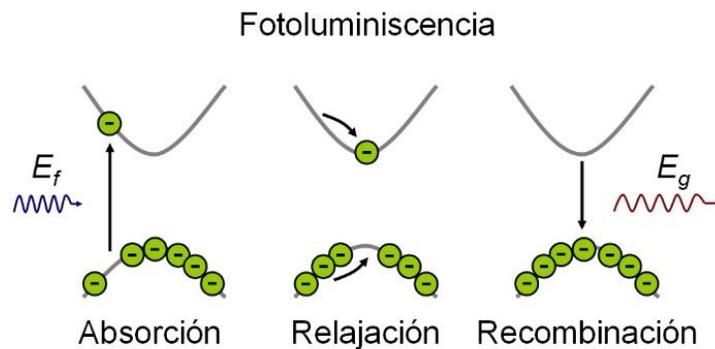
Donde  $n = 1/2, 2, 2/3, 3$  para transiciones permitidas directas e indirectas, y para transiciones prohibidas directas e indirectas.

Para materiales de band gap directo,  $n = 1/2$ , y  $n = 2$  para materiales de band gap indirecto. La gráfica de  $\alpha^2$  o  $(\alpha h\nu)^2$  contra la energía de los fotones  $h\nu$ , con extrapolación de la parte recta de la curva al coeficiente de absorción cero, da la energía del band gap para materiales de band gap directo. La gráfica de  $\frac{1}{\alpha^2}$  o  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  contra la energía de los fotones  $h\nu$  con extrapolación a cero da la energía del band gap para materiales de band gap indirecto [55].

### 1.4.2 Fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia se llevó a cabo para caracterizar y estudiar la recombinación de carga en las muestras, afectada por la morfología de la capa o la arquitectura de las muestras; además se utilizó en la detección de la presencia de defectos e impurezas dentro del material. Esta técnica también puede ser utilizada para estudiar defectos cristalinos, como vacantes atómicas (huecos en la estructura) y sustituciones.

Esta técnica está asociada a la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica. Consiste en que el material absorba energía en forma de luz, y este después sufra una pérdida de una parte de esa energía también en forma de luz. La pérdida o ganancia de energía se obtiene haciendo que los electrones ganen o pierdan energía (**Figura 11**).



**FIGURA 11: PASOS DE LA FOTOLUMINISCENCIA [61].**

En la **Figura 12** está representada la configuración del espectrómetro de fotoluminiscencia. Las mediciones se llevan a cabo con ayuda de los espejos, mediante los cuales un haz de luz

es dirigido hasta la muestra. La luz emitida por la muestra es recogida con unas lentes y se dirigen con espejos hasta llegar al monocromador. En el monocromador hay una “red de difracción” que se encarga de descomponer la luz en los colores que la conforman; a la salida del mismo se encuentra un detector encargado de medir la luz que sale del monocromador, para después enviar las señales a un ordenador, donde es generado el espectro.

Mediante el apoyo del grupo de Óptica de Semiconductores del Instituto de Física de Estado Sólido de la Universidad de Bremen, este método fue utilizado para caracterizar la emisión de las películas delgadas de CuO. El equipo utilizado fue un láser de HeCd IK3552R-G Kimmon, con una longitud de onda de excitación de 325 nm y una potencia de 1000 mW/cm<sup>2</sup>. El espectro fue grabado con un espectrómetro Avantes con una resolución especial de 2 nm. Se utilizó un filtro para la luz láser reflejada elásticamente y que es varios ordenes de magnitud más intensa que la emisión de PL de los estados de transición.

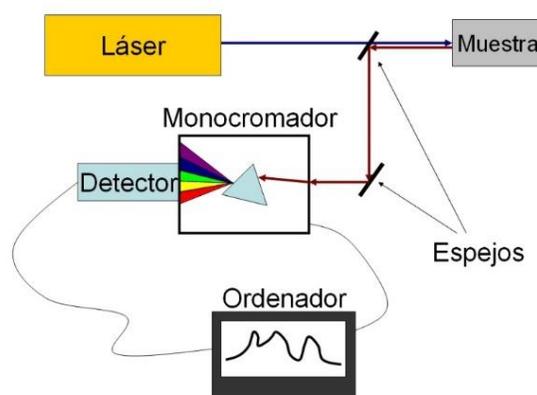


FIGURA 12: ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DEL ESPECTRÓMETRO DE FOTOLUMINISCENCIA [61].

### 1.4.3 Espectroscopía Raman

El análisis por espectroscopía Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra, debido a la excitación de las moléculas a nivel vibracional o rotacional. La diferencia de energía entre los de los fotones incidentes y los dispersados se analiza con un espectrómetro óptico para generar el espectro vibracional “Raman” el cual es único para cada tipo compuesto y sirve como una “huella digital” para identificarlo.

Los espectros obtenidos a partir de esta técnica se pueden utilizar de diferentes formas. Mediante el estudio de la vibración de los átomos es posible descubrir la composición química, la identificación de especies y fases cristalinas.

En la **Figura 13** se muestra un esquema del funcionamiento de un espectrómetro Raman. El espectro Raman se obtiene irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible, ultravioleta o infrarroja, y con un espectrómetro adecuado se registra la radiación dispersada a un cierto ángulo.

Mediante esta técnica se caracterizaron diversas muestras de películas delgadas de CuO, con diferentes parámetros en los procesos de síntesis y tratamientos térmicos. Las mediciones fueron realizadas en la Universidad Veracruzana, en un Microscopio Raman *Thermo Scientific DXR Raman*.

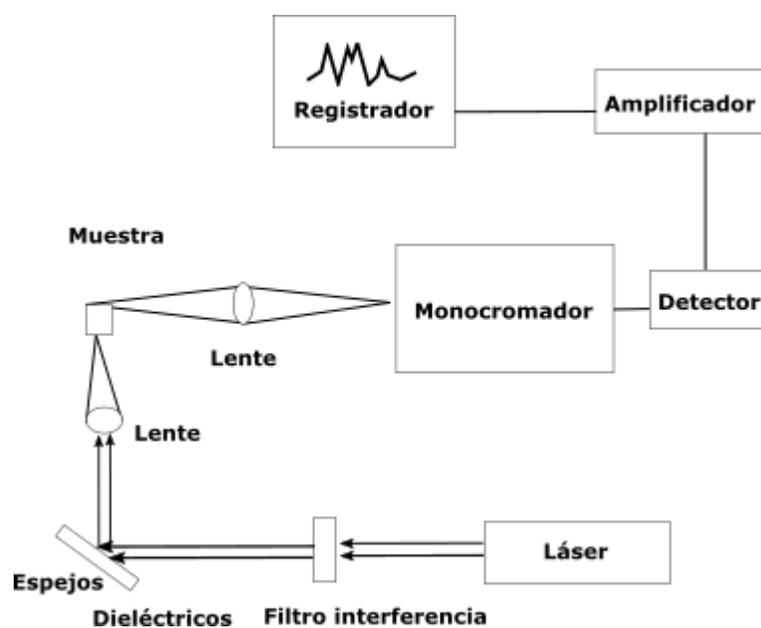


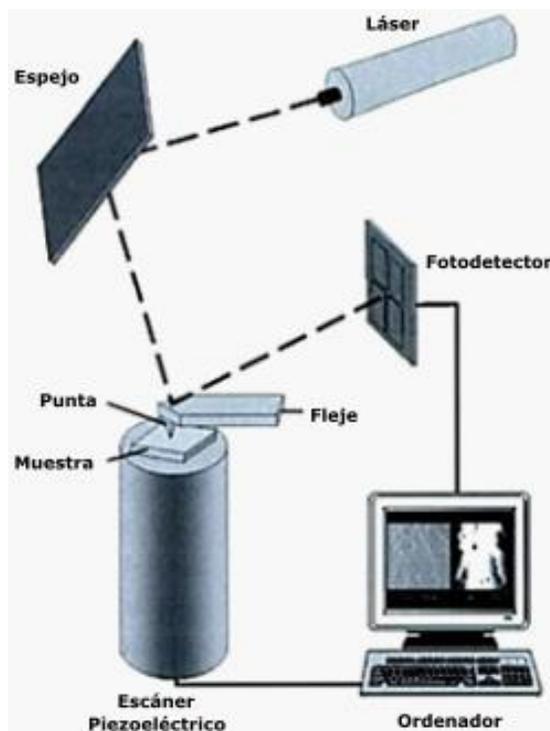
FIGURA 13: DIAGRAMA DE UN ESPECTRÓMETRO RAMAN [62].

#### 1.4.4 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes de superficies a escala molecular. Pertenece a una amplia familia de microscopios, basados todos ellos en la medida de las pequeñas interacciones existentes entre una punta acabada en un átomo y la superficie que se requiere estudiar. Esta técnica de caracterización es una herramienta eficaz para el estudio de superficies en el rango de nanómetros. A través de estas mediciones es posible estimar las variaciones de espesor de las muestras de CuO.

En la **Figura 14** se muestra un esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. El equipo consta de una punta montada sobre un fleje con la cual se realiza un barrido sobre la superficie de la muestra, la cual se sitúa sobre un escáner piezoeléctrico. El funcionamiento del microscopio se basa en el control por un ordenador de la fuerza ejercida por la punta durante el barrido.

Diversos tipos de fuerzas están presentes cuando la punta es aproximada a la superficie del material, la generación de señales en el AFM se basa esencialmente en fuerzas repulsivas interatómicas (del tipo Van Der Waals) que son de una naturaleza extremadamente de corto alcance, si imaginamos la punta interactuando con un solo átomo, implicaría que el contacto directo de la punta con la superficie de la muestra es confinado a un área extremadamente pequeña.



**FIGURA 14: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA [63].**

La caracterización bajo esta técnica fue realizada en la Universidad de Bremen, en un Microscopio de Fuerza Atómica de la marca *JPK Berlin Germany*.

### 1.4.5 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es la técnica más ampliamente utilizada para observar morfologías y superficies de minerales. La técnica consiste en realizar un barrido con un haz de electrones, los cuales interactúan con la superficie de la muestra barriendo con continuas idas y venidas. De esta interacción resultan tres tipos de electrones: los electrones retrodispersados, los electrones Auger y los electrones secundarios. Todos estos electrones pueden ser recogidos por diferentes detectores. Los electrones secundarios son originados en las bandas de conducción o de valencia de la muestra en las proximidades del haz incidente, lo que los convierte en los más adecuados para generar imágenes con mayor resolución.

El microscopio electrónico de barrido cuenta con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y un detector de energía dispersiva que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra, así como llevar a cabo análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

El filamento de tungsteno es calentado por el pasaje de corriente. Los electrones emitidos termoiómicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio. Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, para finalmente ser procesadas y visualizadas en un monitor.

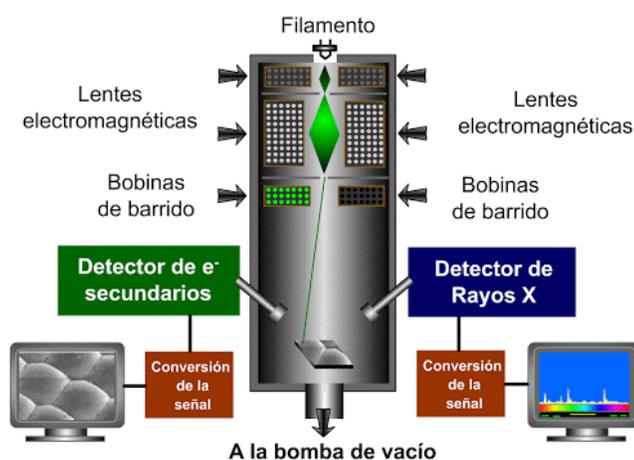


FIGURA 15: ESQUEMA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO Y SUS COMPONENTES [64].

Mediante esta técnica de caracterización se analizaron películas delgadas con diferentes condiciones de depósito (agitación y tiempo de síntesis), con la finalidad de comparar tanto los tamaños de partícula y cúmulos formados, como los espesores de las películas. El análisis fue realizado en el Laboratorio de Microscopía de la ENES Morelia, en un Microscopio Electrónico de Barrido (*JSM-IT300*) en la modalidad de emisión termoiónica.

## Capítulo 2

### Método experimental

Para llevar a cabo el estudio de los materiales planteados al principio de esta investigación, en este capítulo se presenta la metodología utilizada para la fabricación de las muestras y sus respectivas caracterizaciones, además de su aplicación dentro de la arquitectura de una celda solar híbrida.

Las películas delgadas de CuO fueron depositadas por el método de CBD, de modo que las variables de estudio fueron la temperatura, agitación, concentración y tiempos de síntesis para controlar sus espesores. El CuO fue depositado tanto en sustratos de vidrio, como en sustratos con ITO, para analizar el comportamiento en ambos sustratos y aplicarlas posteriormente en celdas solares. La caracterización de las propiedades estructurales se realizó mediante espectroscopía Raman. La caracterización óptica, eléctrica y morfológica se hizo por medio de las técnicas de espectrofotometría UV-Vis, fotoconductividad, microscopía electrónica de barrido (SEM), respectivamente. Para la caracterización eléctrica se hicieron mediciones de corriente-voltaje (I-V).

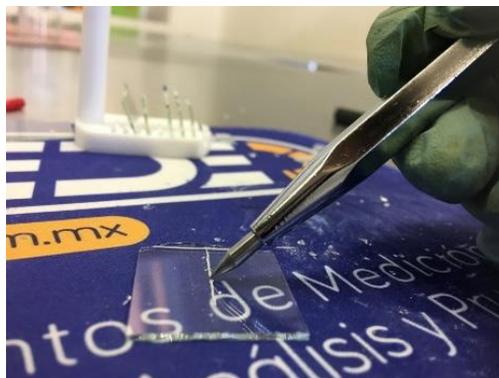
#### 2.1 Fabricación de las muestras

##### *2.1.1 Preparación de los sustratos y depósito de películas delgadas*

###### **Limpieza de sustratos de ITO**

Para los experimentos realizados en este trabajo se utilizaron sustratos comerciales de vidrio y de ITO sobre vidrio (60 nm de espesor).

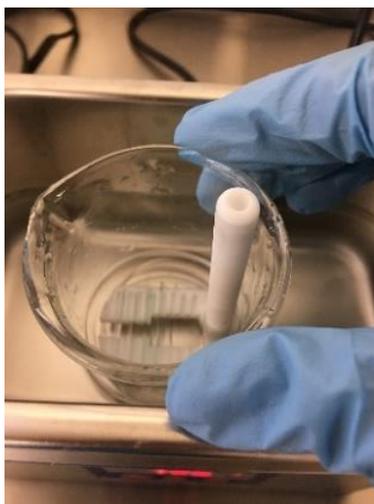
Los sustratos fueron cortados con la medida de 1.5 x 2.5 cm, como se muestra en la **Figura 16**.



**FIGURA 16: CORTE DE SUSTRATOS.**

Para el proceso de limpieza se utiliza el siguiente método asistido por ondas ultrasónicas (**Figura 17**), a una potencia de 30W para remover polvo e impurezas:

1. Se sumergen los sustratos en una mezcla de agua des-ionizada (DI H<sub>2</sub>O) y jabón líquido comercial. 2 ciclos de 7 minutos, cambiando la mezcla en cada ciclo.
2. Los substratos se sumergen en agua DI. 2 ciclos de 7 minutos, cambiando el agua en cada uno.
3. Por último, los substratos se sumergen en acetona durante un ciclo de 7 minutos.



**FIGURA 17: LIMPIEZA DE SUSTRATOS CON ULTRASONIDO.**

### 2.1.2 Síntesis y depósito de CuO por baño químico

Para esta investigación fueron probadas dos rutas de depósito por baño químico.

Para optimizar el proceso, se probaron diferentes condiciones de tiempo y temperatura, con el objetivo de obtener la ruta más rápida y eficiente, manteniendo constantes la concentración y la agitación.

Películas delgadas de CuO se obtienen mediante una solución de cloruro de cobre 0.1M, complejada con hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH). Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio y de ITO.

En la Tabla 1 se muestran las especificaciones de los reactivos utilizados en los procesos.

