

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**



**UNIDAD ZACATENCO  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**Obtención de nanovarillas de ZnO mediante síntesis en fase acuosa y  
su caracterización para aplicaciones en celdas solares**

TESIS  
Que presenta

**M. en C. Miguel Angel López Pastrana**

Para obtener el Grado de:  
**Doctorado en Ciencias**

Especialidad:  
**Nanociencias y Nanotecnología**

Directores de la Tesis:

**Dr. Mauricio Ortega López**

**Dr. Yasuhiro Matsumoto Kuwabara**



# ÍNDICE

Agradecimientos.....	3
Abstract.....	4
Resumen .....	5
Capítulo 1. Fundamentos y planteamiento del trabajo. ....	6
1.1 Nanomateriales y las celdas solares.....	6
1.2 Celdas solares y el efecto fotovoltaico. ....	7
1.3 Nanocristales: Propiedades básicas y síntesis. ....	11
1.4 Efecto de tamaño nanométrico. ....	13
1.5 Fuentes de energía: Convencionales y alternativas. ....	15
1.6 Síntesis de nanomateriales.....	17
1.6.1 Nucleación homogénea y crecimiento de cristales. ....	17
1.6.2 Nucleación Heterogénea y crecimiento sobre un sustrato. ....	19
1.6.3 Nucleación por Semillas. ....	20
1.7 Óxido de zinc. Propiedades y aplicaciones en celdas solares. ....	20
1.7.1 Propiedades fisicoquímicas y aplicaciones del ZnO. ....	20
1.7.2 Celdas solares híbridas ZnO/orgánico.....	23
1.7.3 Celdas solares planas ZnO/orgánico. ....	23
1.7.4 Celdas solares con nanovarillas de ZnO/orgánico.....	24
1.8 Objetivos del trabajo.....	26
1.9 Bibliografía. ....	27
Capítulo 2. Procedimiento experimental para la formación de nanovarillas de ZnO. ....	29
2.1 Introducción.....	29
2.2 Procedimiento experimental. ....	31
2.3 Formación del compuesto ZnO. ....	34
2.4 Consideraciones sobre el proceso de formación de nanovarillas de ZnO.....	37
2.5 Bibliografía. ....	42
Capítulo 3. Caracterización, resultados y conclusiones.....	43
3.1 Introducción.....	43
3.2 Morfología. ....	43

<b>3.3 Caracterización estructural.....</b>	<b>49</b>
<b>3.4 Propiedades ópticas. ....</b>	<b>53</b>
<b>3.5 Fabricación de celda solar hibrida inorgánico/orgánico y su caracterización.....</b>	<b>55</b>
<b>3.6 Conclusiones. ....</b>	<b>58</b>
<b>3.7 Trabajo futuro.....</b>	<b>59</b>
<b>3.8 Bibliografía. ....</b>	<b>60</b>
<b>Apéndice A. ....</b>	<b>61</b>
<b>A.1 Generación de fotocorriente. ....</b>	<b>61</b>
<b>A.2 Densidad de corriente de corto circuito, <math>J_{sc}</math>. ....</b>	<b>63</b>
<b>A.3 Voltaje de circuito abierto, <math>V_{oc}</math>. ....</b>	<b>63</b>
<b>A.4 Factor de llenado, <math>FF</math>.....</b>	<b>64</b>
<b>A.5 Eficiencia de la celda fotovoltaica, <math>\eta</math>. ....</b>	<b>65</b>
<b>A.6 Resistencia shunt, <math>R_{sh}</math> y resistencia serie <math>R_s</math>.....</b>	<b>65</b>
<b>A.6 Bibliografía. ....</b>	<b>67</b>
<b>Artículo y participación en congresos derivados del trabajo de tesis.....</b>	<b>67</b>

## Agradecimientos

Agradezco a mi esposa Patricia, y a mis hijas Lorena Constanza y Michelle Akemi; quienes en todo momento me han apoyado y alentado. Siempre serán mi principal alegría e impulso para seguir adelante.

Comparto este agradecimiento también con mis padres Andrea y Agustín, así como mis hermanos Jacobo, Gissela y Augusto; a los amigos que conocí durante esta formación y en cada etapa de mi vida, compartimos momentos en clase, tristezas, alegrías, momentos difíciles (Juan Carlos, Blas y toda la banda de licenciatura), al coincidir también compartíamos motivación cuando era necesario, coincidimos en alguna reunión y sé que están ahí siendo personas valiosas.

Agradezco a mis amigos de maestría; Norberto, Heber, Oscar; quienes sin saberlo me motivaban a terminar este trabajo.

Un agradecimiento especial a Álvaro Guzmán por el apoyo y sugerencias en laboratorio, pero principalmente por su amistad sincera.

Agradezco especialmente al Dr. Mauricio y al Dr. Yasuhiro por el apoyo incondicional que siempre me han mostrado y la oportunidad de realizar este trabajo; agradezco sinceramente a los Doctores Claudio Davet, Salvador Ivan, Jaime Santoyo, Gerardo por su valioso tiempo y las recomendaciones del trabajo.

Agradezco al pueblo de México, al CINESTAV y al CONACYT por permitirme incrementar mi formación profesional; así como al Dr. Victor, Dra. Magali, Dr. Jorge Roque, M. I. Álvaro, M. en C. Tavira, M. en C. Miguel Galván, Ing. Gabriela, Edmundo, Norma por el apoyo en la fabricación de estructuras de celda fotovoltaica y facilidades en la caracterización.

Implícitamente manifiesto mi profundo agradecimiento a Dios por todas las bendiciones que he recibido al conocer a las personas especiales que he mencionado y todos quienes por si acaso he olvidado mencionar.

“Por lo que falta..., no es el final, sólo debe ser el principio...”

Miguel Angel

## Abstract

This work shows results from zinc oxide nanorods (ZnO-NR) synthesis by using chemical bath deposition (CBD). The process was done on glass substrates with Indium Tin Oxide (ITO).

The temperature of the process was around 80 °C. As zinc-ion source was used Zinc nitrate hexahydrate and the organic compound Hexamethylenetetramine (HMT) as source of oxygen ion and agent director for ZnO-NRs formation. Zinc oxide nanorods were obtained in two processes, first process consists in the deposition of a thin layer of zinc oxide that acts as seed layer for the ZnO-NR formation for the second process.

The samples obtained were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), UV-visible spectroscopy (UV-vis). Result shows that the material correspond to zinc oxide in the hexagonal wurzite structure form and morphology correspond to hexagonal ZnO-NR.

First chapter describe details about the work approach and fundamentals for work also advances for ZnO-NR applications as in hybrid solar cells nanostructured (HSC). In second chapter the experimental part and details about the setup for better results are show. Third chapter describe results about characterization and discussion about that, two solar cell structures were fabricated using the ZnO-NR obtained in previous process and additional electrical characterization was done showing photovoltaic effects in the two structures. One of them contain the layers: glass / ITO / ZnO seed layer (buffer) / PBDTTT-EFT:PC<sub>70</sub>BM / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag; the other structure contain: glass / ITO / ZnO seed layer (buffer) / ZnO-NR / PBDTTT-EFT:PC<sub>70</sub>BM / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag. Finally, the conclusions about the work are mention and according to the characterization of ZnO and solar cells results some activities are proposed for future works.

## Resumen

En el presente trabajo se muestra la obtención de nanovarillas de ZnO mediante la técnica de depósito de baño químico (CBD) sobre sustratos de vidrio con Oxido de indio-estaño (ITO, por sus siglas en ingles). El proceso fue realizado a temperatura baja alrededor de 80 °C utilizando el precursor Nitrato de Zinc hexahidratado y el compuesto orgánico Hexametilentetramina (HMTA). Ambos son solubles en agua son las fuentes de iones de zinc y oxígeno respectivamente, del HMTA también se considera que actúa como agente director para la formación de nanovarillas de ZnO. La obtención de las estructuras de nanovarillas se realizó en dos procesos; el primer proceso se refiere a la formación de una capa semilla de ZnO sobre el sustrato, en el segundo proceso se realiza la reacción para la obtención de las nanovarillas de ZnO.

Las muestras del material obtenido fueron caracterizadas por medio de rayos X (RXD), mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersa (EDS) y mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis). Los resultados muestran que la estructura del material obtenido corresponde al óxido de zinc en la forma hexagonal tipo Wurzita y que la morfología corresponde a nanovarillas hexagonales.

En el primer capítulo se realiza el planteamiento del trabajo, los fundamentos relacionados con el trabajo y avances en la aplicación del óxido de zinc como parte de celdas solares híbridas nanoestructuradas. En el segundo capítulo se describe el procedimiento experimental llevado a cabo, así como las consideraciones para establecer mejores resultados. En el tercer capítulo se describen los resultados de la caracterización realizada, en este capítulo también se muestran los resultados obtenidos en la aplicación de películas de nanorods de ZnO en la fabricación y caracterización de celdas solares que muestran el efecto fotovoltaico. Se realizaron pruebas en dos estructuras diferentes de celdas solares una de ellas ha consistido en las siguientes capas: vidrio / ITO / ZnO capa semilla(buffer) / PBDTTT-EFT:PC<sub>70</sub>BM / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag; la otra consistió en las siguientes capas: vidrio / ITO / ZnO capa semilla(buffer) / nanovarillas de ZnO / PBDTTT-EFT:PC<sub>70</sub>BM / V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ag. Finalmente las conclusiones del trabajo también se presentan en el capítulo tres así como la descripción del trabajo futuro por realizar, considerando los resultados obtenidos.

# Capítulo 1. Fundamentos y planteamiento del trabajo.

## 1.1 Nanomateriales y las celdas solares.

Uno de los temas de mayor importancia a nivel mundial se refiere al aprovechamiento de las fuentes renovables de energía. El sol es una de las fuentes de energía más importantes para el planeta, la energía proveniente del sol puede ser aprovechada de diferentes maneras. Puede ser utilizada directamente para calentar agua o fluidos, cocinar alimentos, deshidratar alimentos para su conservación y procesamiento, entre otras aplicaciones posibles. Otra forma de aprovechar la energía solar consiste en convertirla directamente en energía eléctrica a través de dispositivos de estado sólido, como las celdas solares y las celdas termoeléctricas, cuyo funcionamiento permite la conversión de la luz solar a eléctrica libre de contaminantes y que pueden satisfacer gran parte de las necesidades energéticas del ser humano, ya que la energía solar es prácticamente inagotable. Esta energía presenta diferentes longitudes de onda dentro del espectro electromagnético solar el cual comprende el intervalo entre 250 nm y 2500 nm aproximadamente. Diferentes semiconductores pueden interactuar con la energía en este intervalo; estos se pueden clasificar de acuerdo al ancho de banda prohibida entre las bandas de valencia y de conducción, esta característica es determinante para las longitudes de onda de luz que pueden ser emitidas o absorbidas por el semiconductor. Dentro de esta gama de materiales se encuentra el ZnO el cual posee un ancho de banda alrededor de 3.37 eV. El valor del ancho de banda del ZnO corresponde a longitudes de onda en la región violeta del espectro electromagnético. Existe una gran cantidad de compuestos semiconductores, con aplicaciones en diodos semiconductores, diodos emisores de luz, sensores de radiación, celdas solares, etc.; en la tabla 1.1 se muestran algunos de ellos y la región de interacción con el espectro electromagnético.

Tabla 1.1 Ancho de banda, longitud de onda y color de la región dentro del espectro electromagnético de algunos semiconductores [39].

Semiconductor	Ancho de banda prohibida, $E_g$ [eV]	Longitud de onda, [nm]	Color en la región del espectro electromagnético
CdTe	1.58	780	Infrarrojo
CdSe	1.73	700	Rojo
ZnTe	2.25	540	Verde
CdS	2.42	500	Cian
ZnSe	2.7	450	Azul
ZnO	3.37	380	Violeta
ZnS	3.6	< 380	Ultravioleta

Actualmente las celdas solares están siendo utilizadas en aplicaciones tan diversas. Por ejemplo, en sistemas de bombeo de agua, granjas, alumbrado público, automatización o monitoreo de invernaderos, en escuelas remotas donde aún no se cuenta con la red eléctrica, en sistemas de telecomunicaciones entre muchas otras aplicaciones. Esta fuente de energía puede cubrir total o parcialmente necesidades de electricidad doméstica. En general la energía eléctrica proveniente de celdas fotovoltaicas puede ser aprovechada de diferentes maneras. Se espera que los costos de fabricación y procesamiento puedan disminuir aún más y se haga uso de materiales amigables con el medio ambiente. Esto ha motivado la investigación a la búsqueda de materiales, el desarrollo de tecnologías y diseño de nuevas estructuras fotovoltaicas que eventualmente conduzcan a la obtención de celdas solares eficientes a un costo reducido. En este contexto, los nanomateriales para aplicaciones fotovoltaicas son ya una realidad debido a sus propiedades físicas y químicas singulares, las cuales dependen de su tamaño y forma en el régimen nanométrico.

## 1.2 Celdas solares y el efecto fotovoltaico.

Una celda solar es en general el dispositivo clave que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica. Para este procedimiento se utilizan las propiedades semiconductoras de algunos materiales. La conversión de luz en energía eléctrica se conoce como efecto fotovoltaico, el cual fue descubierto en 1839 por Antoine Cesar Bequerel [40]. En años posteriores se dieron algunos otros eventos, por ejemplo, en 1870 Williams Grills y Richard Evens descubrieron el efecto fotovoltaico utilizando selenio [40, 41]. El punto importante de partida para la tecnología de celdas solares ocurrió en 1954 cuando un grupo de científicos conformado por Gerald Pearson, Darril Chapin y Calvin Fuller de los laboratorios Bell exhibieron una celda solar de silicio con una eficiencia de conversión de 5.7 % [42]. Desde ese momento y hasta la década de los años 1970 la tecnología de celdas solares solo se fue utilizada en aplicaciones espaciales para el suministro de energía de satélites. En los años de la década de 1970 esta tecnología fue contemplada para aplicaciones de suministros de energía en instalaciones terrestres [1].

El proceso mediante el cual la radiación electromagnética proveniente del sol es convertida en energía eléctrica se denomina efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico ocurre mediante la absorción de la radiación electromagnética en la capa activa de la estructura, que regularmente ocurren en la capa p, con esto se promueve la formación de un par electrón-hueco en la estructura que consta principalmente de una unión de materiales semiconductores tipo n-p. Para que suceda este proceso de forma efectiva, la energía de la radiación incidente debe ser mayor o igual al ancho de banda prohibida del material semiconductor. El ancho de banda prohibida del material es la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia. Los pares electrón-hueco son extraídos por el potencial interconstruido en la unión n-p que forma una zona de deserción, siempre y cuando los excitones sean formados dentro de dicha zona o cercano a

ella a una distancia no mayor a la longitud de difusión de los excitones en el semiconductor. La celda consiste básicamente de una estructura semiconductor n-p mediante la cual se establece un campo eléctrico interno que favorece la separación de las cargas generadas por la incidencia de fotones sobre la estructura.

El reto principal que plantea la tecnología de celdas solares es la disminución de los costos de manufactura y el incremento de la eficiencia lo que permitiría que esta tecnología sea competitiva comparada con las fuentes de energía fósiles.

La operación y aprovechamiento de la energía eléctrica de la celda solar requiere principalmente de los siguientes pasos:

1. La generación de portadores de carga (excitones), pares electrón-hueco.
2. Separación de la carga generada.
3. Suministrar un voltaje y corriente en las terminales de la celda.
4. Disipar la potencia generada en una carga eléctrica.

Sin embargo, gran parte de los excitones generados pueden recombinarse antes de ser disociados y por lo tanto disminuye la potencia eléctrica generada por la celda. Por lo anterior puede decirse que dos procesos son vitales para la obtención de potencia eléctrica útil de una celda fotovoltaica. La generación del par electrón-hueco (excitón) y la disociación de la carga por el campo eléctrico permitiendo que la carga eléctrica pueda desplazarse hacia un circuito externo. Otro requisito para el aprovechamiento de la potencia eléctrica, es el voltaje producido, el cual está relacionado con la generación de portadores de carga en la estructura de la celda.

La evolución de la tecnología en celdas solares se clasifica en tres generaciones. La primera generación de celdas solares está basada principalmente en obleas de silicio con eficiencias de laboratorio entre 22 % a 26 %. Este tipo de tecnología aún dominan el mercado debido a sus propiedades de tener buen rendimiento, alta estabilidad y durabilidad; sin embargo, llegan a ser robustas y requieren de mucha energía para su fabricación. A pesar de ello los costos de producción han disminuido gradualmente a tal punto que hoy en día es posible tener una relación de aproximadamente 0.74 US\$/watt en comparación con los años 70's cuya relación se encontraba alrededor de 77 US\$/watt.

La segunda generación de celdas solares está basada en silicio amorfo, o de película delgada de cobre-indio-galio-selenio (CIGS) y telurio de cadmio (CdTe). El rendimiento en laboratorio se encuentra entre 13 % y 20 % pero comercialmente disminuye a un rango entre 9 y 16 %. La segunda generación se enfocó principalmente en evitar el uso de obleas de silicio disminuyendo la cantidad de material, haciendo posible la reducción de los costos de producción en comparación con las celdas de la primera generación. La segunda generación de celdas solares incluso considera celdas con cierto grado de flexibilidad, pero aún la tecnología de celdas de la segunda generación requiere procesos al vacío y relativamente altas temperaturas de procesamiento con lo cual aún existe un consumo apreciable de energía para su producción.

Adicionalmente se requiere de materiales poco abundantes lo cual repercute como limitante de producción masiva y que sean de bajo costo.

La tercera generación de celdas solares plantea el uso de materiales abundantes, de bajo costo, de fácil procesamiento. Entre los materiales se puede considerar el uso de materiales orgánicos, polímeros o de molécula pequeña. En el caso de los materiales poliméricos da origen a una subcategoría de celdas solares denominadas celdas solares orgánicas. La tercera generación de celdas solares considera además el uso y combinación de materiales nanoestructurados con materiales orgánicos lo cual da origen al concepto de celdas solares híbridas nanoestructuradas. Sin embargo, aún existen grandes retos en esta tercera generación pues las eficiencias logradas no superan el 10 %. Otra nueva clase de celdas solares que puede situarse dentro de la tercera generación son las celdas solares de perovskita que muestran un alto potencial con eficiencias más allá de 20 %; a pesar de la baja eficiencia y estabilidad de las celdas solares de la tercera generación, se espera puedan competir principalmente por el bajo costo de procesamiento casi similar al proceso roll to roll de impresión de papel periódico [2].

Para el uso competitivo de fuentes renovables de energía como la energía solar en sistemas fotovoltaicos, existen dos principales retos: el incremento de eficiencia y la reducción de los costos de producción. Adicionalmente deben considerarse procesos amigables con el medio ambiente o bien del tipo sustentable.

Finalmente, la tercera generación también considera el uso de nanopartículas cuyas propiedades físicas (e.g. enfriamiento Auger, multigeneración excitónica o MEG) surgen del confinamiento de los portadores de carga y la discretización de los niveles energéticos.

La Tabla 1.2, lista las celdas solares con la mayor eficiencia reportadas hasta la fecha por Green y colaboradores para celdas solares de silicio cristalino, capas delgadas, dispositivos multiunión, orgánicos y fotoquímicas, etc. Además, se citan las eficiencias más altas alcanzadas por las celdas solares a base de puntos cuánticos de distintas arquitecturas [3].

**Tabla 1.2** Comparación entre los distintos tipos de celdas solares de máxima eficiencia y sus propiedades. Esta tabla fue extraída de las referencias [3, 4, 5, 6].

Clasificación	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF (%)	Eficiencia (%) AM1.5
<b>Silicio</b>				
Si Cristalino	42.70	0.706	82.8	<b>25.0 ± 0.5</b>
Si Policristalino	38.00	0.664	80.9	<b>20.4 ± 0.5</b>
Si Amorfo	16.75	0.886	67.8	<b>10.1 ± 0.3</b>
<b>Capa Delgada</b>				
GaAs	29.68	1.122	86.5	<b>28.8 ± 0.9</b>
CIGS	34.80	0.713	79.2	<b>19.6 ± 0.6</b>
CdTe	26.95	0.857	77.0	<b>18.3 ± 0.5</b>
<b>Fotoquímicas</b>				
Tinte Sensibilizado	22.47	0.744	71.2	<b>11.9 ± 0.4</b>
<b>Orgánica</b>				
Película Delgada	17.75	0.872	68.9	<b>10.7 ± 0.3</b>
<b>Dispositivos Multiunión</b>				
InGaP/GaAs/InGaAs	14.57	3.014	86.0	<b>37.7 ± 1.2</b>
<b>Puntos Cuánticos</b>				
Pbs CQD-DH	16.20	0.510	58.0	<b>5.1 ± 0.0</b>
Pbs CQD-Schottky	14.00	0.510	51.0	<b>3.6 ± 0.0</b>
CdSe CQD-SSC	7.10	0.510	48.0	<b>1.83 ± 0.0</b>

A pesar de que las eficiencias reportadas para celdas solares de puntos cuánticos son apenas del 5%, su obtención por medio de técnicas químicas en solución líquida representa un bajo costo de producción. Estas técnicas permiten variar el tamaño de la nanopartícula, lo que a su vez permite variar el rango de absorción de la celda, permitiendo así interactuar con la mayor parte del espectro solar con el mismo material base. Recientemente se reportó la preparación de celdas solares basadas en nanofilamentos de InP de 180 nm de diámetro, con eficiencias de 13.8% con sólo el 12% de cobertura del área activa, es decir; considerando que el área activa de una celda es el área que se expone a la radiación y suponiendo un área de 1  $cm^2$ , con 0.12  $cm^2$  se ha alcanzado eficiencia de 13.8 % en estructuras de celdas con nanofilamentos, comparado con las celdas volumétricas que tienen eficiencias de 22.1 % con el 100 % de área activa [4, 7].

### 1.3 Nanocristales: Propiedades básicas y síntesis.

Nanociencia y nanotecnología son disciplinas que estudian las propiedades fundamentales de la materia, la manipulación y posibles aplicaciones de materiales cuyo tamaño es del orden 1-100 nm en al menos una de sus dimensiones. Con la disminución gradual del tamaño del material empieza aparecer un cambio en la proporción de átomos de la superficie con respecto a los átomos en el volumen. Es decir, la relación del área de la superficie con respecto al volumen es mayor; en otras palabras, un mayor número de átomos se encuentran en la superficie que en el volumen, lo cual empieza provocar que la superficie se vuelva altamente reactiva. A escala manométricas, las propiedades fisicoquímicas dependen fuertemente de su tamaño, forma y difieren considerablemente de su contraparte macroscópica.

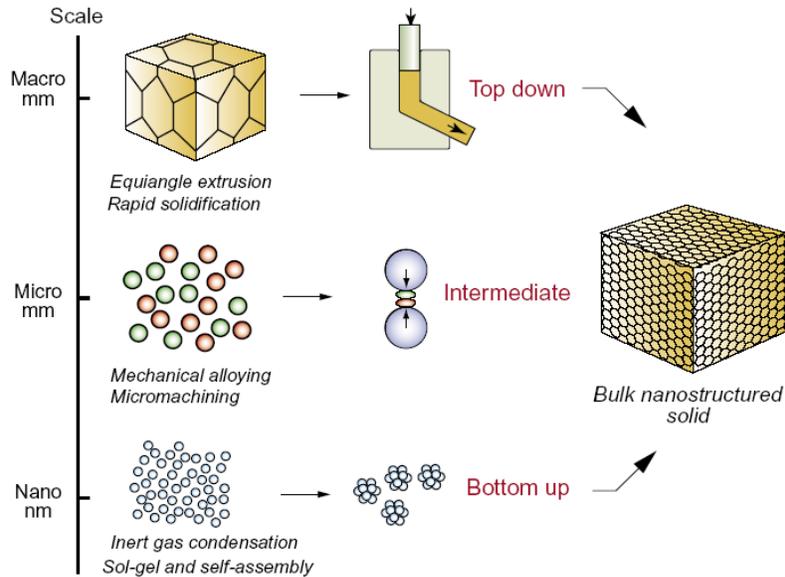
Los procesos de obtención de materiales nanoestructurados, se clasifican en dos categorías denominadas: arriba-abajo (top-down) y abajo-arriba (bottom-up). En el procedimiento de arriba-abajo básicamente se refiere a la reducción de tamaño partiendo de un volumen grande y hasta dimensiones del orden de unos cuantos nanómetros, esta técnica es la que ha predominado en la tecnología electrónica en la fabricación de dispositivos electrónicos. En la técnica de abajo-arriba se busca el control del crecimiento hasta el tamaño nanométrico deseado, a partir de los componentes átomos y moléculas fundamentales de la composición de la materia y del control en la evolución del crecimiento; esto se puede interpretar como una emulación de como la naturaleza conforma los organismos de tamaño micro o macro a partir de constituyentes básicos [34]. Cabe mencionar que en la técnica de arriba-abajo se emplean técnicas físicas como: molienda, fotolitografía, micro o nanomaquinado principalmente; mientras que en la técnica de abajo-arriba generalmente se realiza mediante procesos de síntesis química mediante el control de crecimiento de materiales, esta puede ser llevada a cabo en estado líquido, sólido o gaseoso.

La Tabla 1.3 describe las características principales ambos procedimientos, así como su posible combinación.

**Tabla 1.3** Características de los procedimientos de arriba-abajo y abajo-arriba (*top-down* y *bottom-up*).

<b>Procedimiento arriba-abajo</b>	<b>Procedimiento abajo-arriba</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Este procedimiento se inicia a partir de materiales de volumen en gran escala, mediante procedimientos tecnológicos bien establecidos se reduce hasta obtener las nanoestructuras esperadas.</li> <li>• Estos procedimientos requieren de equipo sofisticado y en general de costo elevado, para realizar procedimientos por ejemplo en la definición de patrones a través de mascarillas o procedimientos de fotolitografía.</li> <li>• Como consecuencia del punto anterior, el costo de fabricación también es elevado, principalmente en aplicaciones recientes o tecnologías emergentes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• En este procedimiento se pretende alcanzar materiales nanoestructurados, a partir del control de crecimiento de arreglos atómicos, lo cual implica el estudio y análisis de los fenómenos asociados; por ejemplo, las etapas de nucleación, aglomeración, autoensamble, crecimiento, entre otros.</li> <li>• Se trata de planteamientos relativamente nuevos, los cuales no han sido explorados en su totalidad.</li> <li>• Entre las técnicas de obtención de nanoestructuras se tienen métodos físicos y químicos.</li> <li>• Los procedimientos de síntesis a partir de soluciones son los que inicialmente resultan más prometedores, pues es posible lograr un mejor control de los diferentes parámetros involucrados como: temperatura, tiempos de reacción, concentración de reactivos, factores como pH, entre otros.</li> <li>• Es un procedimiento de bajo costo, lo que puede permitir la obtención en grandes volúmenes del material deseado.</li> </ul>

El procedimiento de abajo-arriba en realidad es una alternativa que puede acoplarse a las etapas en el procedimiento arriba-abajo, aprovechando las ventajas de ambas, por ejemplo, en la técnica de arriba-abajo las ventajas principales son que se trata de tecnología madura y bien conocida. Sin embargo, a pesar de ser una tecnología establecida y ha alcanzado extremos en la miniaturización que ha vuelto más difícil la manipulación y fabricación en este régimen, una de las principales desventajas es el alto costo de las instalaciones para esta tecnología. Por el contrario, en la técnica de abajo-arriba los costos de fabricación son reducidos y no se requieren instalaciones altamente sofisticadas. Entre sus desventajas es que se trata de procedimientos aún en desarrollo. Adicionalmente hoy en día se cuenta con equipo de caracterización para materiales nanoestructurados, con lo que se pueden identificar sus propiedades o comportamiento, por ejemplo, las diferentes variantes de caracterización por microscopía electrónica. En la Fig. 1.5 se representan ambos conceptos.