**TABLA 1: REACTIVOS UTILIZADOS PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE CUO POR CBD.**

<i>Reactivos</i>	Concentración	Cantidad	Proveedor
<i>Cloruro de cobre (CuCl<sub>2</sub>)</i>	1M	1.7048 g	Sigma – Aldrich
<i>Hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH)</i>	30-33 %	5 ml	Sigma – Aldrich
<i>Agua desionizada</i>	---	100 ml	-

#### *Ruta de depósito 1*

El proceso de síntesis consiste en lo siguiente:

1. Se disuelven 1.7048 g de cloruro de cobre II dihidratado (CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) en 100 ml de agua des-ionizada para obtener una solución de cloruro de cobre 0.1M. La solución es sometida a agitación magnética y temperatura ambiente durante 10 minutos, hasta que se torna transparente.
2. Los sustratos son introducidos verticalmente, y se comienza a incrementar la temperatura.
3. Cuando la solución alcanza una temperatura de 60°C, se adicionan 5 ml de hidróxido de amonio gota a gota.
4. Se eleva la temperatura hasta 80°C. Al alcanzarla, se mantiene constante durante 50 minutos.

5. Los substratos son retirados de la solución, para ser limpiados en un baño ultrasónico con agua DI, a una potencia de 50W durante 5 minutos.



**FIGURA 18: TRATAMIENTO ULTRASÓNICO POST-SÍNTESIS.**

### ***Ruta de depósito 2***

Esta ruta consiste en la siguiente metodología:

1. Se prepara una disolución de 1.7048 g de cloruro de cobre II dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en 100 ml de agua desionizada para obtener 0.1 M de solución de cloruro de cobre. Se mezcla durante 1 hora a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ).
2. Transcurrido el tiempo de agitación, 5ml de hidróxido de amonio son adicionados gota a gota al mismo tiempo que se comienza a calentar la solución.
3. Después de dos minutos de calentamiento, se introducen los substratos, sostenidos verticalmente por el soporte.
4. Al alcanzar una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , se esperan 5 minutos para retirar los sustratos de la solución.
5. Los substratos son retirados de la solución, para ser limpiados en un baño ultrasónico con agua D.I., similar a la ruta de depósito 1.

El proceso de depósito definido por la variación de temperatura en el tiempo de las dos diferentes rutas se muestra en la **Figura 19**.

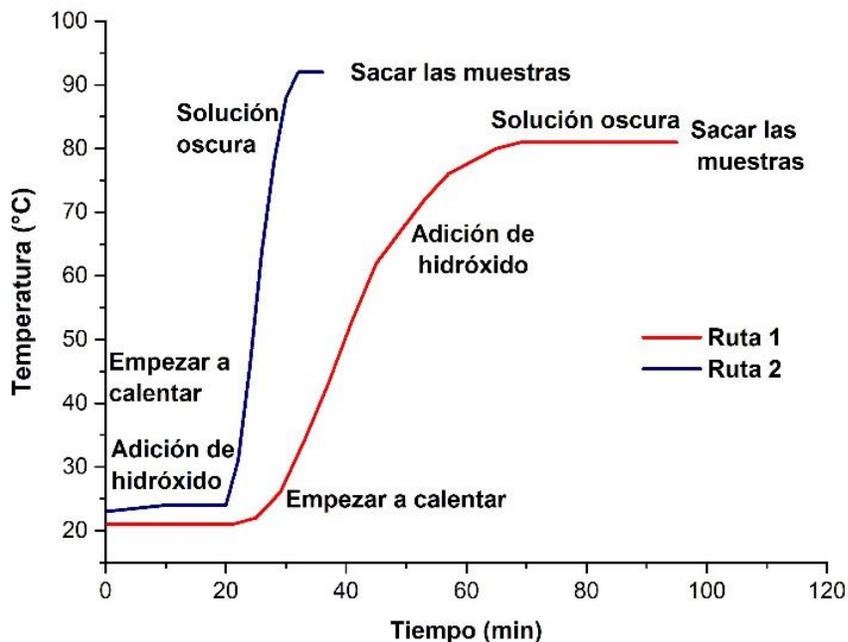


FIGURA 19: COMPARACIÓN DE LAS RAMPAS DE CALENTAMIENTO DE LOS PROCESOS.

La comparativa de ambos procesos indica mayor rapidez y estabilidad en la ruta 2, además que, en este, se verifica la obtención efectiva de  $\text{CuO}$ , la cual será discutida en el capítulo 3.

Los parámetros utilizados en cada uno de los procesos se muestran en la **Tabla 2**, donde los valores indicados en color rojo son los que fueron variados, mientras que los demás se mantuvieron iguales en todos los procesos.

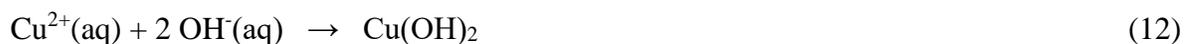
TABLA 2: VARIABLES UTILIZADAS PARA EL DEPÓSITO DE  $\text{CuO}$  POR CBD

Agitación (rpm)	Tiempo de depósito (min)	Cantidad de $\text{NH}_4\text{OH}$ (ml)	Temperatura máxima del proceso ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura/Tiempo de tratamiento térmico ( $^{\circ}\text{C/hr}$ )
<b>Procesos a diferentes tiempos de depósito</b>				
700	<b>1</b>	5	92	400/1
700	<b>3</b>	5	92	400/1
<b>Procesos a diferentes concentraciones</b>				
700	5	<b>5</b>	92	300/1
700	5	<b>6</b>	92	300/1
700	5	<b>7</b>	92	300/1
700	5	<b>8</b>	92	300/1
<b>Procesos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico</b>				
1100	15	5	92	<b>NO</b>

1100	15	5	92	<b>300/1</b>
1100	15	5	92	<b>400/1</b>

### *Síntesis de CuO*

La síntesis de CuO por el método de CBD puede ser ilustrada de la siguiente manera:



En la primera parte de la síntesis para ambas rutas, el  $\text{CuCl}_2$  es descompuesto en iones de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cl}^{-}$  mediante la preparación de la solución de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . El  $\text{NH}_4\text{OH}$ , que actúa como reactante, es añadido en diferentes etapas en los dos procesos. Los grupos hidroxilo obtenidos de la disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  reaccionan con los iones de Cu, dejando CuO después del proceso de secado, respectivamente.

Para ambas rutas se forma una solución clara con la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (a  $60^\circ\text{C}$  para la ruta 1 y a temperatura ambiente para la ruta 2); sin embargo, no se observa precipitación incluso si la solución se mantiene durante un tiempo prolongado, ya que los iones metálicos de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se encuentran en un estado estable. Al aumentar la temperatura de la solución, la reacción se acelera, produciendo la descomposición térmica del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y con ello la precipitación del CuO. El agente complejante, es decir,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , libera iones metálicos de cobre debido al incremento de temperatura de la reacción. La presencia de complejantes (iones  $\text{NH}_4^{+}$  y  $\text{OH}^{-}$ ) en el baño retarda la liberación de los iones metálicos durante la disociación del  $\text{CuCl}_2$  y elimina así la precipitación espontánea de CuO. [12, 64 - 68]

### *Mecanismo de formación de la película*

La película de CuO puede formarse mediante dos mecanismos:

- Las especies iónicas disueltas pueden adherirse al sustrato mediante un mecanismo de crecimiento ión por ión.
- Las partículas coloidales pueden formarse en la solución por reacciones de hidrólisis y condensación de las especies disueltas y posteriormente ser atraídas al sustrato por interacciones electrostáticas o de Van der Waals.

Sin embargo, el depósito de películas delgadas no sólo está determinado por las variables de la solución química, sino también por el proceso de nucleación del sólido sobre la superficie del sustrato. Esto determinará la tasa de crecimiento y la morfología de la película [65].

### ***Tratamiento térmico post-síntesis***

Para mejorar la cristalinidad y remover los restos de la fase de hidróxido, las películas delgadas fueron sometidas a tratamiento térmico después de la síntesis. Asimismo, este genera una mejora de la calidad de dichas películas [66], disminuyendo su porosidad.

Como se indica en la Tabla 2, los sustratos son sometidos a tratamiento térmico, a 300°C y 400°C durante un tiempo de 1 hora para remover las fases hidróxidas aún presentes después de la síntesis, además de transformar todo el  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado en las reacciones intermedias en  $\text{CuO}$ .

En la **Figura 20** se pueden observar las muestras obtenidas.



**FIGURA 20: PELÍCULAS DELGADAS DE  $\text{CuO}$  DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO.**

### **2.1.3 Fabricación de nanoestructuras con $\text{ZnO}$**

Los nanoalambres de  $\text{ZnO}$  fueron sintetizados bajo el método de deposición química húmeda (*wet-chemical deposition*), también conocido como hidrotermal, el cual se llevó a cabo utilizando los reactivos indicados en la **Tabla 3**.

### *Síntesis de ZnO*

Las capas de nanoalambres son depositadas sobre sustratos de ITO. El depósito se lleva a cabo por medio de dos etapas: el depósito de la capa semilla y el crecimiento de los nanoalambres de ZnO.

La formación de la capa semilla se da a través del siguiente mecanismo [67]:



Esta reacción de sustitución implica algunas reacciones de acoplamiento. Primero la esterificación entre  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y el etanol produce aniones  $\text{OH}^-$ :



Enseguida, estos aniones  $\text{OH}^-$  reaccionan con los cationes  $\text{Zn}^{2+}$  y forman los cristales de ZnO:



La síntesis en fase líquida de los nanoalambres de ZnO puede ser ilustrada de la siguiente manera:



La síntesis se efectúa en dos etapas bajo la siguiente metodología:

#### **Depósito de capa semilla:**

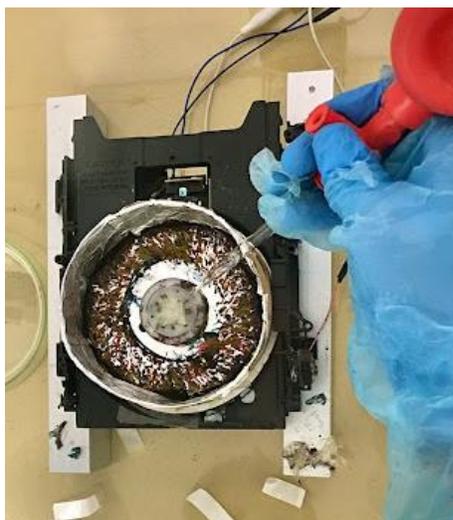
Se prepara una solución con 1.3 g de acetato de zinc di-hidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y 10 ml de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). La solución es agitada durante dos horas con un mezclador magnético, añadiendo lentamente, y a partir de los primeros 20 minutos de agitación, 10 gotas de dietanolamina ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ) como estabilizante (**Figura 21**).



**FIGURA 21: ADICIÓN DE DIETANOLAMINA.**

Se utilizaron sustratos de ITO de 1.5x1.5 cm. Previamente son limpiados en baño ultrasónico a 50 W utilizando agua des-ionizada, acetona e isopropanol, durante 15, 10 y 15 minutos respectivamente, secándolos con aire entre cada ciclo.

La solución se deposita sobre los sustratos con el método de *spin coating* (**Figura 22**) a 6000 r.p.m. durante 40 segundos, dejando caer gota a gota con una pipeta sobre el sustrato, hasta cubrir toda la superficie de este.



**FIGURA 22: DEPÓSITO DE LA SOLUCIÓN POR *SPIN COATING*.**

Finalmente, los sustratos son sometidos a tratamiento térmico durante 2 horas y a 500°C, utilizando una rampa de 30 minutos en un Horno Prendo MF-3R.

### Crecimiento de nanoalambres de ZnO:

9.6 g de hidróxido de potasio (KOH) y 6 g de nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) son disueltos por separado, en 40 ml de D.I.  $\text{H}_2\text{O}$ . Se dejan agitar por 15 minutos a temperatura ambiente. Enseguida, se vierte la solución de KOH en la de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  sin interrumpir la agitación durante 20 minutos y hasta que la solución se torna transparente.

El vaso con la solución resultante es introducido dentro de otro vaso de precipitados de 250 ml a “baño maría”, rellenando el volumen entre ambos vasos con agua. Los sustratos son introducidos a la solución, con la capa semilla depositada previamente dirigida hacia abajo, con ayuda de un soporte. El vaso de precipitados es tapado utilizando papel aluminio, cuidando aislar la solución del agua del “baño maría”.

Se realiza un calentamiento bajo agitación constante, hasta alcanzar los  $80^\circ\text{C}$  por 5, 10, 15 y 20 minutos. Una vez retirados los sustratos del baño, se enjuagan con D.I.  $\text{H}_2\text{O}$  y se dejan secar en una caja Petri en condiciones ambientales.

Con el propósito de disminuir el número de defectos en la superficie de los nanoalambres, una capa ultradelgada de poliestireno es depositada sobre los sustratos a partir de una solución en tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) al 0.78 wt% a 6000 r.p.m. durante 60 segundos.

TABLA 3. REACTIVOS UTILIZADOS PARA LA FABRICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ZNO

Reactivos	Concentración	Cantidad	Proveedor
Acetato de zinc di-hidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	$\geq 98\%$	1.3 g	Sigma – Aldrich
Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	$>99\%$	10 ml	Jalmek
Dietanolamina ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ )	$\geq 99\%$	10 gotas	Merck Millipore
Hidróxido de potasio (KOH)	90%	9.6 g	Sigma – Aldrich
Nitrato de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )	98%	6 g	Sigma – Aldrich
Tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )	$\geq 99.5\%$		Jalmek
Poliestireno			

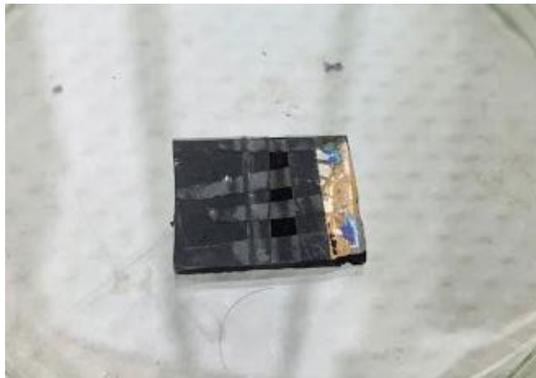
### Depósito de CuO:

Para el depósito de la película de CuO se siguió la **Ruta de depósito 2**.



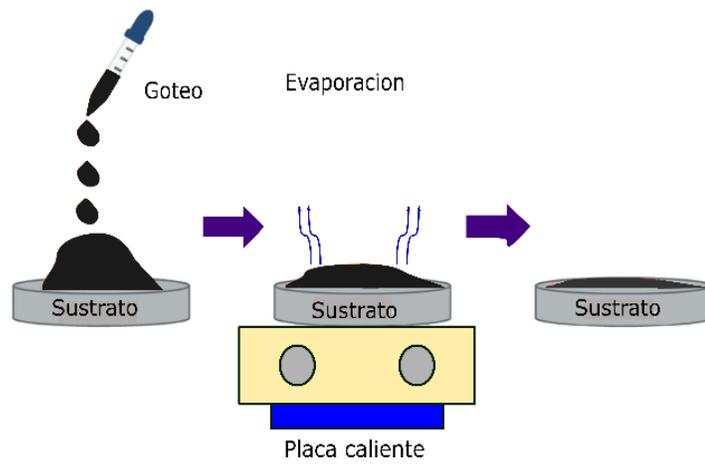
**FIGURA 23: PELÍCULA DELGADA DE CuO DEPOSITADA SOBRE ZnO.**

Para finalizar se definen las áreas de contacto enmascarando con cinta adhesiva la muestra, dejando libres zonas rectangulares, como se muestra en la **Figura 24**. El contacto metálico es fundido a la temperatura de 90 °C, para después ser depositado sobre el sustrato, tratando de quitar la escoria antes de su depósito.



**FIGURA 24: ENMASCARADO DE ÁREAS DE CONTACTO.**

Los contactos de aleación de Field son depositados por *drop casting* (**Figura 25**) en una placa de calentamiento sobre el sustrato previamente enmascarado con cinta adhesiva y fundido sobre un área de 0.07 cm<sup>2</sup> definida por la mascarilla de cinta.



**FIGURA 25: DEPÓSITO DE CONTACTOS (MÉTODO *DROP CASTING*).**

## Capítulo 3

### Resultados y discusiones

En el capítulo anterior se describieron los procesos de fabricación de películas delgadas, así como sus procesos de medición. En el presente capítulo se presentan los resultados de caracterización de las películas de CuO. Las mediciones de absorbancia se llevaron a cabo para obtener una estimación de la energía del band gap y sus variaciones con respecto a distintos parámetros, como el espesor de las películas; por otra parte, la fotoluminiscencia se utilizó para la identificación de los defectos e impurezas dentro del material; la espectroscopía Raman para la determinación de la composición química e identificación de fases cristalinas; mediante AFM se analizaron los espesores de las películas delgadas; y con MEB se analizó la morfología, además de diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie.