**Fig. 1.5** Procedimiento abajo-arriba y procedimiento arriba-abajo [8].

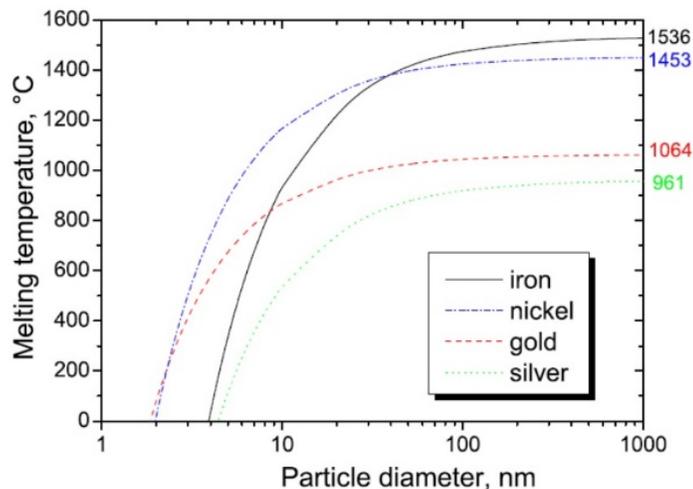
El régimen nanométrico de diversos materiales puede considerarse como entidades que se presentan entre el tamaño en volumen y el nivel molecular o atómico. Las propiedades dependen del tamaño y la forma en el régimen nanométrico del material. Estas propiedades son consideradas como punto clave en la ciencia, tecnología y economía del siglo XXI. Como se ha mencionado se pueden considerar dos enfoques diferentes para lograr las dimensiones nanométricas. En la técnica de arriba-abajo se comienza con un sólido en volumen (de gran tamaño) hasta lograr un tamaño nanométrico. Sin embargo, con esta técnica es difícil obtener algunas geometrías especiales. En el enfoque de abajo-arriba se utilizan técnicas químicas en donde los iones o moléculas para conformar el material en tamaño nanométrico provienen de precursores químicos y de otros compuestos que reaccionan liberando o entregando los iones o moléculas de la nanoestructura. En otras palabras, se parte de un sistema molecular hasta lograr el tamaño y forma deseado. Cada enfoque finalmente presenta ventajas y desventajas, parte del reto es poder conectar ambas para lograr el desarrollo de nuevos materiales.

## 1.4 Efecto de tamaño nanométrico.

A través de la historia se han planteado los fundamentos de la interacción de la materia y los fenómenos o propiedades asociados a ella. Estos fenómenos se han identificado principalmente a partir de las dimensiones macroscópicas de los materiales. Por otro lado, los modelos con los cuales ha sido posible explicar la estructura atómica de los materiales también han evolucionado y han permitido plantear y conocer en parte algunos de los fenómenos físicos que durante años

no fue posible comprender de una manera convincente. Ahora se conocen la mayoría de las propiedades macroscópicas por ejemplo el punto de fundición, punto de ebullición, características físicas como dureza, propiedades ópticas y eléctricas todas ellas derivadas de la interacción atómica entre los elementos o entre sus compuestos, también la temperatura de fundición de los metales se ha identificado perfectamente en el mundo macroscópico.

Por otro lado, en el mundo nanométrico se ha encontrado que, con la disminución del tamaño del material, las propiedades empiezan a cambiar o manifestarse nuevas propiedades y lo que se conoce de ese material en el mundo macroscópico empieza ser diferente, esto ocurre en el rango nanométrico entre 1 y 100 nm. Entre estas propiedades de los materiales a nivel nanométrico se menciona por ejemplo la disminución de la temperatura de fundición de algunos metales como se aprecia en la Fig. 1.6 [43], con la disminución del tamaño, disminuye la temperatura de fundición. Con estas características se abre una gran cantidad de especulaciones, posibilidades y beneficios que los materiales puedan ofrecer a la ciencia y a la vida cotidiana, o en el planteamiento de nuevas alternativas en la solución de problemas.



**Fig. 1.6** Modificación del punto de fundición debido a tamaños nanométricos de metales como: hierro, níquel, oro y plata; se aprecia que conforme el tamaño disminuye, la temperatura de fundición disminuye desde el valor en volumen del material [43].

Una de las características principales de los materiales en dimensiones nanométricas, es que estos presentan propiedades diferentes a aquellas conocidas del mismo material en tamaño macro. Consensualmente se ha definido el rango nanométrico en dimensiones entre 1 nm y 100 nm [9], por lo que los materiales con dimensión en alguno de sus ejes en este rango pueden considerarse como material nanométrico. La importancia de este nivel escalar se debe a los efectos provocados por esta característica dimensional. A partir del tamaño atómico de los elementos es que se conforma la materia, pues a partir de aquí la interrelación entre diferentes elementos empieza a ser diferentes entre distintos elementos. Por ejemplo, la estructura molecular del compuesto agua ( $H_2O$ ) o la estructura del cloruro de sodio ( $NaCl$ ) los cuales

aparentemente por su fórmula son compuestos relativamente simples, pero en sus características y los fenómenos asociados a ellos son muy diferentes. Considerando los diferentes modelos atómicos hoy en día se dispone de planteamientos para explicar o tratar de entender de mejor manera el comportamiento de la materia desde un nivel atómico hasta los fenómenos en el mundo macroscópico.

Las propiedades inducidas o encontradas por el cambio en el tamaño en el régimen nanométrico requieren un nuevo esfuerzo para explicar realmente cómo es que el tamaño y forma afecta las propiedades. Por ejemplo, para el cambio en la fotoluminiscencia de nanosemiconductores se han considerado algunos modelos: como el de centro *de impurezas luminiscentes* [28] en el cual se sugiere que con la disminución del tamaño la concentración de impurezas cambia, esto se relaciona con los parámetros de procesamiento, temperatura, por ejemplo. Un modelo con mayor aceptación es el modelo de *confinamiento cuántico*, de acuerdo al modelo de confinamiento cuántico, las propiedades corresponden a la expansión del ancho de banda.

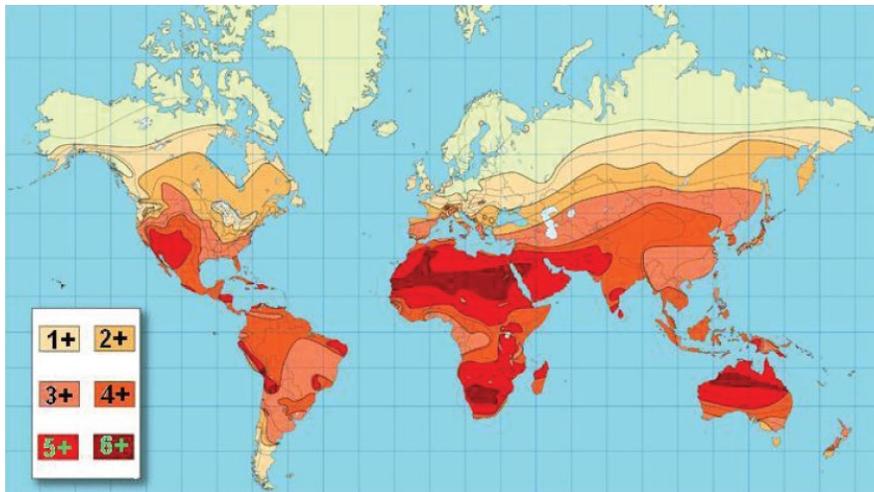
## 1.5 Fuentes de energía: Convencionales y alternativas.

Debido al uso indiscriminado y poco eficiente de la energía proveniente de fuentes no renovables hoy en día la humanidad enfrenta situaciones de riesgo tales como el calentamiento global y el cambio climático. Además de que estas fuentes emplean recursos naturales de duración finita, por lo que es necesario buscar otras fuentes de provisión de energía eléctrica que no tengan los inconvenientes antes mencionados.

Una de las fuentes principales de energía renovable, es la energía proveniente del sol. A su vez da origen a los fenómenos naturales de la tierra y se manifiestan otro tipo de energías, como la energía eólica, la energía que se puede obtener de las plantas (biocombustibles), la energía hidroeléctrica. Exceptuando la energía nuclear y la energía geotérmica. Las fuentes no renovables de energía, también conocidas como fuentes fósiles, son las que provienen del carbón, petróleo y gas natural; pero estas fuentes en algún momento se agotaran y para entonces será necesario disponer de las fuentes de energía renovable. Por otro lado, las fuentes no renovables de energía han sido las principales causantes del cambio climático que hoy experimenta la humanidad, como el calentamiento global y la contaminación del medio ambiente. Por lo cual es necesario el planteamiento para el aprovechamiento y uso de fuentes renovables de energía, como la energía proveniente del sol.

El sol es la fuente renovable de energía más importantes. Está puede ser utilizada y aprovechada de diferentes formas, por ejemplo, en cocinas solares donde directamente se aprovecha la energía calentado algún líquido, después el calor generado se ocupa para cocinar los alimentos. Otro de los mecanismos que se han estado explorando ampliamente es la conversión directa de la energía solar en energía eléctrica. Se trata de una forma de energía limpia y muy versátil que puede ser utilizada de diferentes maneras, para alumbrado, para sistemas eléctricos y electrónicos en general.

Se han identificado las áreas alrededor del planeta con mayor insolación solar y por lo tanto con mayor potencial para la generación de energía eléctrica por medio de celdas fotovoltaicas. Cabe mencionar que entre ellos se encuentra México, toda la superficie de la República Mexicana recibe durante todo el año una gran cantidad de radiación solar, como se aprecia en la Fig. 1.7 [10].



**Fig. 1.7** Mapa de insolación solar en el mundo, radiación diaria promedio anual sobre una superficie de 1 m<sup>2</sup>; [kWh/m<sup>2</sup>/día].

Para tener una idea clara del potencial de la energía solar consideremos los siguientes planteamientos. De acuerdo con diferentes mediciones, la densidad de potencia promedio ( $P_a$ ) fuera de la atmosfera de la tierra es del orden de  $1366 \frac{W}{m^2}$ , [10] la cual se conoce como la constante solar. Las mediciones modernas de un metro de longitud tienen buena exactitud si se considera que un metro es la diez millonésima parte del meridiano de la tierra ( $1/10,000,000$ ), entonces el radio de la tierra está dado por  $(2/\pi) \times 10^7$  m con esto la potencia solar ( $P_s$ ) que recibe la tierra es de:

$$P_s = P_a A = 1366 \times \frac{4}{\pi} \times 10^{14} \cong 1.73 \times 10^{17} W$$

Donde: A es el área expuesta de la tierra.

En cuanto a la energía, cada día tiene 86400 segundos y cada año tiene 365. 2422 días, entonces la energía que recibe la tierra durante un año es:

$$E_{solar} = (1.73 \times 10^{17}) \times 86400 \times 365.2422 = 5.46 \times 10^{24} J$$

Esto es 5,460,000 EJ/año, comparando esta cantidad de energía proveniente del sol y el consumo de energía mundial anual, considerando además que la energía total que se consume a nivel mundial es de aproximadamente de 500 EJ/año entre 2005 y 2010, esto corresponde al 0.01 % de la energía solar que llega a la tierra fuera de su atmosfera [10, 29]. Aunque no toda esta energía llega a la superficie de la tierra puesto que aproximadamente un 30 % de esta energía es reflejada, un 20 % es absorbida por el medio ambiente, nubes o vapor de agua, considerando también que tres cuartos de la superficie de la tierra es agua; incluso con estas consideraciones, si solo un 10 % de la energía solar fuera aprovechable bastaría con un 0.1 % para satisfacer la demanda de energía mundial.

Considerando los efectos negativos del uso de fuentes no renovables de energía y teniendo en cuenta los beneficios de utilizar fuentes de energía renovables. Es importante realizar investigación en alternativas que permitan aprovechar las fuentes de energía renovables como es el caso de nuevas estructuras de celdas fotovoltaicas con materiales nanoestructurados, de esta forma se podría minimizar el impacto negativo de las fuentes de energía no renovables.

## 1.6 Síntesis de nanomateriales.

### 1.6.1 Nucleación homogénea y crecimiento de cristales.

El crecimiento de materiales por cualquier técnica involucra los conceptos de nucleación y crecimiento, aunque aquí nos restringimos al crecimiento de cristales por precipitación química en solución. En este método, las especies iónicas de los átomos que darán lugar al sólido que se desea formar están disueltas en un líquido a una cierta concentración. La solubilidad de un sólido en un solvente es la concentración máxima del sólido que puede disolverse. Si la concentración del sólido excede su solubilidad se dice que existe sobresaturación, el sólido en exceso precipita hasta que su concentración es igual a su solubilidad.

La sobresaturación depende generalmente de las cantidades termodinámicas presión y temperatura. La solución puede contener una concentración de sólido por debajo del nivel de saturación e inducir la sobresaturación modificando la presión o la temperatura. Nuevamente, una vez que se alcanza la sobresaturación, cierta cantidad del sólido en la solución precipitara como una fase sólida, hasta que su concentración sea igual al valor de saturación a esas temperatura y presión.