#### 3.1 Análisis de absorbancia con espectrofotometría uv-visible y cálculo de band gap

Antes de fabricar los diodos, las películas delgadas de CuO fueron caracterizadas por la técnica de espectrofotometría de absorbancia para analizar su capacidad de absorción de luz. Se llevó a cabo en primera instancia el análisis comparativo de la ruta 1 y 2. Los espectros para las películas de CuO se muestran en la **Figura 26**, donde se observa notablemente una diferencia entre los espectros de ambas rutas, específicamente relacionada a la intensidad de absorción.

En la ruta 1 se puede apreciar un espectro similar al reportado por Gurav et al., el cual corresponde al  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , de lo cual se puede deducir la presencia de dicho compuesto; esto posiblemente causado por la síntesis incompleta de CuO. Esto indica que la temperatura de

síntesis alcanzada en esta ruta no es lo suficientemente alta para descomponer completamente en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; por lo tanto, el  $\text{CuO}$  parece no haber sido formado bajo esa ruta.

En la segunda ruta, el espectro (línea roja) exhibe un máximo más amplio en los 773 nm, el cual es el característico para el  $\text{CuO}$  [68]. Se han reportado en la literatura máximos en un rango de 450 nm a 650 nm [69, 70, 71] para nanopartículas de  $\text{CuO}$ , y valores entre 700 y 800 nm para nanoalambres de  $\text{CuO}$  [72].

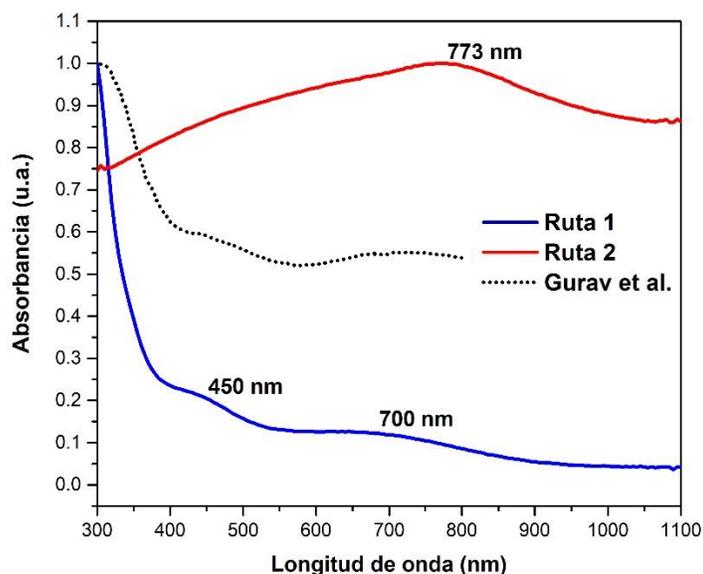


FIGURA 26: ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LA RUTA 1 Y 2 Y ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  REPORTADO POR GURAV ET AL. [73]

### 3.1.1 Dependencia de la absorbancia con la agitación de la solución.

En la **Figura 27** se aprecia una mayor absorbancia en la muestra a 700 rpm. Esto es debido a que, como la solución se encuentra agitándose a una menor velocidad, más cantidad de partículas se acumulan sobre la superficie de la muestra; por lo tanto, la película final es de mayor espesor. Esto se deduce mediante la absorbancia, ya que de acuerdo con la ley de Beer-Lambert, el coeficiente de absorción depende del espesor de la película [74], además se puede apreciar a simple vista con el color y transparencia de la muestra.

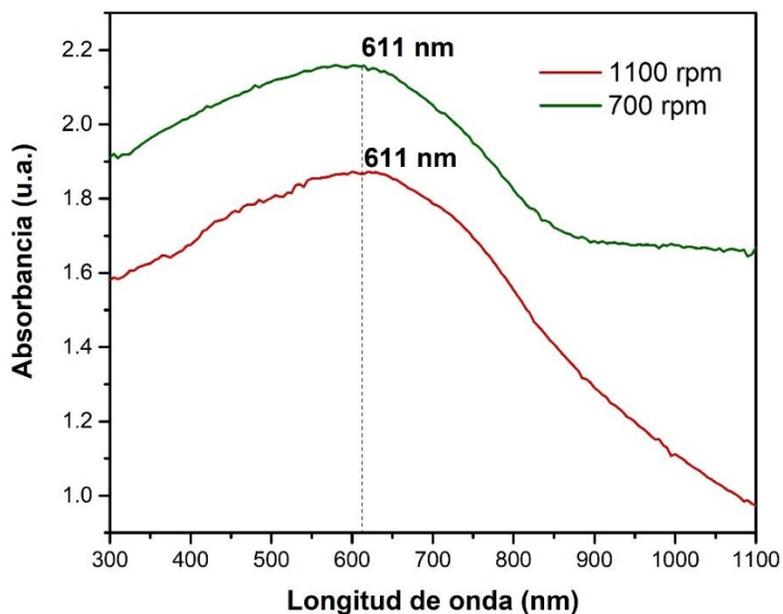


FIGURA 27: VARIACIÓN DE LA ABSORBANCIA RESPECTO A LA AGITACIÓN.

### 3.1.2 Dependencia de la absorbancia con el pH de la solución.

Como puede verse en la **Figura 28**, la absorción óptica varía con respecto al valor del pH de la solución. El efecto de este en el espectro de absorción de las películas de CuO puede deberse principalmente a las variaciones asociadas con su espesor [10], morfología y rugosidad [75]. Específicamente, se observa un pico máximo entre 700 y 800 nm a partir del pH 10.7, valores observados ante la presencia de nanoalambres de CuO. En la muestra con pH 10 se observan dos picos: el primero localizado en 470 nm, el cual se encuentra dentro del rango reportado para el CuO, y el segundo alrededor de los 900nm. Es posible deducir que un mayor pH no implica una mayor absorción.

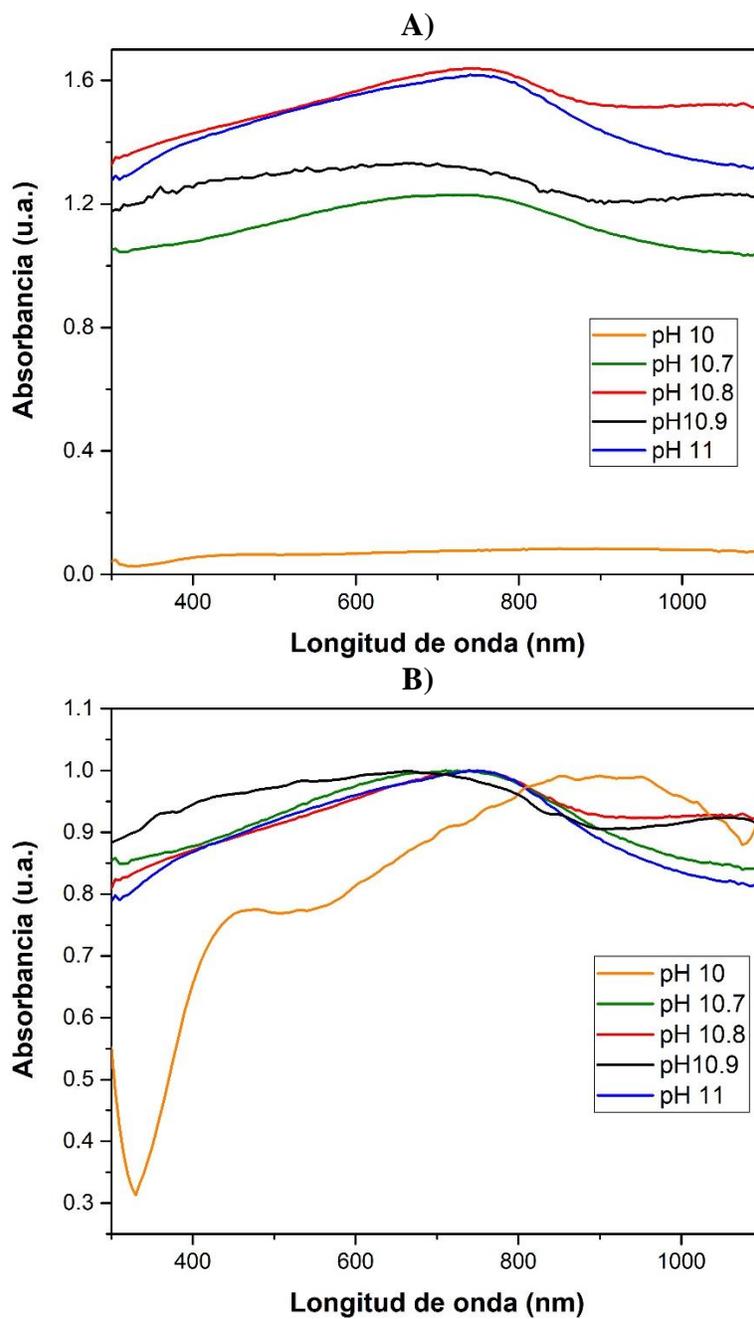


FIGURA 28: A) ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y DEPENDENCIA CON EL pH; B) ESPECTROS DE ABSORCIÓN NORMALIZADOS DE MUESTRAS QUE INDICAN LA FORMACIÓN DE CUO.

### 3.1.3 Dependencia de la absorbancia con el tiempo de síntesis

Los espectros de absorción óptica de las películas delgadas de CuO depositadas a diferentes tiempos de depósito sobre sustratos de ITO fueron estudiados. Con base en el espectro de la **Figura 29**, las películas preparadas con un tiempo de depósito de 5 minutos muestran una mayor absorción comparado con los otros tiempos de depósito. Esto es de esperar, ya que cuanto mayor es el tiempo de deposición, más material se deposita sobre el sustrato y con ello incrementa la absorción.

Se observa que los picos máximos están localizados a 580 nm para las muestras de 3 y 5 minutos, confirmando así la formación de CuO. Para la muestra de 2 minutos se obtuvo un pico a los 670 nm, el cual se encuentra dentro del rango de los nanoalambres de CuO.

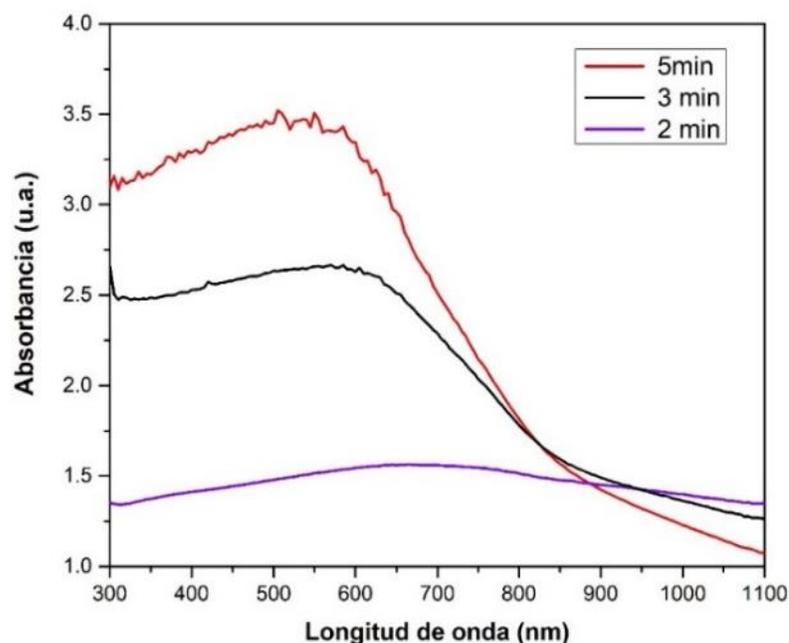
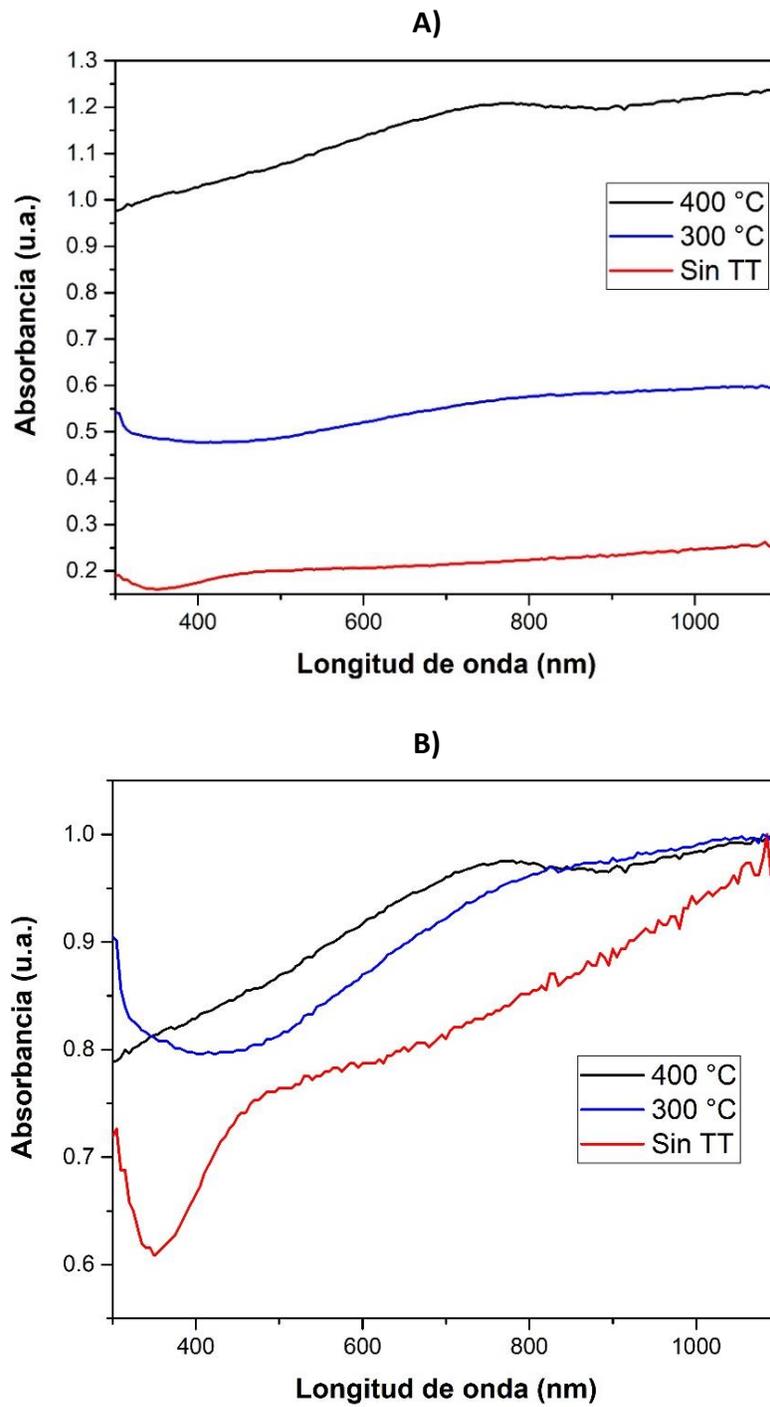


FIGURA 29: DEPENDENCIA DE LA ABSORBANCIA CON EL TIEMPO DE SÍNTESIS.

### 3.1.4 *Dependencia de la absorbancia con la temperatura de recocido*

Para estudiar el impacto de los tratamientos térmicos post síntesis, se analizaron 3 muestras: sin tratamiento térmico, con tratamiento térmico a 300 °C y a 400 °C con la finalidad de eliminar el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  que pudiera aún estar presente en las películas. Estas temperaturas se eligieron ya que el proceso de deshidratación inicia a 200°C [76]. No se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas mayores debido a que, según algunos reportes, se ha encontrado la coexistencia de  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir de 450°C causada por la incorporación de átomos de oxígeno en sitios vacantes [77, 78].

Como se muestra en la **Figura 30**, hay una diferencia notable en los espectros de absorción de las capas bajo dichas condiciones. La muestra sin tratamiento presentó la menor absorción, con un pico amplio y no tan definido alrededor de 500 nm; mientras que la de 400 °C exhibe la mayor absorción, con un máximo centrado en 760 nm asociado al  $\text{CuO}$  [79]. En el espectro de la muestra sin tratamiento térmico se observa un pico menos pronunciado en alrededor de 500 nm, el cual indica la formación de  $\text{CuO}$ . En la sección 3.4 se discute el cambio de morfología debido al tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Por lo tanto, se observa que la absorción se ve modificada por la temperatura del tratamiento térmico a la que se someten las muestras [80].