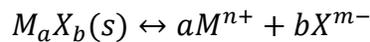
El fenómeno de precipitación de una fase sólida en solución involucra un cambio de fase líquida-sólida. De acuerdo con la teoría clásica del crecimiento de cristales, este cambio se desarrolla en dos etapas, a saber: nucleación y crecimiento. Esta misma teoría sugiere que existen dos clases de nucleación: la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea.

La nucleación homogénea se desarrolla en el volumen de la solución y consiste de la formación de pequeñas partículas (núcleos) de la fase sólida. Se ha propuesto que esto ocurre a través de colisiones o de la agregación entre las especies iónicas en solución formando conglomerados que se estabilizan una vez que alcanzan un tamaño crítico, el cual depende de la temperatura y presión del proceso y del grado de sobresaturación de la solución. En la etapa de crecimiento, estos núcleos aumentan de tamaño consumiendo las especies iónicas hasta que estas alcanzan su concentración de saturación.

La nucleación heterogénea, por otra parte, consiste también de la formación de núcleos de una fase sólida, pero éstos se desarrollan a través de especies intermediarias tales como iones de átomos extraños a dicha fase sólida (impurezas) o nanopartículas de la misma o diferente fase (semillas). La etapa de crecimiento es similar a la que se desarrolla a partir de los núcleos formados por la nucleación homogénea.

En la práctica es difícil separar ambos mecanismos de nucleación homogénea y heterogénea durante los procesos de síntesis. En el caso de síntesis de materiales nanoestructurados sobre un sustrato interesa el mecanismo de nucleación y crecimiento heterogéneo, en este caso la solución debe encontrarse por debajo de la condición de sobresaturación y el mecanismo de nucleación y crecimiento predominante será el de nucleación heterogénea; si la solución se encuentra por encima de la condición de sobresaturación será la nucleación homogénea que dominará el proceso de crecimiento.

La solubilidad de un sólido iónico ( $M_aX_b(s)$ ) es determinada la constante del producto de solubilidad ( $K_{sp}$ ). Esta constante se define en términos de la reacción de disolución [31]:



$$K_{sp} = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b$$

Donde  $[M^{n+}]^a [X^{m-}]^b \equiv PI$  define el producto iónico PI y las cantidades entre corchetes denotan las concentraciones de las especies iónicas  $M^{n+}$  o  $X^{m-}$  disueltas en el solvente.

En base a estas cantidades, las soluciones se clasifican en:

1. Insaturadas  $K_{sp} < PI$  ( $M^{n+}$  y  $X^{m-}$  permanecen disueltos)
2. Saturadas  $K_{sp} = PI$  ( $M^{n+}$  y  $X^{m-}$  permanecen disueltos)
3. Sobresaturadas  $K_{sp} > PI$  ( $M^{n+}$  y  $X^{m-}$  permanecen disueltos a sus concentraciones de saturación, el exceso precipita formando el sólido  $M_aX_b(s)$ )

La  $K_{sp}$  de un sólido iónico da información sobre la solubilidad de sales iónicas solubles. Las ecuaciones anteriores describen la precipitación de un sólido mediante la nucleación homogénea. Este mecanismo de precipitación es el preferido en la preparación de coloides de nanopartículas del sólido  $M_aX_b(s)$ .

### **1.6.2 Nucleación Heterogénea y crecimiento sobre un sustrato.**

En el caso de la formación de nanoestructuras sobre un sustrato se requiere que predomine la nucleación heterogénea, la cual puede ocurrir aun en ausencia de sobresaturación. Esto se logra cuando el producto iónico es menor al producto de solubilidad en este caso se dice que la solución no está saturada evitando la formación espontánea de núcleos en la solución, en estas condiciones se favorece la nucleación de sobre las paredes del recipiente de síntesis química, permitiendo la formación de películas sobre un sustrato si se introduce en la solución [31].

En la nucleación heterogénea existe una fase que interviene termodinámicamente en el sistema y que favorece los procesos de nucleación y crecimiento sobre el sustrato. Aunque son muchos factores que pueden intervenir en el proceso de formación de materiales sobre un sustrato, entre ellos se puede mencionar que existen materiales que asisten o dirigen el crecimiento para la formación de nanoestructuras especiales como en el caso de nanovarillas.

En una primera etapa se deben formar núcleos estables sobre el sustrato que sirvan de plantilla para el crecimiento de las nanoestructuras. Existen diferentes mecanismos que ocurren durante este proceso; por ejemplo, la incorporación de especies iónicas sobre el sustrato para lo cual se pueden dar fenómenos de adsorción, quimisorción, desorción los cuales tienden a estabilizar energéticamente la superficie o los núcleos de formación de materiales.

En la etapa temprana de la formación de nanoestructuras sobre un sustrato continuamente se forman núcleos, los cuales se consideran metaestables, es decir que tienden a disociarse y formarse, eventualmente durante este proceso se alcanzan tamaños estables que ya no se disocian y tienden a crecer. Se han planteado tres mecanismos de crecimiento de películas sobre sustratos. El mecanismo Frank V.D. Merwe [11], el cual se refiere al crecimiento por capas, en este procedimiento se plantea que la fuerza de interacción de las especies iónicas es mayor entre ellos una vez que los primeros átomos, iones o moléculas son adsorbidos en vez de la interacción con los átomos del material del sustrato, de esta manera se favorece la formación de monocapas. Otro de los mecanismos que se ha planteado es el de Stranski-Krastanov [11] en el que las varias películas son formadas a partir de islas iniciales sobre el sustrato. El tercer planteamiento se conoce como Volmer-Weber, en este procedimiento se plantea que la formación de capas ocurre por una fuerte interacción entre las especies iónicas de la solución que se mantiene durante el proceso de crecimiento, derivando en general en la formación de islas [11].

Es difícil predecir con exactitud cuál de estos procedimientos ocurren en un determinado proceso de nucleación y crecimiento por la propia interacción de las especies iónicas, como se sabe algunos aditivos a la solución de reacción pueden influir en la formación característica de nanoestructuras, como se sugiere en la formación de nanovarillas de ZnO sobre un sustrato [32].

Otros mecanismos asociados y relacionados con las etapas de nucleación y crecimiento pueden ser la coagulación, floculación o formación de agregados que pueden afectar la distribución y formación de nanoestructuras, ya sea en un proceso homogéneo o heterogéneo.

### **1.6.3 Nucleación por Semillas.**

El inducir la formación de núcleos mediante el depósito previo de una capa de material permite asistir la formación de nanoestructuras con ciertas características. En este caso se realiza un depósito previo de un material que posteriormente funciona como centro de nucleación para la formación de las nanoestructuras. Se puede considerar que con la presencia de una capa previa la energía de nucleación y crecimiento heterogéneo es menor que la energía necesaria para nucleación y crecimiento homogéneo. El ajuste de estos parámetros permite en principio ajustar el crecimiento de diversas nanoestructuras en cuanto al tamaño y forma, junto con el efecto de algunos otros factores por ejemplo el de la influencia de aditivos a la solución. Esta estrategia es la que se emplea para el ajuste del crecimiento y morfología de nanovarillas de ZnO sobre sustrato de vidrio con ITO.

## **1.7 Óxido de zinc. Propiedades y aplicaciones en celdas solares.**

### **1.7.1 Propiedades fisicoquímicas y aplicaciones del ZnO.**

Los elementos metálicos pueden formar una gran diversidad de compuestos óxidos, estos compuestos pueden adoptar una gran diversidad de geometrías cuyas estructuras electrónicas pueden exhibir propiedades semiconductoras, metálicas o aislantes [27]. En el campo emergente de la nanotecnología una de las metas es lograr estructuras con propiedades especiales con respecto a aquellas que muestra el mismo material en volumen. Las nanopartículas de óxidos pueden exhibir propiedades físicas, ópticas, eléctricas y químicas únicas debido a la alta densidad de sitios en la superficie. A medida que el tamaño disminuye, se incrementa la relación de átomos en la superficie con respecto al volumen haciendo al material más reactivo, o bien en otros términos, existe un incremento en la energía libre de superficie; provocando cambios en la termodinámica de las nanopartículas. El efecto identificado por el cambio de tamaño de los materiales se atribuye a los efectos de confinamiento cuántico, lo cual se manifiesta por la presencia de estados discretos, análogo a los estados electrónicos atómicos [33].

El semiconductor ZnO es un material que ofrece características que le permiten ser un buen candidato en aplicaciones de tecnología electrónica. Sus posibles aplicaciones abarcan un amplio rango: filtros de onda acústica superficial [12], LEDs [13], fotodetectores [14], microguías de onda óptica [15], varistores [16], sensores de gas [17], transistor de película delgada transparente (TFT) [18] y celdas solares [19].

Ya sea en su forma nanoestructurada o en volumen, el ZnO es uno de los materiales más versátiles debido a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales en principio pueden ser ajustadas mediante el dopaje o cambiando el tamaño y forma a nivel nanométrico. Adicionalmente, puede ser sintetizado mediante técnicas físicas o químicas permitiendo obtener diferentes morfologías del material como: nanovarillas (nanorods), nanoalambres (nanowires), nanocintas (nanobelts), nanoresortes (nanosprings) o nanoanillos (nanorings) entre otras formas variadas como nanoflores (nanoflowers). El ZnO en volumen tiene un ancho de banda directo alrededor de 3.3 eV y cristaliza en la estructura hexagonal tipo Wurzita. Adicionalmente es un material estable y amigable con el medio ambiente [35, 7].

Con el material ZnO se han estudiado diferentes tipos de celdas: celdas solares híbridas de heterounión, celdas solares híbridas ZnO/orgánico, celdas solares de nanovarillas de ZnO/orgánico; en algunas otras el material de ZnO ha sido utilizado como capa buffer y bloqueadora de huecos [20].

En el caso de celdas solares recientemente se realizan estudios de nanoestructuras de nanovarillas ZnO [20] utilizando varios métodos de depósito como químicos, electroquímicos o físicos, con los que se han obtenido estructuras de nanovarillas altamente orientadas. Uno de los métodos de crecimiento con grandes ventajas respecto de los demás son los métodos químicos, pues permiten su depósito en temperaturas bajas entre 25 °C y 90 °C. No se requiere equipo muy sofisticado y de alto costo. Es posible obtener grandes volúmenes de material, entre otras ventajas; en el proceso se busca controlar la uniformidad de las nanovarillas, como es su diámetro, longitud y densidad; se ha identificado que estos parámetros son afectados considerablemente por diversos factores por ejemplo la concentración y tipos de reactivos, el pH de la solución, la temperatura de depósito, tiempo de reacción. Otro aspecto en estudio es que la morfología se ve afectada por el substrato sobre la cual las nanoestructuras crecen; inicialmente el estudio está concentrado en controlar procesos de crecimiento de este tipo de nanoestructuras [36, 37]. Identificar además los principios sobre los cuales se dan las diferentes etapas de crecimiento y formación de este tipo de nanoestructuras es importante para comprender el funcionamiento de estos materiales en diferentes aplicaciones.

El estudio de nanovarillas con aplicación en celdas solares pretende aprovechar mejores configuraciones estructurales para las celdas solares. Una de las estructuras estándar que se han utilizado a lo largo del tiempo son las estructuras de celda de bicapa o planar la cual presenta

algunos inconvenientes estructurales con los que no es posible aprovechar la mayor cantidad de excitones fotogenerados. Por otro lado la longitud de difusión de los excitones se ve limitada por la zona cercana a la unión (entre 5nm y 20nm) [20]; entre otras estructuras de celdas solares se tienen: estructuras de volumen, pero es difícil identificar un patrón ordenado en la estructura y algunas veces el material activo queda dentro de un región que no permite alcanzar los contactos por lo que los portadores foto-generados no son aprovechados; estructuras tipo tándem presentan mejores eficiencias pero las estructuras son complejas.

El óxido de zinc ha resultado ser una posible alternativa en celdas nanoestructuras con nanovarillas de ZnO. Es posible que con el arreglo ordenado de nanovarillas de ZnO se permita en principio incrementar el área activa o de interfaz entre la región del material donador y la región aceptora de huecos, como se ilustra en la Fig. 1.7a; así como lograr una mejor recolección de los portadores foto-generados, ya que los excitones podrían encontrar una ruta menor a su longitud de difusión hacia los electrodos de la estructura antes que puedan recombinarse. En este tipo de estructuras el material de óxido de zinc presenta varias funciones, actúa como capa recolectora de electrones (aceptor) y también funciona como capa bloqueadores de huecos. Por las características ópticas y eléctricas que presenta, también sirve como capa buffer del electrodo transparente al mismo tiempo que sirve de interface con el material donador por lo que ayuda a disociar los electrones y huecos en la interface [20, 21]. Bajo esta configuración los huecos son transportados al electrodo ánodo a través del material donador (el material orgánico) y los electrones son transportados al electrodo cátodo a través del material aceptor.

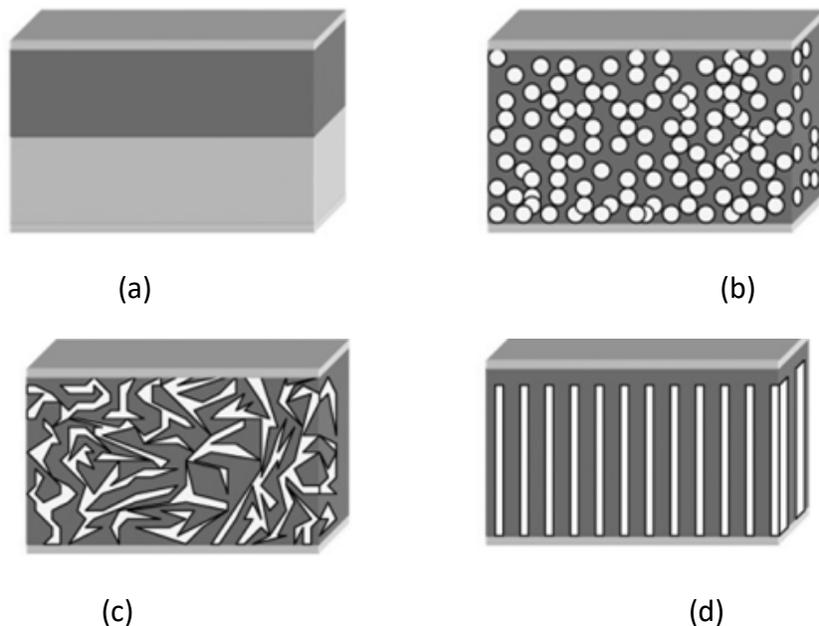


Fig. 1.7 a. Diferentes geometrías de celdas solares híbridas [38]; (a) planar, (b) nanopartículas dispersas, (c) nanoestructuras dispersas y (d) nanovarillas inorgánicas dentro de una matriz polimérica. En las figuras anteriores, el color gris oscuro corresponde al material activo, comúnmente se trata de un compuesto

orgánico. Para complementar la estructura se emplea algún compuesto inorgánico nanoestructurado; otras configuraciones consideran capas adicionales de materiales que principalmente actúan como capas recolectoras de electrones y huecos en los respectivos electrodos. En la estructura plana (c) el área de interfaz que establece la zona de deserción corresponde al área expuesta a la radiación. Con el uso de materiales nanoestructurados es posible considerar un incremento en el área de interfaz mayor al área que se expone a la radiación contribuyendo así a una mejor recolección, pero en los casos (b) y (c) estas regiones quedan atrapadas dentro de la matriz polimérica y los excitones generados quedan atrapados dentro de la estructura nanométrica sin posibilidad que alcancen los electrodos. En el inciso (c) las estructuras de nanovarillas teóricamente logran superar este inconveniente estableciendo una ruta directa a los electrodos, aunque esto requiere aun mayor trabajo de ajuste y control del tamaño óptimo y separación entre nanovarillas.

### **1.7.2 Celdas solares híbridas ZnO/orgánico.**

Las celdas híbridas son aquellas en las que se combinan en la estructura material inorgánico e inorgánico. En aquellas donde se utiliza ZnO, este generalmente reemplaza al semiconductor orgánico aceptor de electrones. La ventaja principal de la estructura de heterounión es que en teoría presenta mayor área de interface en la región de carga donador/aceptor, lo cual se refiere al incremento en el área de interface entre el material activo y el material receptor de electrones, dada la rugosidad de la superficie provocada por las nanovarillas; en comparación con una estructura plana. Con tales características se espera una mayor disociación de carga y mayor densidad de corriente; la mayor eficiencia reportada para este tipo de estructura se encuentra alrededor de 1.6 % con nanocristales de ZnO y semiconductor orgánico poly[2-methoxy-5-(30,70-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) [22]. En el caso de celdas solares con poly 3-hexylthiophene; (P3HT) en estructuras de volumen se tienen reportes de eficiencias entre 1.4 % y 2 % [23, 24].

### **1.7.3 Celdas solares planas ZnO/orgánico.**

Las celdas solares de estructura plana más simples consisten en aquellas donde inicialmente una película delgada de ZnO es depositada sobre un substrato electrodo, seguido de una segunda capa de semiconductor orgánico tipo p y finalmente el depósito del contacto posterior. Las eficiencias reportadas para este tipo de estructuras son usualmente menores a las eficiencias reportadas para las estructuras completamente orgánicas, esto puede deberse a la menor área de contacto en la unión n-p; existen reportes de estructuras con diferentes capas que mejoran la eficiencia de la celda, por ejemplo en la configuración de cátodo se tiene ITO/ZnO, como capa activa compuestos de P3HT:PCBM y en la configuración de ánodo PEDOT:PSS/Au con eficiencias de 2.9 % [25].

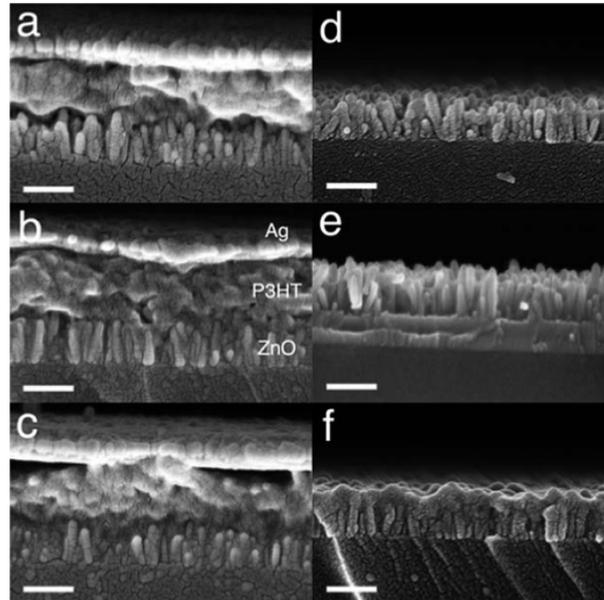
#### 1.7.4 Celdas solares con nanovarillas de ZnO/orgánico.

La aplicación de nanoestructuras de ZnO, particularmente nanovarillas, ha permitido inicialmente considerar ciertas ventajas comparadas con las estructuras planares o de volumen, por ejemplo, la morfología del material ZnO puede ser en principio controlada sistemáticamente y reproducible controlando el crecimiento de nanovarillas. El área de la unión se incrementa considerablemente dependiendo de las dimensiones y densidad de las nanovarillas, además este tipo de estructuras crean una ruta de transporte de electrones a los electrodos.

Cabe mencionar que contrario a lo que se ha esperado obtener en estas configuraciones, los resultados son menos favorables que en las celdas orgánicas, esto no debe desalentar el potencial esperado por este tipo de celdas; sino por el contrario, sugiere que existen factores que no ayudan a aprovechar el posible potencial de estas estructuras. Uno de estos factores puede ser debido a la poca impregnación de las nanovarillas con el material orgánico, a su vez provocado por otros factores como pueden ser la densidad, viscosidad de la solución, o un efecto hidrofóbico de las formas nanométricas. Los mismos factores sugeridos ayudan al planteamiento de posibles estrategias para mejorar los resultados de las celdas; por ejemplo, la búsqueda de mejores mecanismos de control para el crecimiento adecuado de las nanovarillas así como la separación entre ellas que permitan un fácil impregnación y al mismo mantengan una longitud adecuada entre ellas que permitan a los excitones alcanzar la estructura inorgánica de las nanovarillas con la que se facilita el transporte hacia el electrodo de la celda.

Las eficiencias reportadas son bajas (por debajo del 1 %) en comparación con las celdas de estructura planar o las celdas de volumen; esto puede atribuirse a la calidad de la interface en la unión, pues el material orgánico puede quedar depositado en la superficie en los extremos de las nanovarillas y con ello no aprovechar toda la superficie disponible de las nanoestructuras. Esto significa que aún deben realizarse estudios sobre la conformación de la estructura de la celda con este tipo de nanoestructuras; se ha identificado por ejemplo que el solvente de los materiales orgánicos influye considerablemente en la distribución del material en la estructura [26], también que mediante un tratamiento térmico se tiene una mejora en la unión y por lo tanto en la eficiencia del dispositivo, como se aprecia en la Fig. 1.8 donde se muestra una mejor distribución del material orgánico sobre las nanovarillas.

La imagen SEM de la Fig. 1.8 (a) muestra una sección transversal de las nanovarillas cubiertos con P3HT pero al cual no se ha aplicado ningún tratamiento térmico. En la Fig. 1.8 (b) y (c) se muestra la misma estructura pero con tratamientos térmicos de 150 °C y 225 °C respectivamente donde se puede apreciar que físicamente se tiene una mejor distribución del P3HT sobre la superficie de las nanovarillas; similarmente con las (d), (e) y (f) de la Fig. 1.8 excepto que antes del tratamiento térmico se ha removido el exceso de material; estos tratamientos mejoran el rendimiento de la celda [26].



**Fig. 1.8** Imagen SEM de una sección transversal de una estructura de nanovarillas de ZnO/P3HT; (a) Sin tratamiento, (b) con tratamiento a 150° C (c) con tratamiento a 225 °C; después de remover el orgánico de la superficie (d) sin tratamiento, (e) con tratamiento a 150° C y (f) con tratamiento a 225 °C.

En teoría la formación de nanovarillas de ZnO sobre un sustrato conductor permitiría acceder a las propiedades eléctricas y ópticas del material y poder aprovechar sus propiedades en diversas aplicaciones como es el caso de celdas solares nanoestructuradas, por lo cual el presente trabajo se enfoca en ajustar un procedimiento experimental en síntesis química que permita obtener nanovarillas de ZnO sobre sustratos de vidrio con ITO.

## 1.8 Objetivos del trabajo.

Como parte de los objetivos del trabajo, se pretende:

- Establecer un procedimiento de síntesis de nanovarillas de ZnO de morfología uniforme sobre sustratos de vidrio (porta muestra común de laboratorio) y sustratos de vidrio con una capa de ITO (Indium Tin Oxide); con la finalidad de que puedan ser utilizados como parte de estructuras de celdas solares y cumplan con la función capa receptora de electrones al mismo tiempo que ayuden a establecer la región de carga espacial con el material activo de la estructura.
- Los resultados deben poseer buena reproducibilidad con la finalidad que el procedimiento pueda ser aprovechado para otros trabajos en donde se puedan aplicar y estudiar más a fondo este tipo de nanoestructuras así como su interacción con otros materiales, como es el caso de estructuras de celdas solares, sensores, etc.
- Los resultados serán caracterizados utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) a fin de conocer la morfología de las nanoestructuras, se realizará una caracterización óptica de espectroscopia UV-vis para conocer las características de transmitancia, con esto además se determinará el ancho de banda óptico para las nanoestructuras de ZnO que se obtengan la cual debe ser en principio similar a la reportada para el mismo material en volumen, se realizará caracterización por difracción de rayos X a fin de identificar la estructura cristalográfica del material y corroborar el tipo de estructura que se presenta y que corresponde al material esperado.

Entre las diversas alternativas para la obtención nanovarillas de ZnO se ha considerado la técnica de depósito en baño químico, debido a las ventajas que esta posee con respecto a otras. Como se ha mencionado anteriormente se trata de una técnica de bajo costo que no requiere de equipo sofisticado para su implementación. Permite la síntesis de materiales a bajas temperaturas por debajo de 100 °C. Es posible obtener depósitos en grandes áreas como lo requieren algunas aplicaciones como en el caso de celdas solares. El procedimiento de síntesis química no requiere de altos consumos de energía; considerando estas características una de las principales ventajas es que se trata de un proceso de bajo costo, con lo cual se puede resolver el problema de costos elevados en procesos tecnológicos lo cual hace que aplicaciones como el caso de celdas solares no sean aprovechados de forma masiva.

## 1.9 Bibliografía.

- [1] R. Pode, B. Douf; Solar Lighting, Springer, 2011.
- [2] Krebs *et. al.*, Energy Technology 2013 [10.1002/ente.201300057](https://doi.org/10.1002/ente.201300057)
- [3] Pattantyus-Abraham, Andras G., Illan J. Kramer, Aaron R. Barkhouse, Xihua Wang, Gerasimos Konstantatos, Ratan Debnath, Larissa Levina et al. "Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells." ACS nano 4, no. 6 (2010): 3374-3380.
- [4] Mario Oscar Nieto, Mauricio Ortega; Tesis maestría "Síntesis y Organización de Semiconductores Coloidales Para Potenciales Aplicaciones en Materiales y Dispositivos Avanzados", CINVESTAV-IPN, México, Julio 2014.
- [5] Green, Martin A., Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. "Solar cell efficiency tables (version 39)." Progress in photovoltaics: research and applications 20, no. 1 (2012): 12-20.
- [6] Green, Martin A., Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. "Solar cell efficiency tables (version 41)." Progress in photovoltaics: research and applications 21, no. 1 (2013): 1-11.
- [7] Wallentin, Jesper, Nicklas Anttu, Damir Asoli, Maria Huffman, Ingvar Åberg, Martin H. Magnusson, Gerald Siefer et al. "InP nanowire array solar cells achieving 13.8% efficiency by exceeding the ray optics limit." Science 339, no. 6123 (2013): 1057-1060.
- [8] M. ashby, P. Ferreira, D Shodek; Nanomaterials, Nanotechnology and Design, 2009 Elsevier
- [9] Huang, H. M.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, H.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. *Science* 2001, 292, 1897.
- [10] C. Julian Chen, Physics of solar energy, John Wiley & Sons, 2011.
- [11] K. Reichelt, Nucleation and growth of thin film, Pergamon Pres, 1988.
- [12] Emanetoglu, N. W.; Gorla, C.; Liu, Y.; Liang, S.; Lu, Y. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 1999, 2, 247.
- [13] Saito, N.; Haneda, H.; Sekiguchi, T.; Ohashi, N.; Sakaguchi, I.; Koumoto, K. *Adv. Mater.* 2002, 14, 418.
- [14] Liang, S.; Sheng, H.; Liu, Y.; Hio, Z.; Lu, Y.; Shen, H. *J. Cryst. Growth* 2001, 225, 110.
- [15] Lee, J. Y.; Choi, Y. S.; Kim, J. H.; Park, M. O.; Im, S. *Thin Solid Films* 2002, 403, 533.
- [16] Koch, M. H.; Timbrell, P. Y.; Lamb, R. N. *Semicond. Sci. Technol.* 1995, 10, 1523.
- [17] Lin, Y.; Zhang, Z.; Tang, Z.; Yuan, F.; Li, J. *Adv. Mater. Opt. Electron.* 1999, 9, 205.
- [18] J. Nishii, F.M. Hossain, S. Takagi, T. Aita, K. Saikusa, Y. Ohmaki, I. Ohkubo, S. Kishimoto, A. Ohtomo, T. Fukumura, F. Matsukura, Y. Ohno, H. Koinuma, H. Ohno, and M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, L347 (2003).
- [19] Golego, N.; Studenikin, S. A.; Cocivera, M. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 1592.
- [20] Jia Huang, Zhigang Yin and Qingdong Zheng; Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 3861.
- [21] Zhou WeiYa, Zhang XiaoXian, Zhao Duan, Gao Min & XIE SiShen, "ZnO nanorods: morphology control, optical properties, and nanodevice applications", Beijing National

Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China.