**FIGURA 30: A) VARIACIÓN DE LA ABSORBANCIA RESPECTO A LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO; B) ESPECTROS DE ABSORCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS NORMALIZADOS.**

### 3.1.5 *Determinación del band gap*

Para determinar el valor del band gap directo de las películas delgadas se tomó en consideración la ecuación de Tauc, la cual se expresa como  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ . Una gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  contra la energía de los fotones ( $h\nu$ ) en la **Figura 31** dio una zona lineal con pendiente cuya extrapolación a  $\alpha(h\nu) = 0$  proporcionó los valores para la banda prohibida directa de una película delgada fabricada a 1100 rpm y a temperaturas de tratamiento térmico de 0°C, 300°C y 400°C.

**TABLA 4: RELACIÓN TRATAMIENTO TÉRMICO Y CAMBIOS DE BAND GAP Y TAMAÑO DE PARTÍCULA.**

<b>CuO</b>	<b>Tamaño de partícula (um)</b>	<b>Band Gap (eV)</b>
Sin tratamiento térmico	2.88	2.80
Con tratamiento a 300 °C	3.50	2.78
Con tratamiento a 400 °C	4.35	1.42

El band gap de cada muestra está representado en la **Tabla 4**. Se observó que incrementando la temperatura de los tratamientos térmicos se originaba un decremento en el valor de  $E_g$ . Esto indica una mejora de la calidad de la película debido al tratamiento térmico de los defectos estructurales. Además, se pudo observar que el ancho de banda disminuye incrementando el tamaño de partícula.

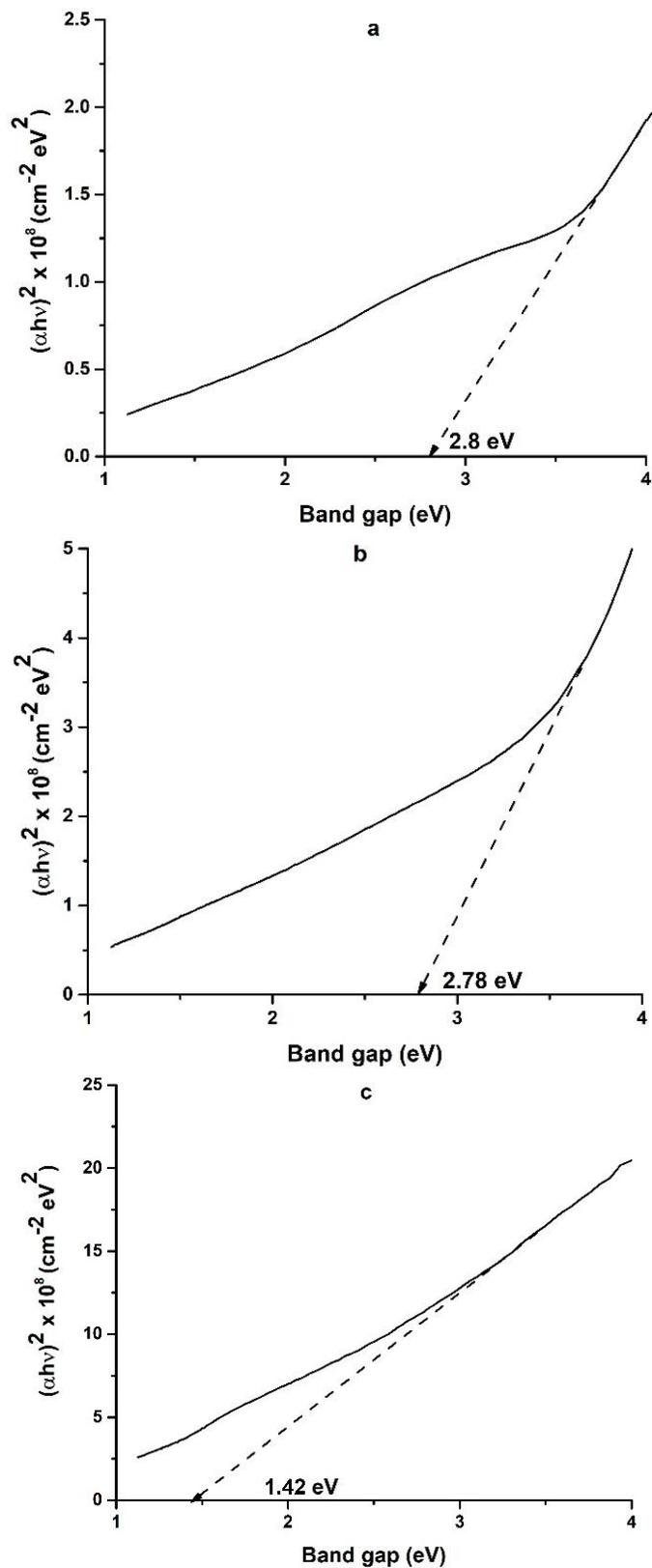


FIGURA 31: ENERGÍA DEL BAND GAP A DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMIENTO TÉRMICO (a) 0°C; (b) 300°C; (c) 400°C.

Sin embargo, de acuerdo con los datos obtenidos para el band gap y en las mediciones de absorbancia, se puede inferir que no se llevó a cabo la formación de CuO en la muestra sin tratamiento térmico y en la que se aplicó una temperatura de 300°C. Los valores del band gap de dichas muestras se encuentran muy próximos al del Cu(OH)<sub>2</sub>, el cual según un estudio reportado por Gurav et al. se encuentra alrededor de 3 eV [73], lo cual permite aseverar que no se completó su descomposición.

Se analizaron además muestras depositadas a 700 rpm con distinto pH, como se muestra en la **Figura 32**. Los resultados obtenidos fueron 0.72 eV, 1.26 eV, 1.55 eV y 1.78 para las muestras con pH de 11, 10.9, 10.8 y 10.7, respectivamente.

Los valores más bajos de la brecha energética pueden deberse a la absorción que implica estados de defecto, pues estos pueden reducir la banda prohibida [81], mejorando el rango de respuesta a la luz del material. Sin embargo, un exceso de defectos puede producir cambios tanto en las propiedades eléctricas como de la interfaz.

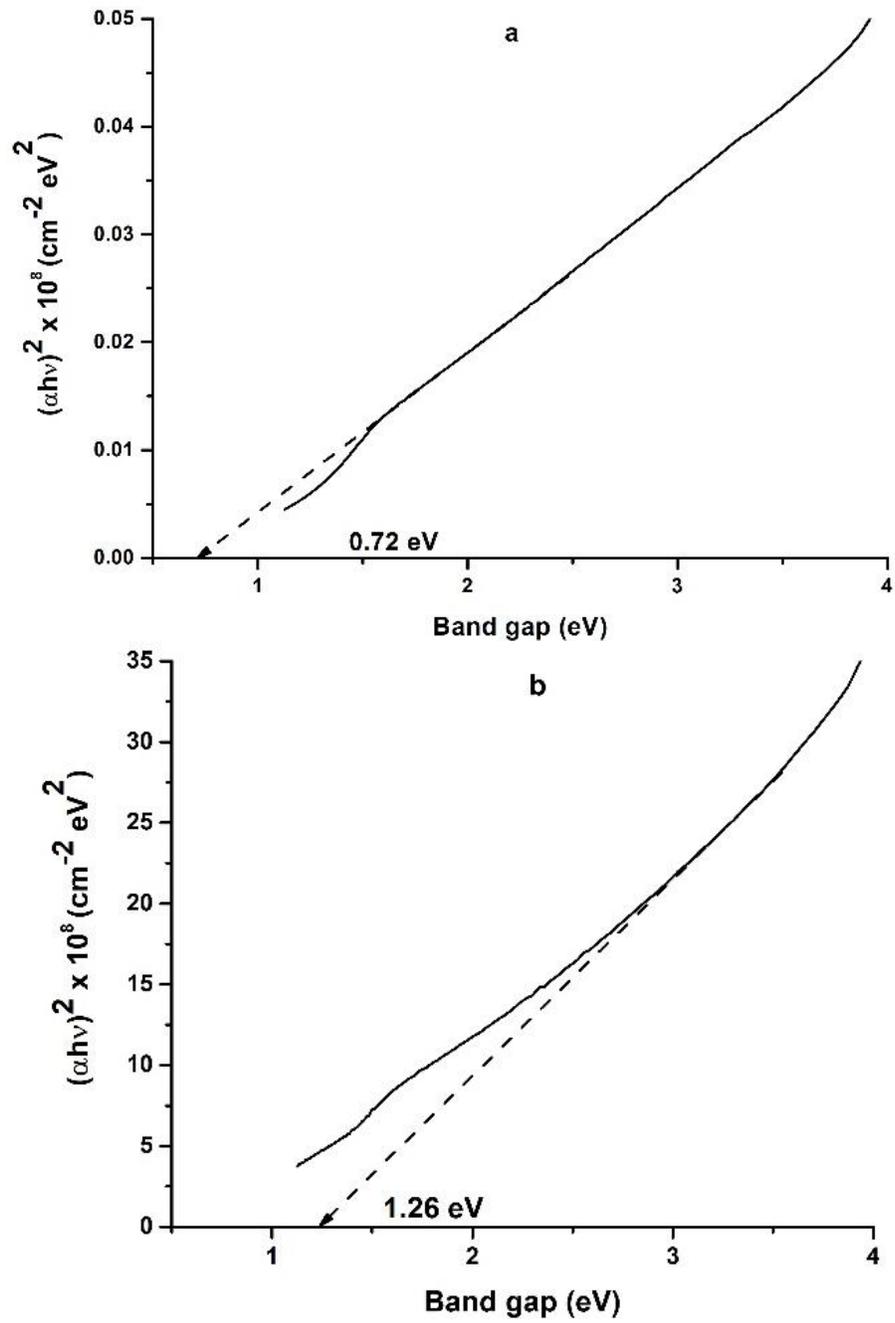


FIGURA 32: ENERGÍA DEL BAND GAP A DIFERENTES PH (a) 11; (b) 10.9; (c) 10.8.

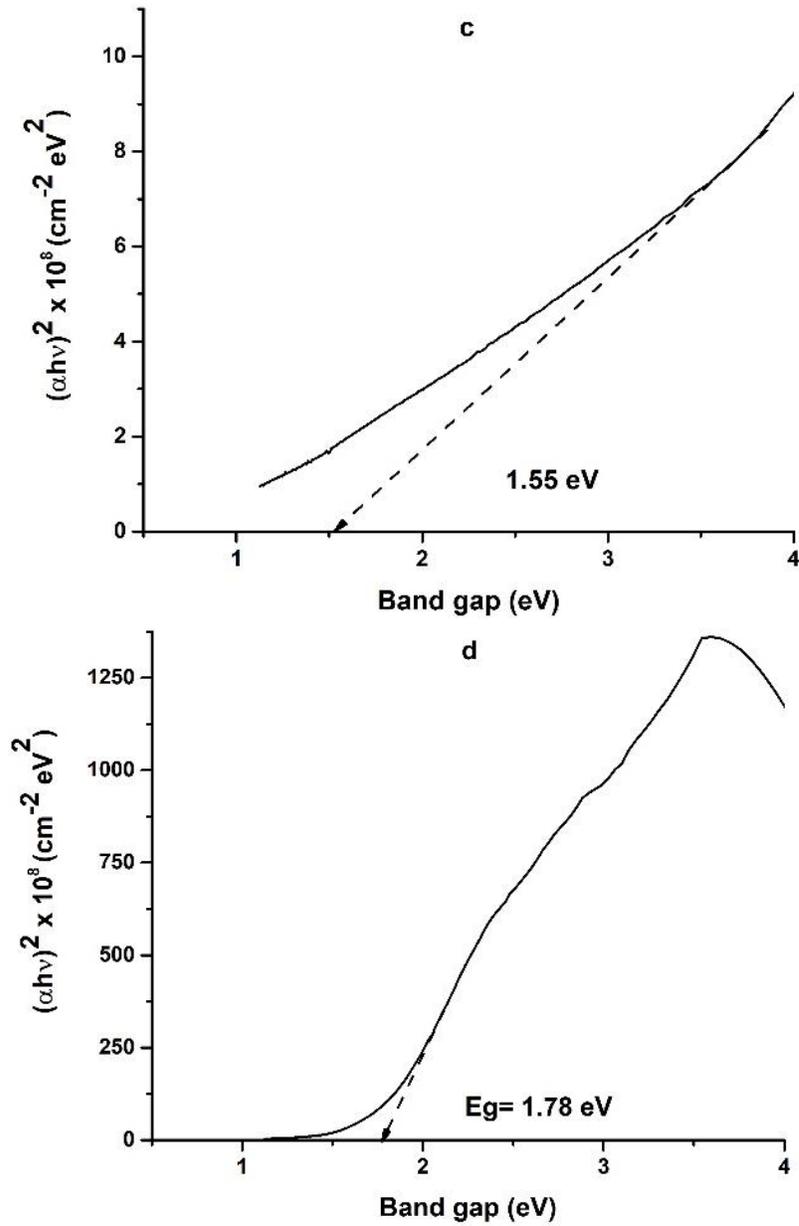


FIGURA 32: ENERGÍA DEL BAND GAP A DIFERENTES pH (c) 10.8; (d) 10.7.

TABLA 5: VALORES DEL BAND GAP RESPECTO AL pH.

pH	Band gap (eV)	Espesor de la película (um)
10.7	1.78	1.21
10.8	1.55	2.00
10.9	1.26	1.80
11.0	0.72	49.63

El band gap de cada muestra está representado en la Tabla 4. El valor de  $E_g$  de los materiales obtenidos a pH de 10.9, 10.8 y 10.7, es decir, 1.26, 1.55 y 1.78 eV respectivamente, son los más cercanos a los reportados anteriormente para películas delgadas de CuO, los cuales rondan entre 1.2 y 2.1 eV. Se observó un incremento en la energía del band gap conforme se incrementó el valor del pH. Este comportamiento fue reportado también por [10], donde el band gap aumentaba conforme al pH de la solución de depósito. Asimismo, se encuentra que existen variaciones significativas en el band gap debido al espesor de las películas, la película más gruesa aumenta el ancho de los estados localizados en la banda prohibida óptica [82]; el espesor provoca un cambio en el borde de absorción óptica.

### 3.2 Análisis de fases con espectroscopía Raman

Una vez verificada la mayor efectividad de la ruta de proceso 2 contra la ruta 1, se obtuvo el espectro Raman de la ruta 2. En la **Figura 33** se presenta la medición efectuada a una muestra sintetizada en un tiempo de 5 minutos y a un pH de 10.7, y previamente sometida a un tratamiento térmico de 300°C durante 1 hora, en la cual se identifican 3 picos máximos: en 297  $\text{cm}^{-1}$ , 344  $\text{cm}^{-1}$  y 630  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo con lo reportado en la literatura, estos representan los modos de vibración característicos del CuO y, por lo tanto, indica tanto la formación de CuO y la buena cristalinidad, al menos en algunas regiones de la película [83, 84].

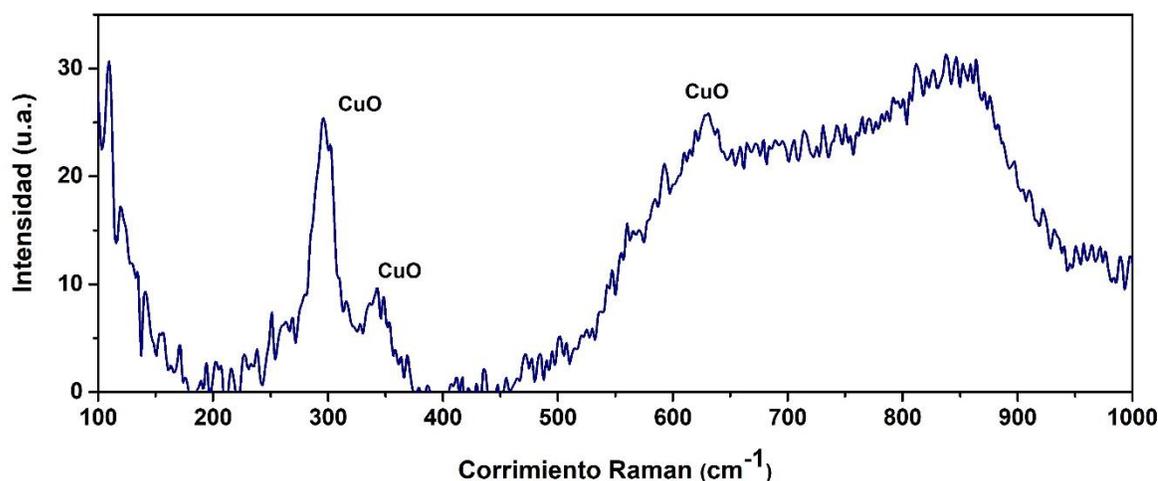


FIGURA 33: ESPECTRO RAMAN DE UNA PELÍCULA DELGADA DE CUO.