- [22] W. J. E. Beek, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1009–1013.
- [23] D. J. D. Moet, L. J. A. Koster, B. de Boer and P. W. M. Blom, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 5856–5861.
- [24] S. D. Oosterhout, M. M. Wienk, S. S. van Bavel, R. Thiedmann, L. J. A. Koster, J. Gilot, J. Loos, V. Schmidt and R. A. J. Janssen, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 818–824.
- [25] P. P. Boix, J. Ajuria, I. Etxebarria, R. Pacios, G. Garcia-Belmonte and J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2, 407–411.
- [26] D. C. Olson, Y. J. Lee, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, J. A. Voigt and J. W. P. Hsu, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 16640–16645.
- [27] Wyckoff, R.W.G. *Crystal Structures, 2nd ed*; Wiley: NewYork, 1964.
- [28] Qin, G.G.; Song, H.Z.; Zhang, B.R.; Lin, J.; Duan, J.Q.; Yao, G.Q. Experimental evidence for luminescence from silicon oxide layers in oxidized porous silicon. *Phys. Rev. B*. **1996**, 54, 2548–2555.
- [29] Arno S., Klaus J., Olindo I., Rene V. S., Miro Z.; *Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion technologies and systems*; UIT Cambridge, England.
- [30] W. G. Adams and Day, R. E., *The Action of Light on Selenium*, Proceedings of the Royal Society, London, vol. A25, p. 113, 1877.
- [31] Gary Hodes; *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, 2002.
- [32] Lukas Schmidt, Judith L. MacManus, *ZnO nanostructures, defects and devices. Materials today*.
- [33] A. I. Gusev, A. A. Rempel; *Nanocrystalline Materials*; Cambridge International Science Publishing. 2001.
- [34] Robert W. Kelsall, Ian W. Hamley, Mark Geoghegan; *Nanoscale Science and Technology*; John Wiley&Sons, Chapter 1, 2005.
- [35] Yin Zhang, Tapas R. Nayak, Hao Hong, Weibo Cai; *Biomedical Applications of Zinc Oxide Nanomaterials*; NIH 2013.
- [36] Wen-Jun Li, Er-Wei Shi, Wei-Zhuo Zhong, Zhi-Wen Yin; *Growth mechanism and growth habit of oxide crystals*; *Journal of Crystal Growth* 203, 1999.
- [37] K. Reichelt; *Nucleation and growth of thin film*; *Vacuum Pergamon Pres/volume 38/number 12 1988*.
- [38] Martin Helgesen, Roar Sondergaard, Frederick C. Krebs; *Advanced materials and processes for polymer solar cell*; *Matter Chem*.
- [39] Verónica Henao G.; *Producción y caracterización de películas de ZnO*, Tesis maestría, Facultad de ciencias exactas, Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [40] Ramchandra Pode, Boucar Dioouf; *Solar lighting*; Springer, ch. 2, 2011.
- [41] C. Julian Chen; *Physics of solar energy*; John Wiley & Sons, ch. 9, 2011.
- [42] C. Julian Chen; *Physics of solar energy*; John Wiley & Sons, ch. 1, p. 23, 2011.
- [43] Moiala et al. *J Phys. Cond. Matt.* 15:S3011, 2003.

## Capítulo 2. Procedimiento experimental para la formación de nanovarillas de ZnO.

### 2.1 Introducción.

El óxido de zinc (ZnO) es uno de los materiales semiconductores cuyas propiedades se encuentran bajo estudio con potencial aplicación en dispositivos sensores y aplicaciones fotovoltaicas. Puede ser sintetizado utilizando diversas técnicas físicas o químicas, los procedimientos químicos resultan ser de gran atractivo por la característica de ser una técnica de bajo costo para el depósito de películas semiconductoras. Se ha encontrado que el depósito exitoso de nanovarillas de ZnO sobre sustratos de vidrio (por ejemplo, en vidrios porta muestra de laboratorio), vidrio con ITO y algunos otros sustratos; está fuertemente ligado con las características de la superficie del sustrato y que la formación inicial de una capa semilla de ZnO sobre el sustrato favorece la etapa inicial de formación de nanovarillas sobre el sustrato [8, 9].

En este trabajo se ha seleccionado la técnica de baño químico para el crecimiento de películas nanoestructuradas con nanovarillas de ZnO alineadas verticalmente y perpendiculares a la superficie sobre sustratos de vidrio con ITO. Para este trabajo se ha seguido la estrategia del depósito de una capa semilla sobre el sustrato la cual sirve como centro de nucleación en el crecimiento de nanovarillas por medio del baño químico.

Los resultados indican que las nanoestructuras obtenidas podrían ser analizadas para su aplicación en estructuras de celda fotovoltaica, aunque existen referencias en la cuales se menciona que las eficiencias utilizando este tipo de nanoestructuras son bajas, se pueden realizar pruebas a fin de establecer posibles planteamientos de mejora en la eficiencia de las celdas, teniendo como referencia los resultados arrojados en estas primeras pruebas.

Con la técnica de síntesis química de nanovarillas de ZnO en fase acuosa la temperatura puede estar alrededor de 70 °C. Durante el desarrollo de la síntesis de nanovarillas de ZnO se encontró una fuerte relación en la formación de las nanovarillas con respecto a la preparación del sustrato, en un principio la síntesis se realizó sobre sustratos de vidrio, encontrándose que la formación heterogénea de nanovarillas de ZnO no ocurría como se esperaba, posteriormente se inició la preparación previa del sustrato de vidrio con una formación inicial de ZnO la cual sirve como capa semilla y favorece la formación y orientación de las nanovarillas de ZnO. A pesar de requerir una etapa previa para la formación de nanovarillas también se trata de un procedimiento de bajo costo y no requiere de equipo sofisticado por lo que permanecen las ventajas económicas de esta técnica para la obtención de nanovarillas y su posible aplicación en estructuras de dispositivos. Una vez que el procedimiento se ajustó y que las mediciones de SEM revelan una formación uniforme de nanovarillas, se procedió a realizar el mismo procedimiento pero utilizando sustratos de vidrio con ITO, de esta manera sería posible acceder a las propiedades

eléctricas y ópticas de las nanovarillas y poder considerar este tipo de nanoestructuras en aplicaciones como sensores, dispositivos piezoeléctricos, o como parte de celdas fotovoltaicas nanoestructuradas [5].

El óxido de Zinc es un semiconductor de ancho de banda directo de alrededor de 3.3 eV, con una energía de enlace del excitón aproximadamente de 60 meV [5]. Puede exhibir emisión en el ultravioleta cercano, es transparente a la mayor parte del espectro solar y el fenómeno de piezoelectricidad. Es un material estable, seguro y biocompatible, por lo cual también se exploran aplicaciones biomédicas; existe gran interés en los procedimientos de síntesis de nanoestructuras de ZnO. Diversas técnicas de síntesis se han utilizado, entre ellas el depósito vía CVD (Chemical Vapor Deposition), en este procedimiento las especies iónicas son generadas por evaporación, las especies generadas son transportadas y se condensan reaccionando en la superficie del sustrato en una zona de menor temperatura que la temperatura de la fuente gaseosa, aunque se trata de una técnica relativamente simple la diferencia de temperaturas podría involucrar la formación de estructuras intermedias.

En algunos casos se emplea algún compuesto catalizador para el crecimiento de nanoestructuras de ZnO como en el caso de la técnica MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), existen sin embargo resultados de algunos autores como Yi [1] y colaboradores que ha usado la técnica MOCVD sin catalizadores para el crecimiento de nanovarillas de ZnO, en este mecanismo se cree que la principal razón para el crecimiento anisotrópico de estructuras de nanovarillas de ZnO se debe a la energía superficial anisotrópica, lo cual promueve la formación de diferentes fases de la estructura tipo Wurzita del ZnO. Cuando se emplean catalizadores generalmente se requieren altas temperaturas cercanas a 900 grados centígrados mientras que sin el empleo de catalizadores la temperatura de depósito tiende a ser menor alrededor de 400 o 500 grados centígrados. Otra de las técnicas utilizadas es mediante la síntesis hidrotermal, para lo cual se requiere de un equipo autoclave relativamente complejo.

El óxido de zinc normalmente presenta una conductividad tipo n atribuido principalmente a vacancias de oxígeno y átomos intersticiales de zinc; el ZnO de conductividad tipo p es más difícil de obtener posiblemente por una alta concentración de portadores tipo n, y a la formación de defectos donadores.

Dentro de la gran diversidad de nanoestructuras que se pueden emplear en estudios para aplicaciones de celdas solares, en particular las nanoestructuras de nanovarillas generan especial interés debido a su morfología característica con la cual puede actuar como capa recolectora de electrones. En celdas solares sensibilizadas por tinta, ya que el material es preparado a partir de soluciones podría lograrse estrategias de infiltración y con esto puede ser posible el uso de un amplio rango de materiales orgánicos. En el trabajo realizado por Ravirajan P. [6] se ha encontrado que el tiempo de recombinación es más lento en nanovarillas de ZnO que en otras nanoestructuras, esto es útil pues podría favorecer la recolección de portadores. El ZnO en una estructura de celda solar podría tener varias funciones por ejemplo servir como electrodo, servir como una plantilla para la celda nanoestructurada formando un dispositivo tipo sándwich, para

lo cual se utiliza un sustrato conductor sobre el cual crece el arreglo de nanovarillas las cuales pueden ser infiltrados con soluciones de material orgánico semiconductoras, inclusive soluciones coloidales de compuestos inorgánicos.

## 2.2 Procedimiento experimental.

La síntesis de nanovarillas se realizó sobre sustratos de vidrio común y sustratos de vidrio con ITO cuya resistividad de hoja y espesor son respectivamente  $R_{sh} = 25 \text{ ohm/sq}$ ,  $100 \text{ nm}$ . Los sustratos se someten a un procedimiento de limpieza habitual en baño de ultrasonido en acetona durante 5 min, posteriormente en alcohol isopropilico otros 5 min, finalmente las muestras fueron secadas en nitrógeno y recocidas por 10 min a  $150^\circ \text{ C}$ . El proceso entero para la obtención de nanovarillas consiste de dos etapas principalmente.

Etapla 1: Formación de capa semilla.

Etapla 2: Crecimiento de nanovarillas de ZnO.

Etapla 1: La capa semilla fue preparada mediante la inmersión de los sustratos en una solución compuesta de Nitrato de Zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), Hexametilentetramina ( $C_6H_{12}N_4$ ),  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  y  $NH_3OH$ . La inmersión del sustrato de vidrio con ITO fue realizada a  $50^\circ \text{ C}$  durante 5 min, después de la inmersión las muestras fueron secadas en nitrógeno.

Después de la formación de la capa semilla, los sustratos fueron inmersos en una solución equimolar de  $0.025 \text{ M}$  de Nitrato de Zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) y Hexametilentetramina ( $C_6H_{12}N_4$ ), para este procedimiento la solución fue precalentada hasta  $40^\circ \text{ C}$  en agitación magnética y los sustratos fueron sumergidos y se continuo calentando hasta alcanzar  $75^\circ \text{ C}$ , una vez alcanzada la temperatura de  $75^\circ \text{ C}$  se inició el conteo del tiempo de reacción de 2 h.

La primera etapa consiste en el crecimiento de una delgada capa de ZnO, también obtenida a partir de un proceso químico en fase acuosa. Esta delgada capa de ZnO actúa como capa semilla para el crecimiento de nanovarillas de ZnO, la cual se obtienen en una segunda etapa.

Se realizaron pruebas en diferentes intervalos de tiempo entre 1, 2, 5, 10, 15 y 20 min, obteniéndose los mejores resultados en 1 y 2 min, en la Fig. 2.1 se muestra el vaso de precipitado donde se realiza la reacción y el aspecto del sustrato después de esta etapa.

Para la segunda etapa se utilizaron dos soluciones de 50 ml cada una, a  $0.025 \text{ M}$ . Una de Nitrato de Zinc Hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) y otra de Hexametilentetramina ( $C_6H_{12}N_4$ ) nombradas soluciones A y solución B respectivamente. En ambas soluciones se utilizó como solvente agua desionizada.

Se prepararon por separado las soluciones A y B, después de disolver cada compuesto a una temperatura de 40 °C se mezclaron y empezó el tiempo de reacción (2 h), Fig. 2.2, la temperatura se ajustó a 75 °C, se sumergieron dos substratos de vidrio limpios y se aplicó agitación magnética.

A continuación, se muestran los detalles analíticos de la cantidad de material que se debe pesar para que cumplan con la molaridad indicada, esto de acuerdo a las características y especificaciones de los precursores.

#### Solución A:

Solución de 50 ml a 0.025 M de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Nitrato de Zinc Hexahidratado).

Peso molar de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ : 297.51 g/mol

Para 50 ml de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  se calcula 371.88 mg.