El ensanchamiento de los modos comparados con los de la literatura puede deberse a las influencias de las zonas menos cristalinas en la película. Finalmente, la falta de un pico

situado en los  $490\text{ cm}^{-1}$ , característico del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , muestra que el compuesto no se encuentra presente en la película, lo que indica además una buena deposición del  $\text{CuO}$  [85].

### 3.3 Pruebas de micro-fotoluminiscencia

Se realizó la caracterización óptica de las películas de  $\text{CuO}$  mediante la técnica de micro-fotoluminiscencia con el objetivo de identificar la presencia de defectos cristalinos.

Los espectros mostrados a continuación fueron tomados a temperatura ambiente, en la zona entre 300 nm y 900nm.

En la **Figura 34** se muestran los espectros de 3 distintas muestras de películas de  $\text{CuO}$ , sometidas a distintos tratamientos térmicos: J52 – Sin TT; C53 –  $300^\circ\text{C}$ ; A56 –  $400^\circ\text{C}$ . En las muestras se encontraron dos picos máximos de emisión. El primer máximo, localizado en 460 nm, corresponde a la emisión del óxido de cobre y a la mejora del efecto del confinamiento cuántico resultante de la disminución en la estructura y tamaño de las nanopartículas. El segundo máximo, situado en 550 nm, está asociado a las vacancias del oxígeno debidas a la recombinación de los huecos y electrones fotogenerados en la banda de valencia. Ambas bandas coinciden con lo ya reportado en estudios previos de fotoluminiscencia, donde los picos máximos se encuentran entre los 400 y 600 nm [50].

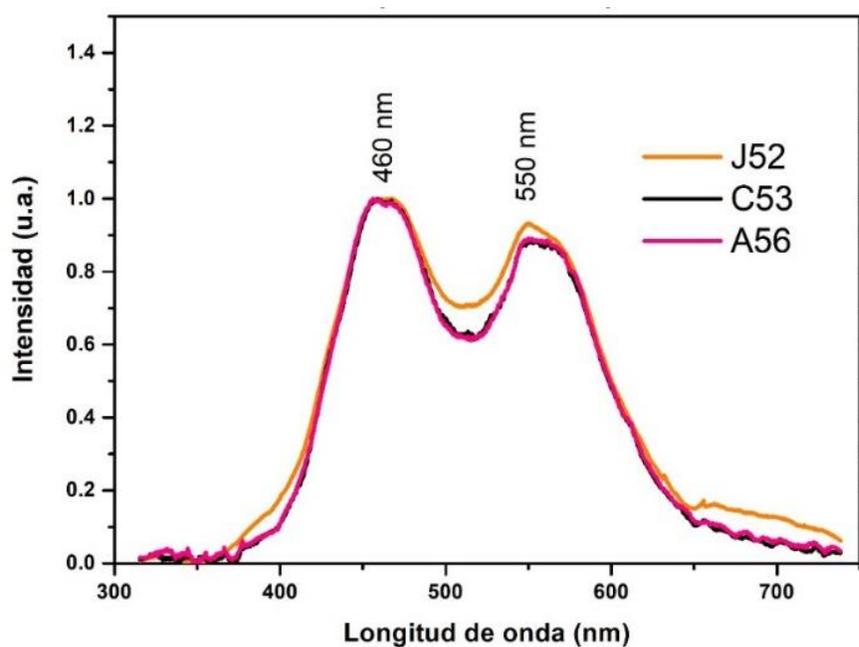


FIGURA 34: ESPECTRO DE FOTOLUMINISCENCIA DE MUESTRAS CON  $\text{CuO}$  (NORMALIZADOS).

### 3.4 Análisis de morfología y composición estequiométrica con EDS

Para obtener información detallada de la microestructura y la morfología se llevaron a cabo mediciones bajo la técnica de microscopía electrónica de barrido. Se analizaron distintas muestras obtenidas bajo la ruta 2, sintetizadas cada una bajo diferentes parámetros, con el objetivo de obtener espesores pequeños que faciliten la extracción y el transporte de carga en los dispositivos. Se compararon tanto los tamaños de partícula, la microestructura y la distribución de CuO sobre los sustratos de ITO.

#### 3.4.1 Cambios en la microestructura respecto a la agitación.

Para llevar a cabo una buena disolución de los reactivos y garantizar una buena homogeneidad, se aplicó agitación durante la síntesis. Durante los procesos se aplicaron diferentes agitaciones: 700 y 1100 rpm. Mediante el análisis se puede apreciar la influencia de la agitación sobre la morfología de las películas delgadas a 15,000 aumentos (**Figura 35**). En estas micrografías se observó que las estructuras en forma de placas se encontraban firmemente unidas, formando cúmulos en la superficie; sin embargo, la película depositada a 700 rpm presentó mayor homogeneidad y una menor porosidad que la depositada a 1100 rpm.

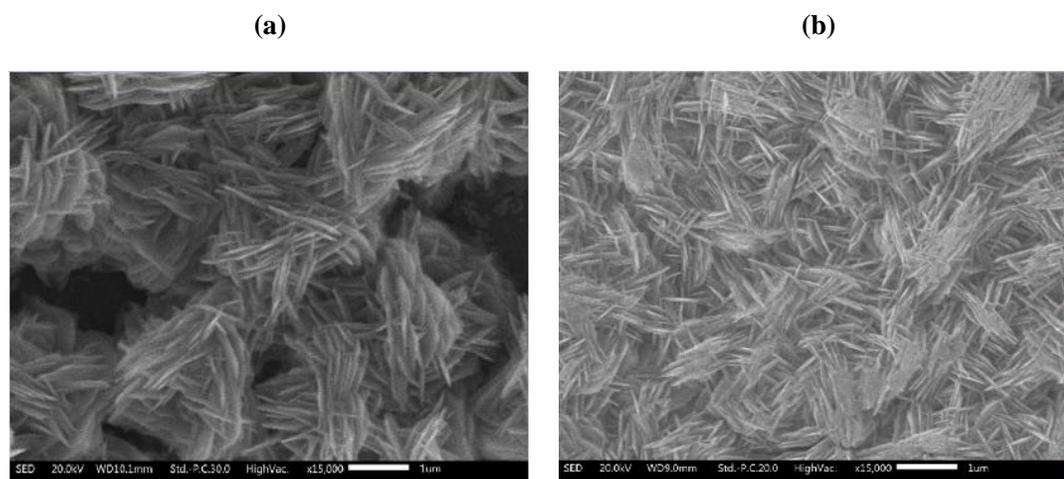
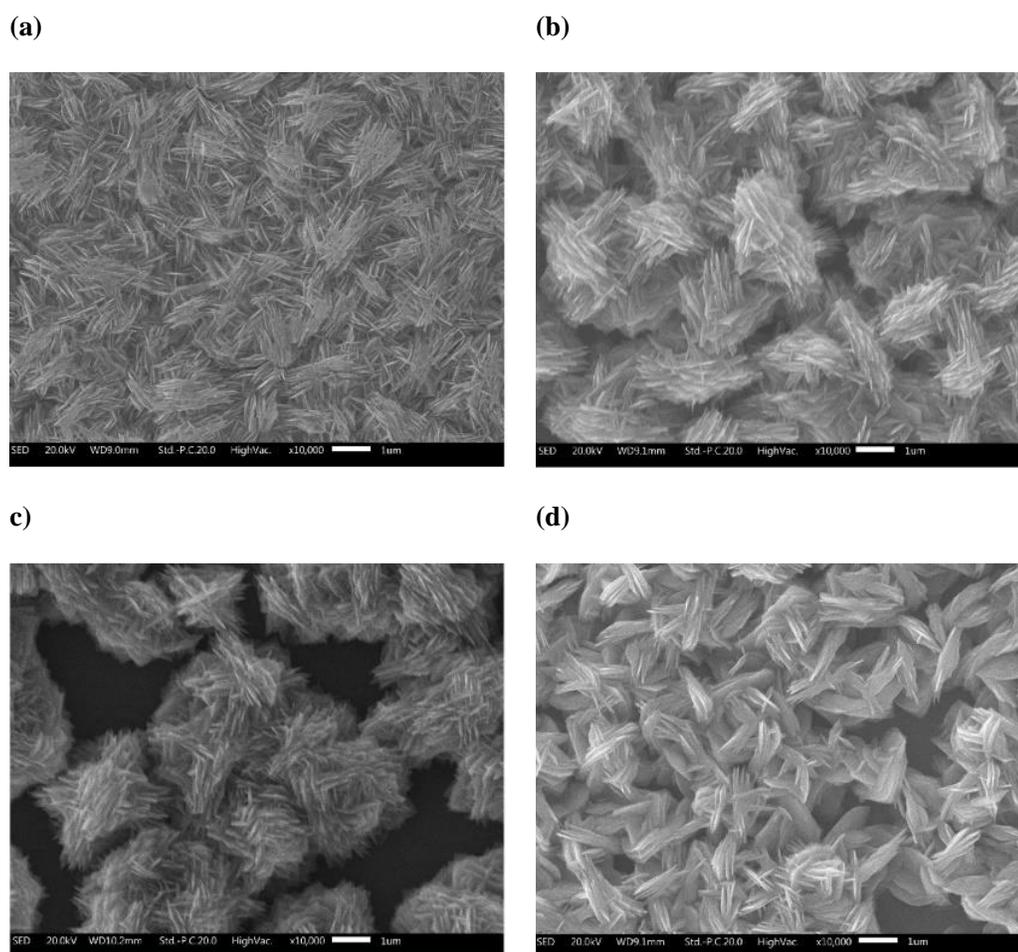


FIGURA 35: MICROGRAFÍAS DE PELÍCULAS DE CUO DEPOSITADAS A (a) 1100 RPM; (b) 700 RPM.

### 3.4.2 Cambios en la microestructura respecto al pH.

La **Figura 36** muestra la morfología superficial a 10,000 aumentos de películas de CuO preparadas a diferentes valores de pH. De estas cuatro figuras se pudo apreciar la fuerte dependencia de la morfología respecto al pH de la solución. El incremento del pH resulta en un incremento de la cantidad de sitios de nucleación y en la velocidad del crecimiento de la película [86], aumentando a su vez tanto el espesor como el tamaño de grano y el grosor de las placas, como se puede apreciar en la **Figura 37**. Además, se observó que la superficie de la película se vuelve más uniforme y con estructura más compacta. Las estructuras muestran una naturaleza porosa, la cual se sabe que es útil para mejorar el funcionamiento de las celdas, pues la estructura con alta porosidad proporciona una gran superficie específica para la producción de pares de electrones y huecos [10].



**FIGURA 36: MICROESTRUCTURA DE PELÍCULAS DE CUO A DIFERENTES pH: (a) 10.7; (b) 10.8; (c) 10.9; (d) 11.**

Por otro lado, se aprecia una diferencia en la morfología. Es notable la disparidad en crecimiento estructural de las nanoplacas. Esto puede atribuirse a una cantidad excesiva de iones  $\text{OH}^-$  presentes en el baño químico.

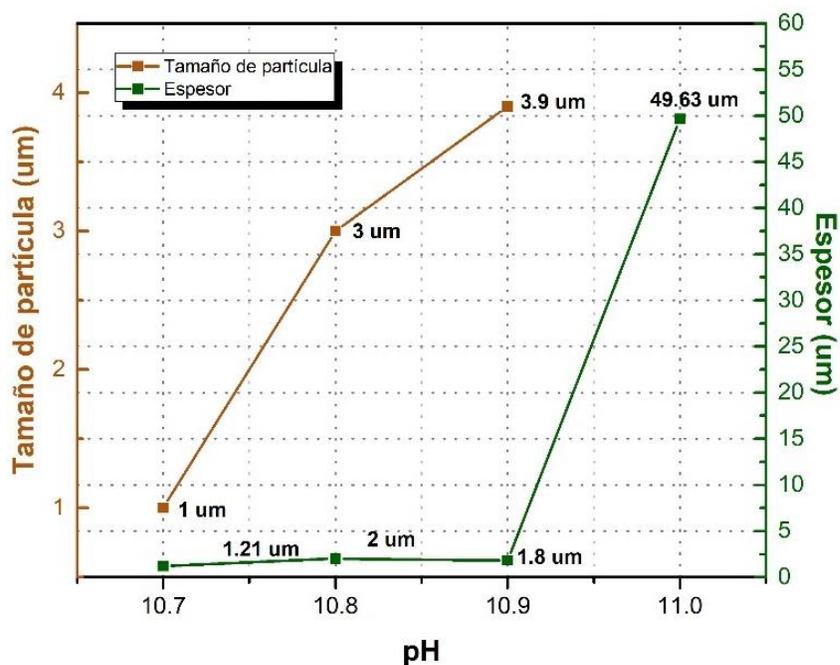
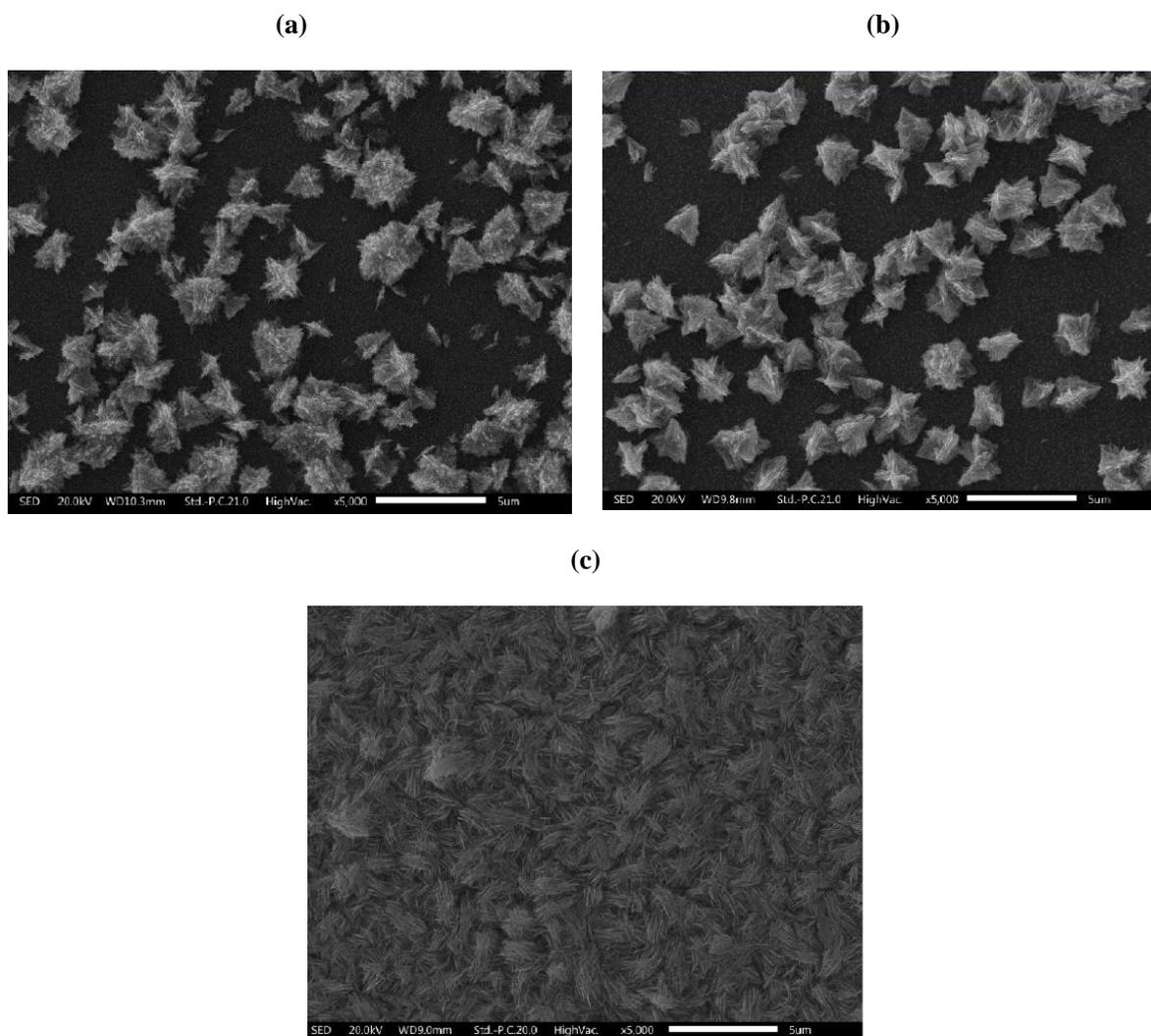


FIGURA 37: TAMAÑO DE PARTÍCULA Y ESPESOR DE LAS PELÍCULAS EN FUNCIÓN DEL PH.