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  fue adquirido de Sigma Aldrich a 98 %; entonces se ajusta el peso anterior a:

$$X_{solA} = \frac{(371.88\text{mgr})(100\%)}{98\%} = 379.47\text{ mg}$$

#### Solución B:

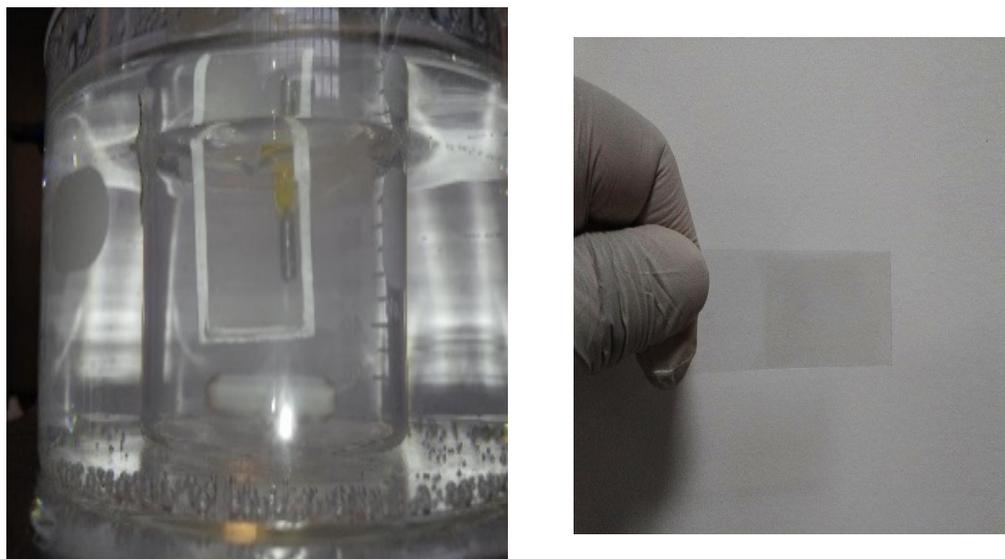
Solución de 50 ml a 0.025 M de  $C_6H_{12}N_4$  (Hexametilentetramina).

Peso molar de  $C_6H_{12}N_4$ : 140.1816 g/mol

Para 50 ml of  $C_6H_{12}N_4$  se calcula 175.22 mg.

$C_6H_{12}N_4$  fue adquirido de Sigma Aldrich a 99 %; entonces se ajusta el peso anterior a:

$$X_{solA} = \frac{(175.22\text{mgr})(100\%)}{99\%} = 177\text{ mg}$$



**Fig. 2.1** Obtención de la película inicial de ZnO



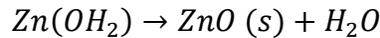
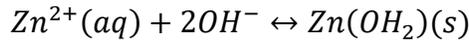
**Fig. 2.2** Reacción para crecimiento de nanovarillas de ZnO.

Al final del proceso, las muestras son sometidas a un proceso de limpieza con la finalidad de remover los subproductos y nanopartículas adheridas o depositadas como sedimento al sustrato mediante el enjuague en agua desionizada en al menos tres ocasiones; el ultimo enjuague fue realizado en ultrasonido mediante la inmersión durante dos o tres segundos evitando que la muestra toque las paredes del vaso. Con esto se ha observado que las muestras presentan una mayor superficie con menos sedimentos a diferencia de los primeros resultados en los que el procedimiento final consistía solamente de un enjuague en agua desionizada sin utilizar ultrasonido. Finalmente, las muestras fueron recocidas a 350 °C durante 30 min.

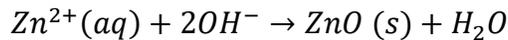
El procedimiento descrito anteriormente ha permitido obtener nanovarillas con un aspecto uniforme. A pesar que se trata de un procedimiento de síntesis química los resultados muestran buena repetibilidad, lo cual es una característica muy importante tratándose de un procedimiento que generalmente es susceptible de presentar variaciones en los resultados obtenidos. El hecho que el procedimiento presenta buena repetibilidad garantiza que el material nanoestructurado que se obtiene, pueda ser utilizado en otras aplicaciones como se había mencionado al principio de trabajo, en sensores, en dispositivos piezoeléctricos y en celdas solares.

## 2.3 Formación del compuesto ZnO.

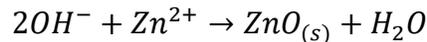
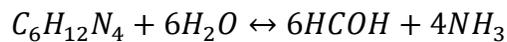
El proceso de formación de compuestos de ZnO, ocurre debido a los iones hidróxido ( $OH^-$ ) y los iones  $Zn^{2+}$  presentes en la solución los cuales reaccionan para formar ZnO, en una relación molar de  $Zn^{2+}:OH^- < 1:4$  las siguientes ecuaciones de reacciones químicas pueden describir el proceso:



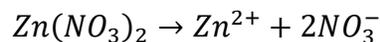
Es decir que la ecuación de la reacción total es:



Se considera que la participación del HMT en la formación de nanoestructuras, se debe a la descomposición del HMT entregando iones hidróxidos ( $OH^-$ ); de acuerdo a las siguientes ecuaciones [3, 4].

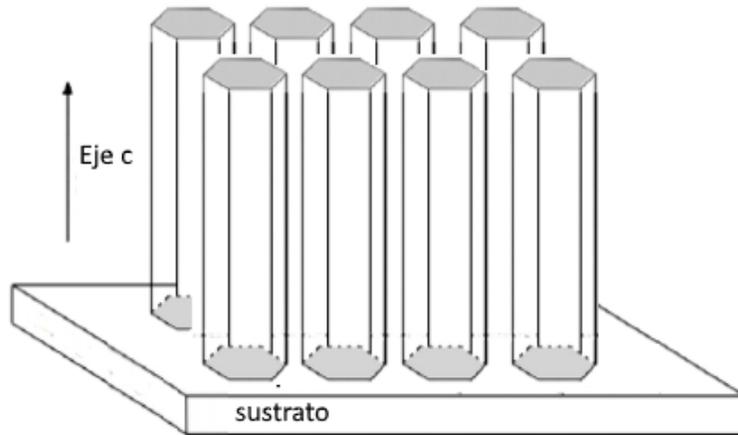


Por otro lado, la descomposición del acetato de zinc, entrega los iones de Zinc en la reacción:



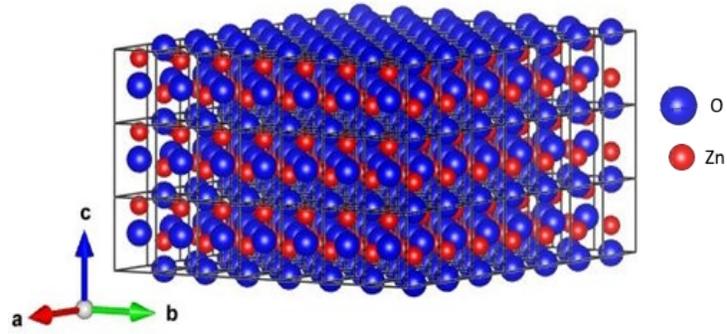
En el proceso de formación de nanovarillas de ZnO, se involucran diferentes etapas de crecimiento que se pueden resumir en los siguientes procesos: nucleación, crecimiento y maduración, debe considerarse además que muchos otros factores pueden determinar la morfología final. El ZnO presenta una estructura cristalográfica tipo Wurzita en la cual se conoce que la energía de superficie de la fase (100) a lo largo de la dirección c, es mucho mayor que en las otras faces debido a una alta densidad de empaquetamiento y a un gran número de átomos con bajo número de coordinación. Existe la asistencia en el crecimiento en esa dirección debido a la afinidad de las moléculas de HMTA a adherirse a las faces laterales favoreciendo la razón de crecimiento a lo largo de la dirección c, con lo cual se tiene un crecimiento semejante al que se muestra en la Fig. 2.3, sin embargo en el proceso de nucleación, el sustrato juega otro papel muy importante al momento de la formación de nanoestructuras de nanovarillas con tendencia a crecer perpendicularmente del sustrato.

Se ha encontrado que la formación de una capa semilla de ZnO sobre el sustrato permite un crecimiento de nanovarillas con mejor uniformidad a diferencia de una superficie con estructuras diferentes a la de ZnO. [2,3]. Se realizaron pruebas sobre diferentes sustratos: vidrio porta muestras, sustrato de silicio monocristalino, sustratos de vidrio con ITO; las características de los resultados se mostrarán en las Fig. 2.8 y 2.9.

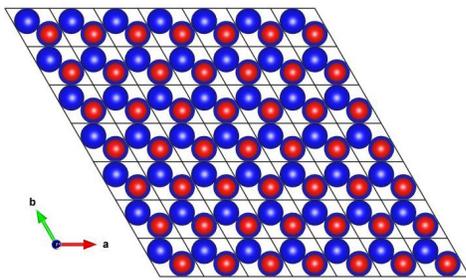


**Fig. 2.3** Sustrato con nanovarillas de ZnO perpendiculares a la superficie de crecimiento.

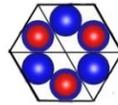
La estructura de ZnO se compone de planos compuestos de  $O^{2-}$  y  $Zn^{2+}$  alternados a lo largo del eje c, Fig. 2.4. Debido a esto, los planos polares que se alternan en la parte de arriba atrae iones opuestos y repitiendo esta secuencia se provoca un rápido crecimiento de la nanoestructura en esta dirección en comparación con los planos laterales que por otro lado se considera que presentan afinidad por el subproducto ( $CH_2O$ ) y amonio ( $NH_3$ ) de la descomposición del HMTA disminuyendo la razón de crecimiento en estas direcciones y favoreciendo la formación de las nanovarillas; por lo anterior se puede considerar que el HMTA ofrece diferentes contribuciones a la formación de nanovarillas suministrando iones hidróxido y recubriendo las faces no polares limitando el acceso de iones y  $Zn^{2+}$  y promoviendo el crecimiento en la dirección c [4], en la etapa de formación de nanovarillas el amonio tiende a desintegrar moléculas de agua para producir aniones hidróxido  $OH^-$  que reaccionan con cationes Zinc (II), con lo que se forma  $Zn(OH)_4^{2-}$  el cual se descompone para formar ZnO, con ello se ha considerado la importancia del HMTA como fuente de aniones  $OH^-$  y como agente director de la formación de nanovarillas.



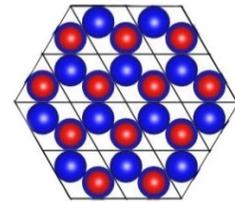
(a)



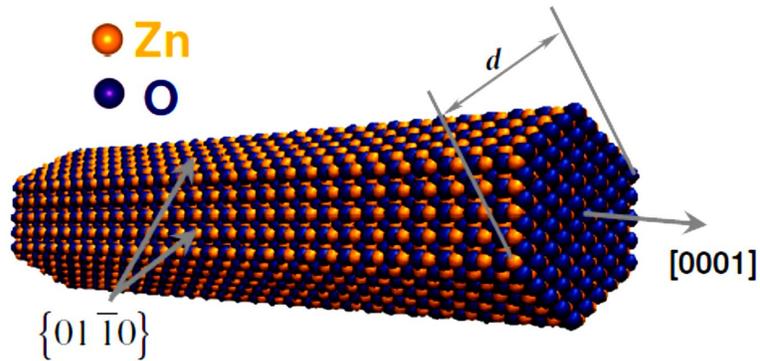
(b)



(c)



(d)



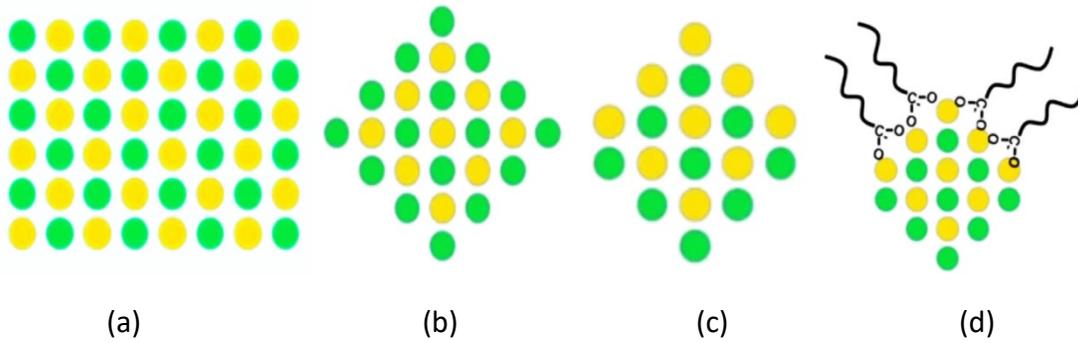
(e)

**Fig. 2.4** (a) Planos de  $O^{2-}$  y  $Zn^{2+}$  que se alternan para formar la estructura de ZnO, (b) Sección hexagonal de la estructura tipo Wurtzita visto desde la dirección c; (c), (d) Formación y evolución de la estructura hexagonal, (e) Geometría hexagonal de un nanorod de ZnO, con un ancho aproximado de 32.5 Angstrom, dirección de crecimiento [0001], [7].

La formación de diferentes nanoestructuras involucra la relación entre diferentes factores físico-químicos de los diferentes precursores, así como la interacción con el medio y las fluctuaciones energéticas del sistema que busca alcanzar formas de equilibrio termodinámico, justamente todas esas condiciones dan origen a las formas nanoestructuradas. Para el caso de nanovarillas y de acuerdo a la estructura de compuesto ZnO que presenta una forma estable hexagonal tipo Wurzita, como se ha mencionado desde la preparación del sustrato se dan las condiciones fisicoquímicas para lograr un crecimiento uniforme, puede interpretarse que cuando se trabaja con un sustrato sin capa semilla, las condiciones de crecimiento desde el sustrato son establecidas por las propiedades de la superficie del propio sustrato. Se puede mencionar que en el caso de vidrio portamuestra el crecimiento que se observó fue completamente desordenado, ni con tendencia de ser perpendicular a la superficie.