### 3.4.3 Cambios en la microestructura respecto al tiempo de síntesis.

El tiempo de síntesis también juega un papel importante en la microestructura de las películas delgadas. Se observa en la **Figura 38 (a) y (b)**, que las películas delgadas depositadas en el tiempo de inmersión de 1 y 3 minutos no son tan uniformes y el tamaño de grano es menor.



**FIGURA 38: CAMBIOS EN LA MICROESTRUCTURA RESPECTO AL TIEMPO DE SÍNTESIS: (a) 1 MIN; (b) 3 MIN; (c) 5 MIN.**

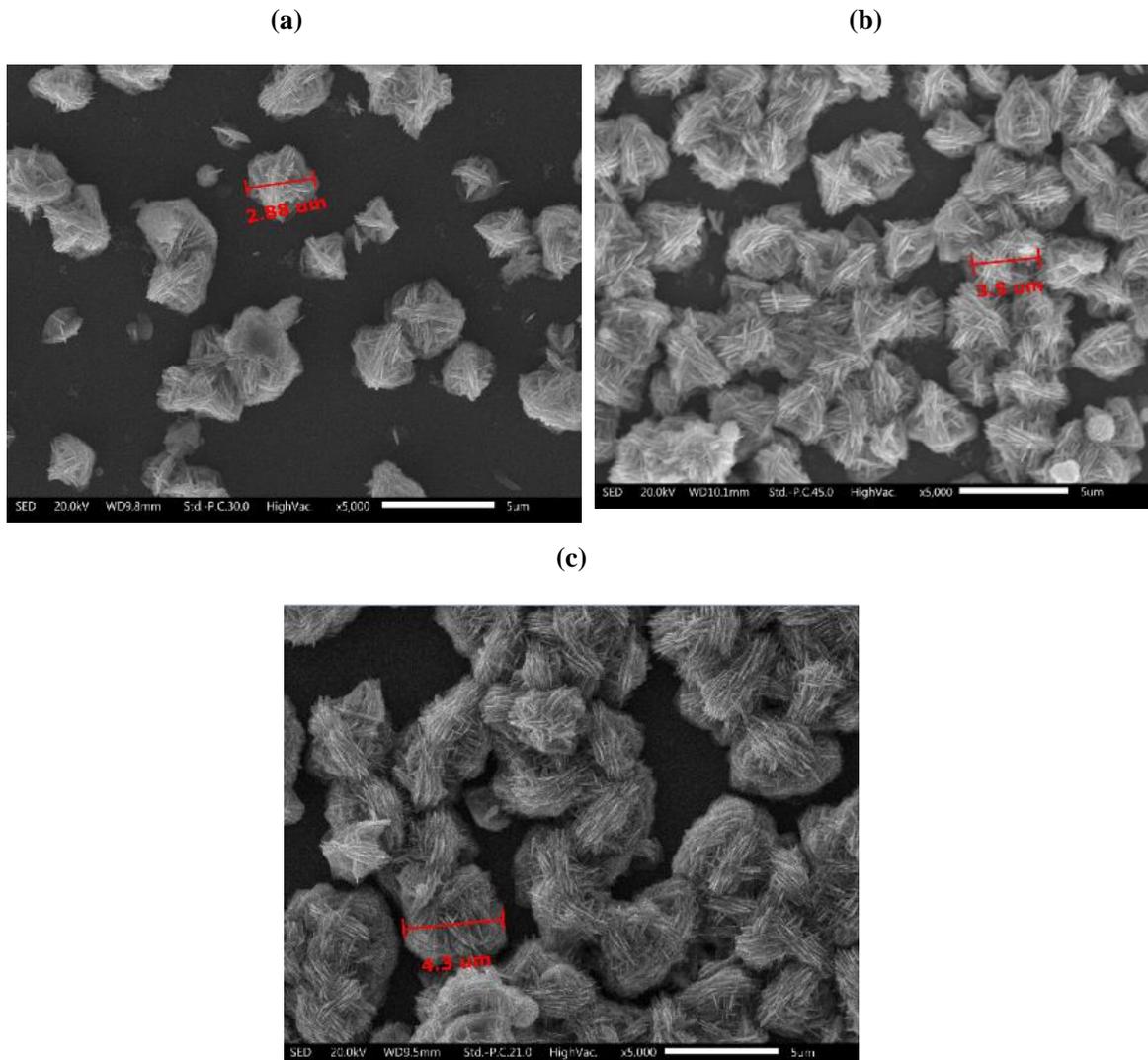
En cambio, en la micrografía (c) se puede apreciar que la película tiene una mayor cantidad de material debido al mayor tiempo de exposición.

#### **3.4.4 Cambios en la microestructura respecto a los tratamientos térmicos.**

En la **Figura 39**, se muestran las micrografías a 5000 aumentos de la superficie de las muestras tratadas bajo diferentes temperaturas: sin tratamiento, a 300°C y 400°C. La morfología de las películas (a) y (c) presenta una apariencia homogénea, compacta y rugosa.

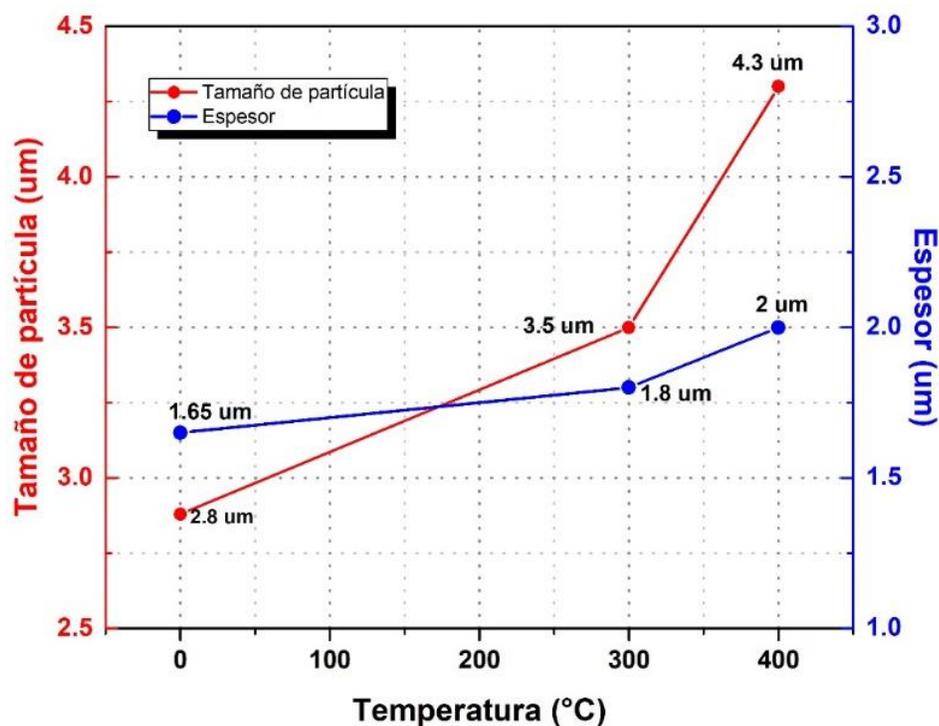
Se ha reportado que este tipo de morfologías son adecuadas para propiciar la movilidad de cargas, reducir la recombinación de portadores de carga y mejorar el PCE de una celda solar [87].

La compactación de las partículas en la superficie es causada a raíz del incremento de tamaño en las partículas conforme se aplica una mayor temperatura, sin embargo, se observa que aún con tratamientos térmicos sigue habiendo huecos entre partículas, los cuales indican porosidad en las películas.



**FIGURA 39: MORFOLOGÍAS PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE PELÍCULAS DE CuO: (A) SIN TRATAMIENTO; (B) 300 °C; (C) 400°C.**

En las micrografías es demostrada la dependencia del tamaño de partícula con la temperatura. En la **Figura 40** se puede ver como el tamaño de partícula incrementa al principio de  $2.8\mu\text{m}$  a  $3.5\mu\text{m}$  y después a  $4.3\mu\text{m}$ . Mediante el tratamiento térmico es posible propiciar una recristalización y convertir  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en  $\text{CuO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ; por lo tanto, la recristalización o la eliminación de agua de la estructura puede causar un aumento en el tamaño de partícula y con ello en el espesor de las mismas. Este efecto ha sido también observado por Shinde et al. [88].

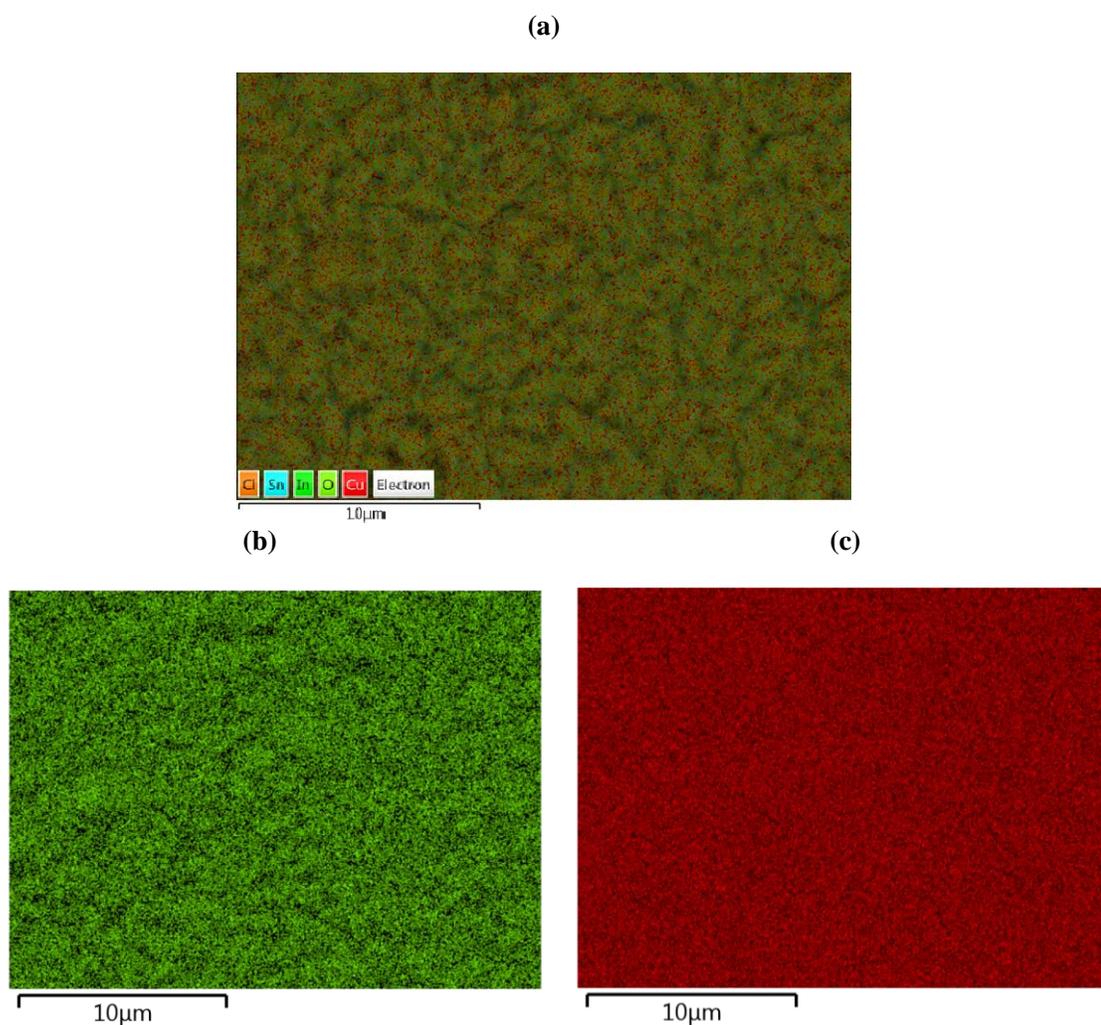


**FIGURA 40: TAMAÑO DE PARTÍCULA Y ESPESOR DE LAS PELÍCULAS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO.**

### 3.4.5 *Análisis composicional por EDS*

Utilizando la técnica de SEM con espectrometría dispersiva de energía de rayos X, fue posible realizar un mapeo elemental de la superficie de las películas. La composición cualitativa de elementos de las muestras de CuO se obtuvo utilizando un voltaje de 20kV.

Mediante la intensidad del color, el mapeo elemental (**Figura 41**) indica la presencia de oxígeno (verde) y cobre (rojo) sobre toda la superficie de ITO. En el espectro EDS de la **Figura 42**, se observa la presencia principal de cobre y oxígeno, seguido de indio y estaño, que son los componentes del ITO, y cloro restante del precursor utilizado.



**FIGURA 41: MAPEO QUÍMICO ELEMENTAL POR EDS DE LA MUESTRA DE UNA PELÍCULA DELGADA DE CuO: (A) MULTIELEMENTAL; (B) O; (C) Cu.**

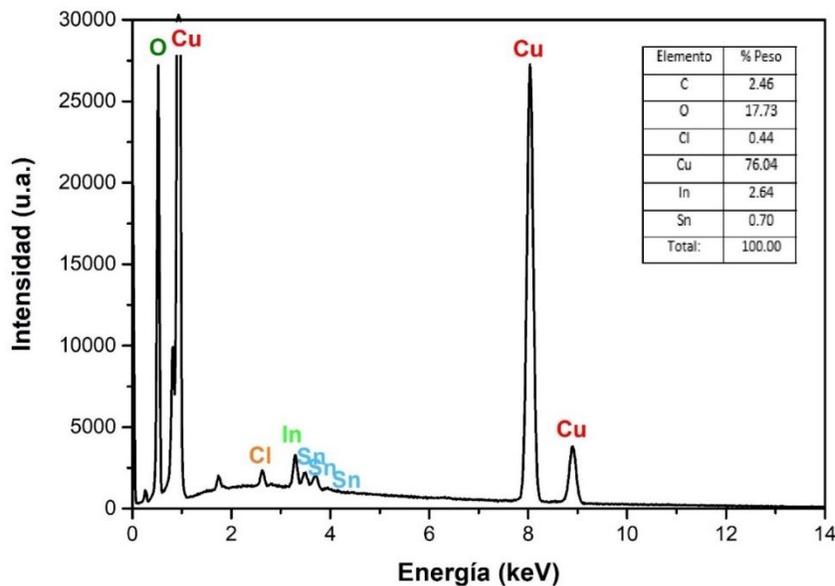


FIGURA 42: ESPECTRO EDS DE MICROGRAFÍA DE UNA PELÍCULA DELGADA DE CuO.

### 3.5 Análisis estructural con AFM

Se llevó a cabo la caracterización de películas delgadas depositadas sobre ITO. Se analizó el efecto de la agitación sobre la rugosidad y el espesor de las películas por medio de AFM. La rugosidad es un factor importante por considerar en la fabricación de dispositivos ya que puede afectar el funcionamiento de este, influyendo en la densidad de defectos. Una mayor densidad de defectos provoca que pueda haber una recombinación de pares e-h fotogenerados elevada [89].

En la **Figura 43**, como se puede observar, el espesor de las muestras depositadas no es tan homogéneo. Se obtuvieron películas de un espesor de  $1.65\mu\text{m}$  y  $1.8\mu\text{m}$ , a 1100 rpm y 700 rpm, respectivamente, manteniendo iguales las otras variables de depósito. Cabe resaltar que, además de que la muestra J52 es más delgada, es notable que presenta una mayor homogeneidad que la muestra C33.

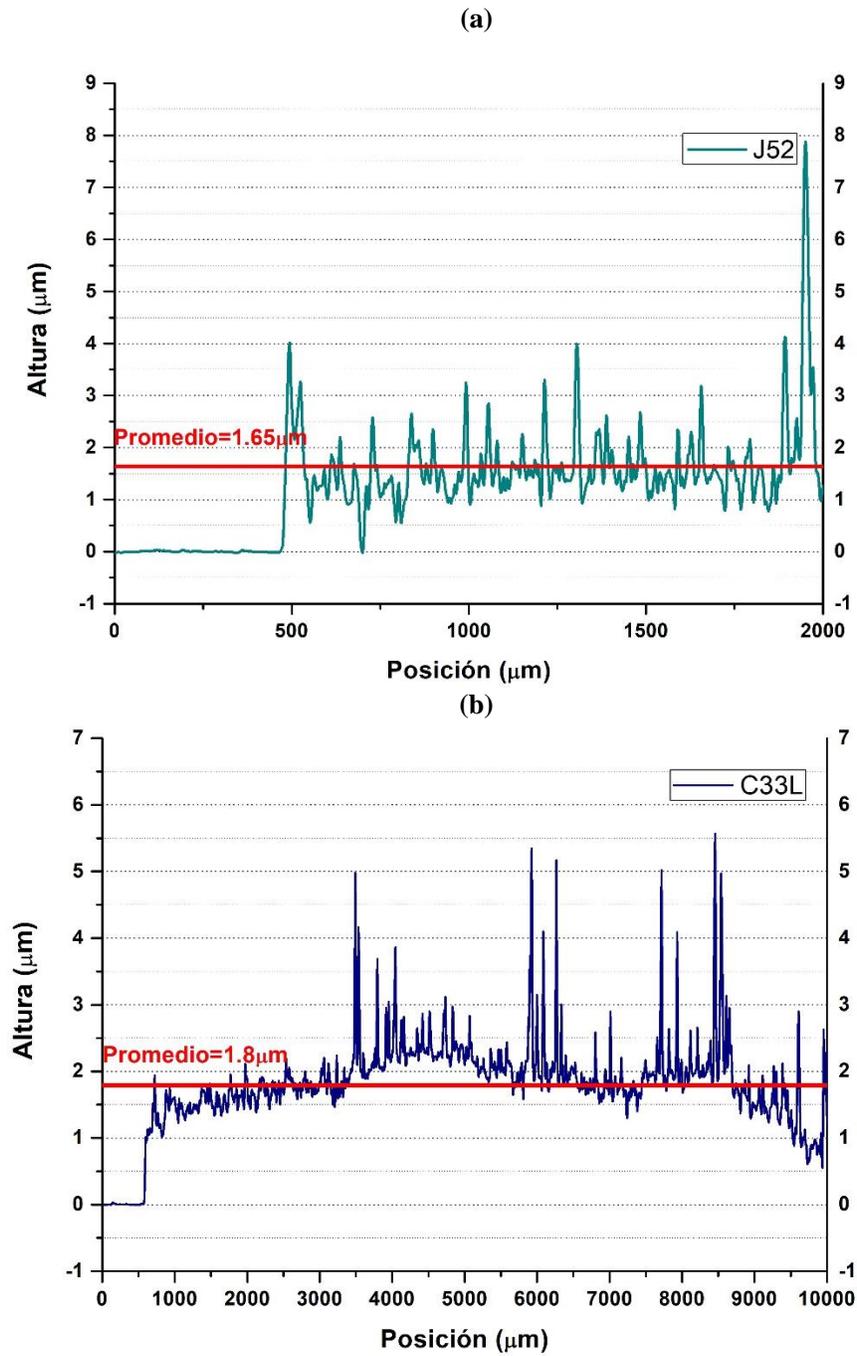


FIGURA 43: IMÁGENES AFM DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuO: (a) DEPOSITADAS A 1100 RPM; (b) DEPOSITADAS A 700 RPM.

### 3.6 Caracterización eléctrica de la heterounión CuO/ZnO para ser aplicada en celdas solares

Las heterouniones formadas por CuO y nanoestructuras de ZnO fueron caracterizadas eléctricamente con el fin de verificar la formación de un diodo para su aplicación en celdas solares.

Se realizaron mediciones de corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) con una fuente Keithley 2400 a temperatura ambiente de -2V a 3V. Para ello se contactaron las puntas del equipo de medición a los electrodos del dispositivo: al sustrato ITO, el cual es el cátodo y contacto frontal, y al contacto trasero de aleación de Field, el cual es el ánodo.

La característica corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) para la heterounión CuO/ZnO se presenta en la **Figura 44**. La estructura presenta características de rectificación con una relación de 3 órdenes de magnitud entre las corrientes de polarización inversa y directa, la cual puede ser mejorada optimizando la capa nanoestructurada de ZnO. Se observa que presenta el fenómeno de histéresis, es decir, el mínimo de corriente se encuentra desplazado hacia la izquierda de 0v, el cual puede deberse a defectos presentes en las interfaces de los dispositivos.

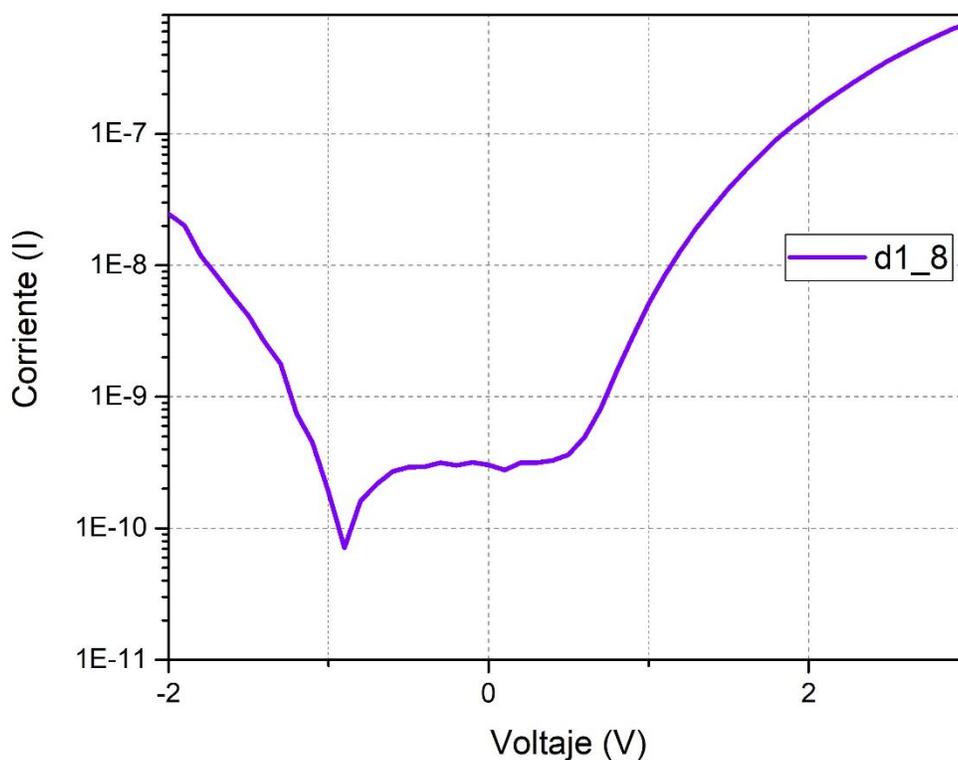


FIGURA 44: MEDICIONES DE CORRIENTE VS VOLTAJE ( $I$ - $V$ ) OBTENIDAS EN LA HETEROUNIÓN CUO/ZNO.

## Capítulo 4

### Conclusiones

En este trabajo de tesis se han abordado diferentes aspectos relacionados a la síntesis y caracterización de películas delgadas de CuO, prestando especial atención en los parámetros fisicoquímicos que influyen de manera directa en su depósito, con la finalidad de obtener las condiciones óptimas para futuras aplicaciones como material fotovoltaico.

Cabe mencionar que se ha conseguido alcanzar los objetivos propuestos en un inicio. Las películas translúcidas de CuO pueden ser depositadas sobre sustratos de ITO mediante el método CBD usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  como reactivo en una solución de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Al comparar los dos procesos de síntesis previamente propuestos para sustratos de otros materiales, llamados aquí “Ruta 1” y “Ruta 2”, se encontró que la temperatura elegida y la etapa en que se agrega  $\text{NH}_4\text{OH}$  aceleran la reacción de descomposición de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . La absorción y el análisis indican una deposición óptima siguiendo la Ruta 2. Esto es confirmado usando espectroscopía Raman. Los picos más intensos, es decir, los que se encuentran en  $297$  y  $344 \text{ cm}^{-1}$ , indican una buena cristalinidad en el material al menos en regiones más grandes de la película.

Se observaron dos máximos de fotoluminiscencia distinguibles, a aproximadamente  $460 \text{ nm}$  y  $550 \text{ nm}$ ; el primero, como resultado de la emisión del óxido de cobre y a la mejora del efecto del confinamiento cuántico resultante de la disminución en la estructura y tamaño de las nanopartículas; el segundo máximo, asociado a las vacancias del oxígeno debidas a la recombinación de los huecos y electrones fotogenerados en la banda de valencia.

También, fue posible establecer los parámetros óptimos de depósito, controlar y analizar cómo influye la variación de estos en las propiedades de las películas.

La agitación influye en los procesos de manera tal que puede modificar el espesor de las películas, además de su homogeneidad y porosidad.

El pH es un factor muy importante en el método de CBD. Valores de pH altos generan un incremento en la absorción óptica, y, por consiguiente, un valor de band gap bajo; un pH bajo no hace posible alcanzar un grado de supersaturación, afectando la tasa de formación de sitios de nucleación. Los valores de pH entre 10.7 y 10.9 arrojaron los band gaps más cercanos a los reportados.

Otro parámetro no menos importante es el tiempo de síntesis; cuanto mayor es el tiempo de síntesis, se obtienen granos de mayor tamaño y espesores mayores en las películas debido al tiempo de exposición, y con esto una mayor absorción.

Por otra parte, los tratamientos térmicos ayudan en la descomposición del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Además, favorece la compactación de las películas al incrementar los tamaños de partícula, por medio de la eliminación del agua del  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  remanente. En términos del band gap, este se ve modificado; a mayores temperaturas, el band gap es menor. Se puede concluir que una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  fue la óptima para CBD de películas delgadas de  $\text{CuO}$ .

En resumen, los parámetros óptimos de síntesis que se lograron en este trabajo fueron a través de la "Ruta 2" con pH entre 10.7 y 10.9, agitación de 1100 rpm, tiempo de síntesis de 5 minutos y temperatura de tratamiento térmico de  $400^\circ\text{C}$ .

Finalmente, con estas condiciones optimizadas se obtuvieron heterouniones  $\text{CuO}$  y nanoestructuras de  $\text{ZnO}$  que mostraron una rectificación de 3 órdenes de magnitud, lo cual indica una potencial aplicabilidad del proceso para el desarrollo de celdas solares utilizando procesos de bajo costo.

# Referencias

- [1] J. Sultanaa, S. Paul, A. Karmakar, R. Yic, G. K. Dalapati y S. Chattopadhyay, *Appl. Surf. Sci.*, 2016.
- [2] B. Lee, «Developments in inorganic crystal engineering,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 33, pp. 476-489, 2004.
- [3] S. Sun, X. Zhang, Q. Yang, S. Liang y Z. Yang, *Progress Mat. Sci.*, vol. 96, p. 111, 2018.
- [4] F. Bayansal, A. Centinkara, S. Kahraman, H. M. Cakmak y H. S. Guder, *Ceramics International*, vol. 38, p. 1859, 2012.
- [5] S. Paul, J. Sultanaa, A. Bhattacharyya, A. Karmakar y S. Chattopadhyay, *Optik*, vol. 164, p. 745, 2018.
- [6] J. C. Nolasco, R. Cabré, J. Ferré-Borrull, L. F. Marsal, M. Estrada y J. Pallarés, «Extraction of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) properties from dark current voltage characteristics in a P3HT/n-crystalline-silicon solar cell,» *Journal of Applied Physics*, nº 107, 2010.
- [7] D. Barreiro-Argüelles, G. Ramos-Ortiz, J.-L. Maldonado, E. Pérez-Gutiérrez, D. Romero-Borja, M.-A. Meneses-Nava y J. C. Nolasco, «Stability study in organic solar cells based on PTB7:PC71BM and the scaling effect of the active layer,» *Solar Energy*, vol. 163, pp. 510-518, 2018.
- [8] G. A. Landis, D. Merritt, R. P. Raffaele y D. Scheiman, «Missions for High Temperature Solar Cells,» de *18th Space Photovoltaic Research and Technology Conference*, Cleveland, 2005.
- [9] Servicio Geológico Mexicano, *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana*, nº 49, p. 24, 2019.
- [10] R. V., N. K., C. R., V. S. y M. A., «Studies on chemical bath deposited CuO thin films for solar cells application,» *Journals of Material Science*, vol. 26, pp. 8489-8496, 2015.
- [11] T. B. Elliot, *Trends in Semiconductor Research*, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2005.
- [12] M. F. Akorede, H. Hizam, A. Kadir, I. Aris y S. D. Buba, «Mitigating the anthropogenic global warming in the electric power industry,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 16, pp. 2747-2761, 2012.
- [13] I. Dincer, «Renewable energy and sustainable development: a crucial review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, pp. 157-175, 2000.
- [14] IHME, «GBD Compare,» 2016.

- [15] Agencia Europea de Medio Ambiente, «La Energía y el Cambio Climático,» *Señales*, p. 1, 2017.
- [16] D. Castrejón Botello, «Reducción de emisiones de GEI en el sector eléctrico: ¿renovables o combustibles fósiles y energía nuclear?,» *Revista Digital Universitaria de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)*, vol. 13, nº 10, 2012.
- [17] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, pp. 790-835.
- [18] S. Pincetl, «Nature, Urban Development and Sustainability - What New Elements Are Needed for a More Comprehensive Understanding?,» de *Current Research on Cities*, Andrew Kirby, 2012, pp. S32-S37.
- [19] Childers, S. T. A. Pickett, J. M. Grove, L. Ogden y A. Whitmer, «Advancing Urban Sustainability Theory and Action: Challenges and Opportunities,» *Landscape and Urban Planning*, nº 125, pp. 320-328, 2014.
- [20] D. Pimentel de Oliveira, «La educación en base a la gobernanza: Otra dimensión del desarrollo turístico sostenible,» *Revista Iberoamericana de Turismo*, 2018.
- [21] S. Lucatello, «México y la agenda mundial de medioambiente en el escenario posterior a 2015,» *Revista Mexicana de Política Exterior*, nº 103, 2015.
- [22] D. A. Munro, R. Prescott-Allen, M. W. Holdgate, W. C. E. P. y W. W. F. f. N. , *Carin for the earth*, 1991.
- [23] J. Chang, D. Y. Leung, C. Z. Wu y Z. H. Yuan, «A review on the energy production, consumption, and prospect of renewable energy in China,» *Renew Sustain Energy Rev*, vol. 7, nº 5, pp. 453-468, 2003.
- [24] B. K. Ndimba, R. J. Ndimba, T. Johnson, R. Waditee-Sirisattha, M. Baba y S. Sirisattha, «Biofuels as a sustainable energy source: an update of the applications of proteomics in bio energy crops and algae,» *J Proteomics*, vol. 93, nº 1, pp. 234-244, 2013.
- [25] J. I. Pérez Arriaga, «Energía y Desarrollo Sostenible,» 2002.
- [26] L. Merino, «Energías renovables,» *Energías renovables para todos*.
- [27] F. de Miguel y J. González, «Las Energías Renovables,» *Energías Renovables*, p. 7.
- [28] International Energy Agency, «Catalysing Energy Technology Transformations. Energy Technology Perspectives.,» 2017.

- [29] F. Posso, «Energía y ambiente: pasado, presente y futuro. Parte dos: Sistema energético basado en las energías alternativas,» pp. 54-73, 2002.
- [30] R. A. Marcus, «On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. Applications to Data on the Rates of Organic Redox Reactions,» *J. Chem. Phys.*, vol. III, nº 26, pp. 872-877, 1957.
- [31] R. A. Marcus, «On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. Application to Data Rates of Isotopic Exchange Reactions,» *J. Chem. Phys.*, vol. II, nº 26, pp. 867-871, 1957.
- [32] R. A. Marcus, «On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. Comparison and Properties of Electrochemical and Chemical Rate Constants,» *J. Chem. Phys.*, vol. V, nº 67, pp. 853-857, 1963.
- [33] J. A. Turner, «A realizable renewable energy future.,» *Science*, vol. 285, nº 5427, pp. 687-9, 1999.
- [34] A. Labouret y M. Viloz, *Solar Photovoltaic Energy*, Paris: Institution of Engineering and Technology, 2010.
- [35] J. González Velasco, *Energías renovables*, Barcelona: Reverté, 2009.
- [36] H. Flammersberger, «Experimental study of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>,» 2010.
- [37] J. A. García, *Respuesta Espectral en Celdas Solares Multi-Juntura de Estructura Monolítica Basadas en Semiconductores III-V*, Universidad de Buenos Aires, 2011.
- [38] S. Bowden y C. Honsberg, «PVEDucation,» [En línea]. Available: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/doping>.
- [39] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt y R. Corkish, «P-N Junctions,» de *Applied Photovoltaics*, London, Earthscan, 2007, p. 38.
- [40] «Electrosistemas digitales,» 11 Diciembre 2015. [En línea]. Available: <http://electrosistemasdigitales.blogspot.com/2015/12/>. [Último acceso: 8 Marzo 2020].
- [41] M. Gómez Fernández, «Fabricación y caracterización de contactos metal-semiconductor para microelectrónica,» *Escuela de Ingeniería en Telecomunicación*, 2017.
- [42] Kaune y Gunar, *Röntgenografische Charakterisierung von Indium-Zinn-Oxid-Dünnschichten*, Diploma Thesis, Faculty of Natural Sciences, 2005.

- [43] T. Ishida, H. Kobayashi y Y. Nakano, *J. Appl. Phys.*, nº 73, p. 4344, 1993.
- [44] J. Shewchun, J. Dubow, W. Wilmsen, R. Singh, D. Burk y J. F. Wager, *J. Appl. Phys.*, nº 50, p. 2832, 1979.
- [45] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, nº 75, p. 1656, 1994.
- [46] N. Bakasybramanian y A. Subrahmanyam, *J. Electrochem. Soc.*, nº 138, p. 322, 1991.
- [47] J. Nelson, J. Kirkpatrick y P. Ravirajan, *Physical Review B*, nº 69, 2004.
- [48] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu y S. Yang, «CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications,» *Prog. Mater. Sci.*, nº 60, pp. 208-337, 2014.
- [49] S. A. Zoolfakar, A. R. Rani, J. A. Morfa, P. A. O'Mullane y K. Kalantar-Zadeh, «Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications,» *J. Mater. Chem.*, nº C2, p. 5247, 2014.
- [50] T. H. Tran y V. T. Nguyen, «Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review,» *Hindawi*, 2014.
- [51] F. C. Eze y C. E. Okeke, *Mater. Chem. Phys.*, nº 47, pp. 31-36, 1997.
- [52] D. E. Bode, «Physics of Thin Films,» *Academic Press*, nº 3, 1966.
- [53] I. C. Ndukwe, «Ph. D Thesis University of Nigeria,» 1992.
- [54] F. I. Ezema y C. E. Okeke, *Greenwich J.Sci. Tech.*, nº 3, pp. 90-109, 2003.
- [55] B. A. Ezekoye y C. E. Okeke, «Optical Properties in PbHgS ternary Thin Films Deposited by the Solution Growth Method,» *Pacific J. Sci. Tech*, nº 6, pp. 23-38, 2005.
- [56] S. N. Agbo y F. Ezema, *Pacific J. Sci. Tech.*, vol. 1, nº 8, pp. 1-5, 2007.
- [57] E. Matijevic, «Production of monodispersed colloidal particles.,» *Ann Rev Mater Sci*, vol. 15, nº 483, 1985.
- [58] J. Mohd Rafie, S. Mohd Shahadan Mohd, H. Nor Liza y C. Hee Ay, «Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 6, pp. 6094-6104, 2011.

- [59] V. R., K. N., R. C., S. V. y A. M., «Optoelectronic Property Tailoring in CBD Grown Cupric Oxide (CuO) Thin Films,» *Journal of Metallurgical Science*, vol. 1, nº 1, 2017.
- [60] J. M. Gavira Vallejo y A. Hernanz Gismero, de *Técnicas fisicoquímicas en medio ambiente*, UNED, 2011.
- [61] Túzaro, «Wordpress,» 6 marzo 2012. [En línea]. Available: <https://thetuzaro.wordpress.com/2012/03/06/algunas-tecnicas-experimentales-fotoluminiscencia/>. [Último acceso: 30 enero 2021].
- [62] Centro de Información Tecnológica, «Información tecnológica,» vol. 10, J. O. Valderrama, Ed., 1999.
- [63] C. M. Pina Martínez, «Mineralogía y medio ambiente,» de *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales*, Madrid, Ministerio de Educación, 2003.
- [64] P. Reyna, «Materiales de Laboratorio,» 3 diciembre 2020. [En línea]. Available: <https://materialesdelaboratoriohoy.us/metal/microscopio-electronico-de-barrido/>. [Último acceso: 25 septiembre 2020].
- [65] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec y David Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer.
- [66] T. Schneller y R. Waiser, *Chemical Solution Deposition of Functional Thin Films*, Springer, 2013, p. 336.
- [67] J.-S. Park, I. Mahmud, H. Shin, M.-K. Park, A. Ranjkesh, D. Lee y H.-R. Kim, «Effect of surface energy and seed layer annealing temperature on ZnO seed layer formation and ZnO nanowire growth,» *Applied Surface Science*, 2015.
- [68] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu y P. Diao, «Cu<sub>2</sub>O/CuO Bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction,» *Scientific Reports*, 2016.
- [69] J. Pan, C. Yang y Y. Gao, «Investigations of Cuprous Oxide and Cupric Oxide Thin Films by Controlling the Deposition Atmosphere in the Reactive Sputtering Method,» *Sensors and Materials*, vol. 28, nº 7, pp. 817-824, 2016.
- [70] Y. Herbani, Irmaniar, R. S. Nasution, F. Mujtahid y S. Masse, «Pulse laser ablation of Au, Ag, and Cu metal targets in liquid for nanoparticle production,» *Journal of Physics: Conference Series*, nº 985, 2018.

- [71] H. Ahmad, K. Venugopal, K. Kavitha, A. Ramanan, K. Rajagopal, R. Srinivasan y E. Manikandan, «Enhanced Biosynthesis of Copper Oxide Nanoparticles (CuO-NPs) for their Antifungal Activity Toxicity against Major Phyto-Pathogens of Apple Orchards,» *Pharm Res*, vol. 37, nº 246, 2020.
- [72] S. S. Sawant, A. D. Bhagwat y C. M. Mahajan, «Synthesis of Cuprous Oxide (Cu<sub>2</sub>O) Nanoparticles - a Review,» *Journal of Nano and Electronic Physics*, vol. 8, nº 1, 2016.
- [73] K. V. Gurav, U. M. Patil, S. W. Shin, G. L. Agawane, M. P. Suryawanshi, S. M. Pawar, P. S. Patil, C. D. Lokhande y J. H. Kim, «Room temperature chemical synthesis of Cu(OH)<sub>2</sub> thin films for supercapacitor application,» *Journal of Alloys and Compounds*, nº 573, pp. 27-31, 2013.
- [74] A. S. A. y A. Alaa. A., «Influence of film thickness on optical absorption and energy gap of thermally evaporated CdS<sub>0.1</sub>Se<sub>0.9</sub> thin films,» *Chalcogenide Letters*, vol. 12, nº 10, pp. 489-496, Octubre 2015.
- [75] T. Murayama, «The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 56, pp. 85-91, 1998.
- [76] Y. Cudennec y A. Lecerf, «The transformation of Cu(OH)<sub>2</sub> into CuO, revisited,» *Solid State Sciences*, nº 5, pp. 1471-1474, 2003.
- [77] NASSER, Saadaldin, A. M. N. y H. N., «Preparing of Copper Oxides Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD) for Using in Environmental Application,» *Energy Procedia*, nº 74, pp. 1459-1465, 2015.
- [78] F. Aksoy Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. Emrah Unalan y R. Turan, «Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films,» *Materials Chemistry and Physics*, nº 147, pp. 987-995, 2014.
- [79] Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng y R. Zheng, «Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions,» *Powder Technology*, nº 227, pp. 35-42, 2012.
- [80] N. Al Armouzi, G. El Hallani, A. Liba, M. Zekraoui, H. S Hilal, N. Kouider y M. Mabrouki, «Effect of annealing temperature on physical characteristics of CuO films deposited by sol-gel spin coating,» *Materials Research Express*, nº 6, 2019.
- [81] Y. Liu, Y. Li y H. Zeng, «ZnO-Based Transparent Conductive Thin Films: Dopng, Performance, and Processing,» *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, 2013.
- [82] S. Sönmezoglu, A. Arslan, T. Serin y N. Serin, «The effects of film thickness on the optical properties of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> compound thin films.,» *Physica Scripta*, nº 84, 2011.

- [83] M. Rashad, M. Rusing, G. Berth, K. Lischka y A. Pawlis, «CuO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy,» *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- [84] S. Ravi, A. B. Kaiser y C. W. Bumby, «Effect of temperature and micro-morphology on the Ag Raman peak in nanocrystalline CuO thin films,» *Journal of Applied Physics*, nº 118, 2015.
- [85] Y. Deng, A. D. Handoko, D. Yonghua, S. Xi y B. S. Yeo, «In situ Raman Spectroscopy of Copper and Copper Oxide Surfaces during Electrochemical Oxygen Evolution Reaction: Identification of Cu Oxides as Catalytically Active Species,» *American Chemical Society*, pp. 2473-2481, 2016.
- [86] K. L. Chopra y S. R. Das, «Thin film Solar Cells,» *Plenum Press*, 1983.
- [87] R. S. Gurney, w. Li, Y. Yan, D. Liu, A. J. Pearson y T. Wang, «Morphology and efficiency enhancements of PTB7-Th:ITIC nonfullerene organic solar cells processed via solvent vapor annealing,» *Journal of Energy Chemistry*, nº 37, pp. 148-156, 2019.
- [88] V. R. Shinde, C. D. Lokhande, R. S. Mane y S. H. Han, «Effect of Concentration on the Optical and Solid State Properties of ZnO Thin Films Deposited by Aqueous Chemical Growth (ACG) Method,» *Applied Surface Science*, vol. 245, nº 407, 2005.
- [89] M. De Greef, *Modelado de Curvas Corriente Tensión y Respuesta Espectral de Celdas Solares y Sensores Ópticos de Película Delgada*, Santa Fe, 2016.
- [90] L. Zhu, «Development of metal oxide solar cells through numerical modelling,» 2012.
- [91] U. Trivich, E. Y. Wang, R. J. Komp y A. S. Kakar, *Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Special Conference*, vol. 174, 1978.
- [92] S. Ghosh y D. A., *Vacuum*, vol. 57, pp. 377-385, 2000.
- [93] P. Puig y M. Jofra, «Energías Renovables para todos,» *Energías Renovables*, p. 2.
- [94] J. M. De Juana Sardón, F. Santos, A. Crespo, M. Á. Herrero, A. De Francisco y J. Fernández , *Energías renovables para el desarrollo*, 1 ed., Madrid: Thomson Ediciones Spain, 2003, p. 20.
- [95] T. Butler, *Overdevelopment, Overpopulation, Overshoot*, GOFF BOOKS, 2015.
- [96] A. Gasparatos, C. N. H. Doll, M. Esteban, A. Ahmed y T. A. Olang, «Propuesta de diseño de un sistema de energía solar fotovoltaica. Caso de aplicación en la ciudad de Bogotá,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 161-184, 2017.
- [97] N. Kannan y D. Vakeesan, «Solar energy for future world: A review.,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 1092-1105, 2016.

- [98] B. Ecker, J. Nolasco, J. Pallarés, L. F. Marsal, J. Posdorfer, J. Parisi y E. Von Hauff, «Degradation Effects Related to the Hole Transport Layer in Organic Solar Cells.,» *Advanced Functional Materials*, 2011.
- [99] SERVICIO GEOLÓGICO MEXICANO, «Anuario Estadístico de la Minería Mexicana,» 2017.
- [100] C. Salto, J.-F. Salinas, J.-L. Maldonado, G. Ramos-Ortíz, M. Rodríguez, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, J.-A. Del Oso y M. Ortiz-Gutiérrez, «Performance of OPVs cells with the eutectic alloy Wood's metal used as cathode and P3HT:PC61BM blend as active layer,» *Synthetic Metals*, nº 161, pp. 2412-2416, 2011.
- [101] N. Martin y F. Giacalone, *Fullerene Polymers, Synthesis, Properties, and Applications*, Weinheim: Wiley, 2010.
- [102] D. A. Canto Reyes, *Estudio del Efecto de la Concentración de Fullerenos en la Estructura P3HT:PCBM para Aplicaciones en Celdas Solares Orgánicas*, Mérida, 2015.
- [103] M. A. Green, «Silicon wafer-based tandem cells: The ultimate photovoltaic solution?,» *Physics, Simulation, and Phonic Engineering of Photovoltaic Devices*, vol. III, 2014.
- [104] L. Hu, F. Wang, F. Deng, Y. Zhao y G. Pan, *Appl. Surf. Sci.*, nº 314, pp. 464-467, 2014.
- [105] H. Hoppe y N. S. J. Sariciftci, *Mater. Res.*, nº 19, p. 1924, 2004.
- [106] A. Castro-Carranza, J. C. Nolasco, S. Bley, M. Rückmann, F. Meierhofer, L. Mädler, T. Voss y J. Gutowski, «Effects of FeCl<sub>3</sub> as Oxidizing Agent on the Conduction Mechanisms in Polypyrrole (PPy)/pc-ZnO Hybrid Heterojunctions Grown by Oxidative Chemical Vapor Deposition,» *Journal of Polymer Science*, nº 54, pp. 1537-1544, 2016.
- [107] «Green power in Montana: how renewable energy benefits Montana,» [En línea]. Available: <http://www.montanagreenpower.com/greenpower/>.
- [108] K. W. Böer, «Semiconductor Heterojunctions,» de *Survey of Semiconductor Physics*, Dordrecht, Springer, 1992.
- [109] K. Pacco, «La energía solar fotovoltaica y sus aplicaciones».
- [110] S. Aldabe, P. Aramendía, C. Bonazzola y L. Lacreu, de *Química 2. Química en acción.*, Buenos Aires, Colihue, 2004, p. 322.
- [111] A. Ramos Vences, A. Castro Chacón, A. Castro Carranza, M. A. Díaz Solís, L. Zamora Peredo, J. Gutowski y J. C. Nolasco, «Comparison of two synthesis processes via low-cost chemical bath

techniques for CuO films on ITO,» *2019 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC 2019)*, 2019.

- [112] C. Zhu y M. J. Panzer, *Chem. Mater.*, nº 26, pp. 2960-2966, 2014.
- [113] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Pena, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez y M. E. Rincon, «Semiconductor Thin Films by Chemical Bath Deposition for Solar Energy Related Applications,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, nº 52, pp. 313-344, 1998.
- [114] P. Nair, P. Parmananda y M. T. S. Nair, «Mathematical Model Simulating the Growth of Compound Semiconductor Thin Films via Chemical Bath Deposition,» *J. Cryst. Growth*, nº 206, pp. 68-74, 1999.
- [115] P. V. Umnuay y C. H. Chang, «Growth Kinetics of Copper Sulfide Thin Films by Chemical Bath Deposition,» *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, nº 2, pp. 120-129, 2013.
- [116] P. Nair, V. M. Garcia, A. B. Hernandez y M. T. S. Nair, «Photoaccelerated Chemical Deposition of PbS Thin Films: Novel Applications in Decorative Coatings and Imaging Techniques,» *J. Phys. D*, nº 24, pp. 1466-1472, 1991.
- [117] M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas y P. K. Nair, «Chemically Deposited Copper Oxide Thin Films: Structural, Optical and Electrical Characteristics,» *Appl. Surf. Sci.*, nº 150, pp. 143-151, 1999.
- [118] R. Sasikala, K. Karthikeyan, D. Easwaramoorthy, I. Mohammed Bilal y S. Kutti Rani, «Photocatalytic degradation of trypan blue and methyl orange azo dyes by cerium loaded CuO nanoparticles,» *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, nº 6, 2016.
- [119] T. H. Tran y V. T. Nguyen, «Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review,» *International Scholarly Research Notices*, vol. 2014, 2014.
- [120] Z. L. Wang, «Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications,» *J. Phys.: Condens. Matter*, nº 16, p. R829, 2004.
- [121] H.-Y. Park, D. Lim, K.-D. Kim y S.-Y. Jang, «Performance Optimization of low-temperature-annealed solution-processable ZnO Buffer Layers for Inverted Polymer Solar Cells,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, nº 21, pp. 6327-6334, 2013.
- [122] A. Janotti y C. G Van de walle, «Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, nº 12, 2009.