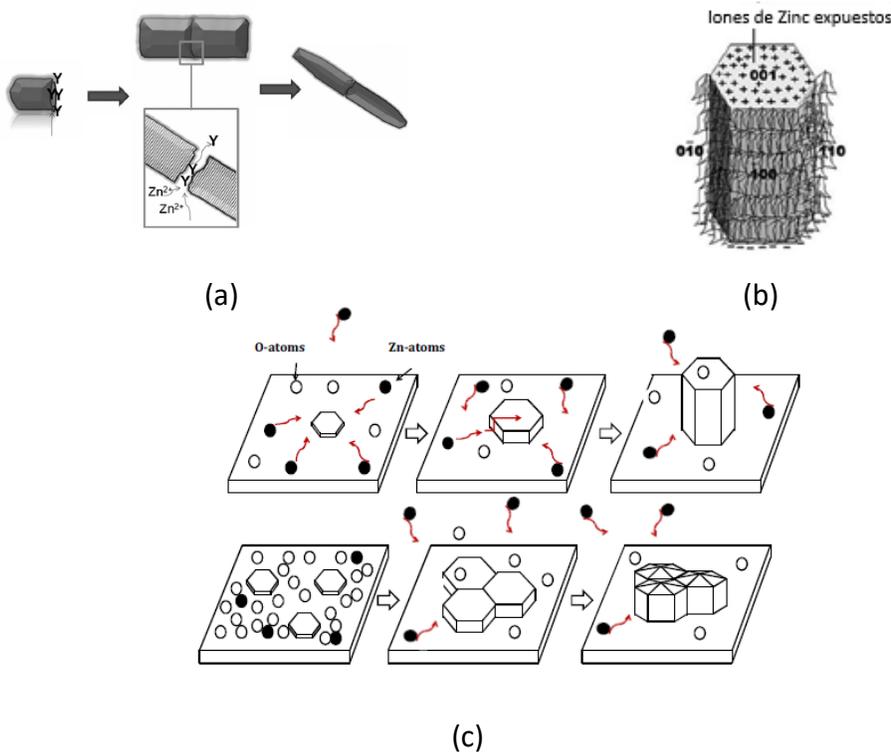
## 2.4 Consideraciones sobre el proceso de formación de nanovarillas de ZnO.

Los diferentes mecanismos de formación de estructuras nanométricas están relacionados con diferentes factores como: químicos, físicos, temperatura, tiempo de reacción, concentración de precursores interacción entre los iones del compuesto, la estructura y los subproductos de la reacción. Se trata de un mecanismo complejo; sin embargo, existen algunas consideraciones que pueden servir como referencia para la formación de diversos compuestos. En la Fig. 2.5 se aprecian diferentes consideraciones de acuerdo a la interacción de diferentes estructuras y los efectos que pueden provocar en la formación de un compuesto, por ejemplo, cuando un compuesto en su estructura presenta un igual número de cargas en una de las fases del material presenta generalmente un equilibrio termodinámico que lo hace estable y poco susceptible a cambios. En un proceso de obtención de materiales, una mayor concentración de uno de los precursores podría ocasionar mayor presencia de un tipo de iones en la estructura; un tipo de estructura en particular podría ofrecer características propias de polaridad en una dirección o en otra, otra consideración es que los diversos compuestos pueden provocar que se adhieran a la superficie ciertos compuestos o moléculas inhibiendo el crecimiento en esa dirección pues la adherencia de compuestos evita que iones o compuestos se adhieran a la superficie; todas los planteamientos anteriores pueden considerarse en la formación del ZnO.



**Fig. 2.5** (a) Igual número de cargas provocan un equilibrio termodinámico, (b) Mayor concentración de un tipo de ión en la estructura provoca cambios en las propiedades del material (c) Presencia de ciertos planos polares provocan un direccionamiento preferencial en alguna de las direcciones del material, (d) Del inciso anterior la característica polar provoca o favorece que ciertas moléculas se adhieran a su superficie, evitando en crecimiento en esa dirección. Todas las consideraciones anteriores pueden ser utilizadas para describir la formación de las nanovarillas de ZnO. En la formación de las nanovarillas, estas son algunas de las consideraciones que favorecen el crecimiento de las nanovarillas en la dirección c, la cual es la que presenta un plano polar alternando entre + y – conforme crece.

Las consideraciones anteriores, por otro lado, favorecen que segmentos de nanovarillas formados en diferentes regiones del sistema de síntesis química puedan coalescer entre ellos y formar nanovarillas de diferentes espesores o bien presentar mecanismos de fijación orientada durante la formación inicial, como se ilustra en la Fig. 2.6.



**Fig. 2.6** (a) Posible mecanismo de fijación orientada que incrementa el tamaño de las nanovarillas, (b) Nanorod recubierto con compuesto orgánicos o subproductos de la reacción evitando el crecimiento en esas direcciones y favoreciendo el crecimiento en la dirección polar expuesta, (c) Evolución y coalescencia de nanovarillas.

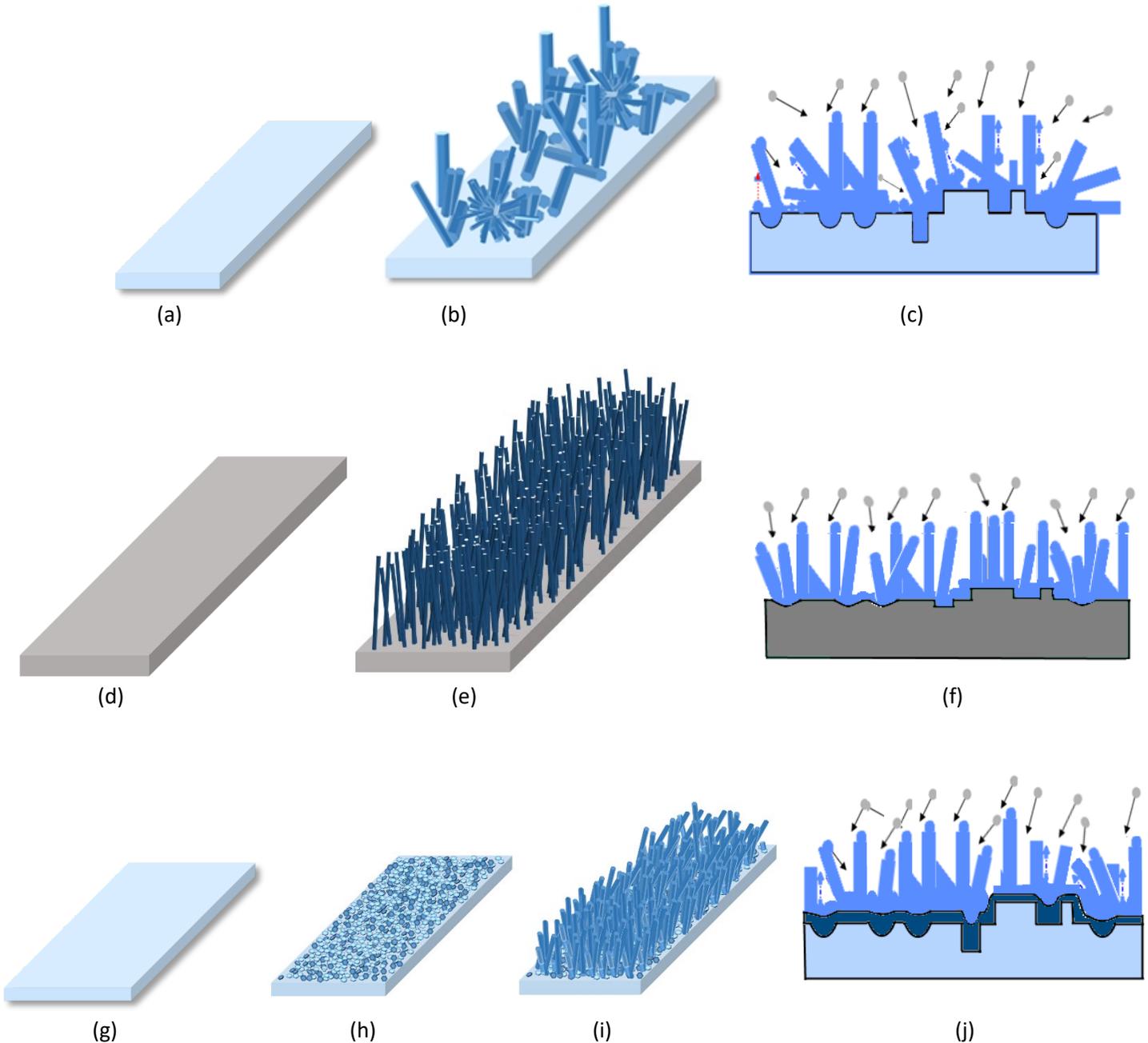
De la Fig. 2.7, los diferentes tamaños que se aprecian pueden ser debido a la rugosidad de la superficie, manifestándose en una variación de diferentes alturas, también podría ser provocado por tiempos distintos de crecimiento. Los primeros núcleos darían origen a las nanovarillas de mayor tamaño, mientras que los núcleos que aparezcan tiempo después tendrán menores tamaños al final de la reacción.



**Fig. 2.7** Nanovarillas de ZnO con diferentes longitudes de crecimiento, aunque en general existe un tamaño promedio, algunos son mayores o menores en longitud al promedio. Puede ser debido a la rugosidad del sustrato y a las diferentes alturas del propio sustrato, que por ejemplo en el caso de los sustratos de vidrio puede ser del orden de unas cuantas micras.

En el caso del sustrato de silicio monocristalino al presentar una superficie con excelente uniformidad el crecimiento se apreciaba con mejor uniformidad sin necesidad de una capa semilla; sin embargo, ambos sustratos no son opción para lograr aplicaciones; por lo cual se ha considerado el uso de sustratos de vidrio con ITO con el que es posible acceder a las propiedades eléctricas y ópticas del ZnO por ejemplo en la aplicación de celdas solares. Con los resultados de los primeros experimentos (sustratos de vidrio y silicio) se tienen parámetros que inicialmente establecen las condiciones que permiten la formación de nanovarillas de ZnO en sustratos de vidrio con ITO. En la etapa de formación de la capa semilla se establecen los primeros núcleos estables, independientemente de la polaridad de la carga del sustrato la afinidad de los iones precursores de ZnO establecen en los núcleos iniciales una orientación polar expuesta a la solución lo que permite secuencialmente el crecimiento en la dirección  $c$  de la estructura del material.

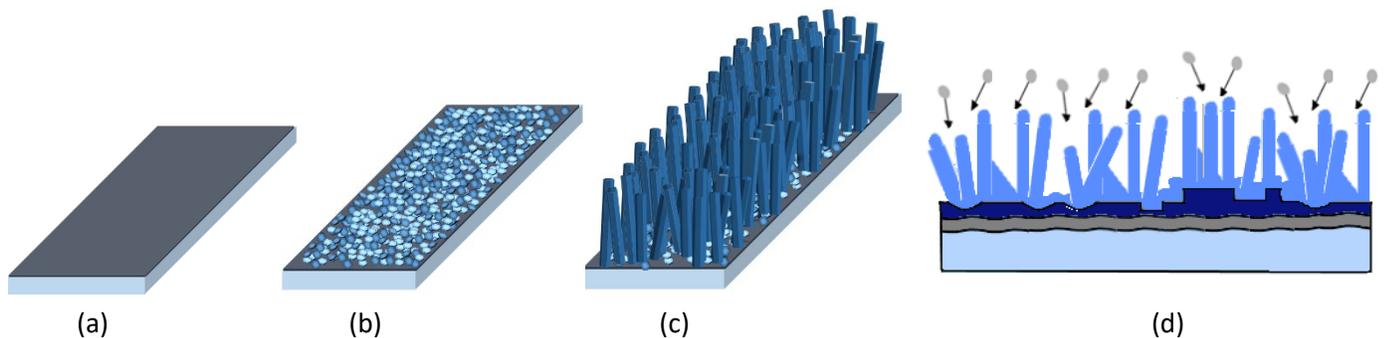
Adicionalmente como se ha mencionado esto es asistido por las moléculas de HMTA y la descomposición del mismo. Por la anterior y de acuerdo a los resultados, se podría decir que la formación de una capa semilla pasiva a la superficie del sustrato haciendo homogénea la carga de la superficie, logrando cierta independencia de la rugosidad de la superficie. Esto promueve una adherencia ordenada de los iones precursores para la formación de nanovarillas que posteriormente a la formación de núcleos estables, se obtiene la formación de nanovarillas.



**Fig. 2.8** (a) Sustrato de vidrio porta muestra, (b) Sustrato de vidrio porta muestras sin ningún depósito previo de capa semilla, después de realizar el experimento de síntesis de nanovarillas de ZnO, (c) Ilustración del perfil de rugosidad del sustrato de vidrio y el efecto en la orientación de las nanovarillas;

(d) Sustrato de silicio monocristalino, (e) Sustrato de silicio monocristalino sin ningún depósito previo de capa semilla, después de realizar el experimento de síntesis de nanovarillas de ZnO, (f) Perfil de la rugosidad del sustrato de silicio y el efecto en la orientación de las nanovarillas; (g) Sustrato de vidrio porta muestra, (h) Sustrato de vidrio porta muestra con un depósito de semillas de ZnO, (i) Sustrato de vidrio porta muestra con un depósito de semillas de ZnO y crecimiento de nanovarillas, (j) Consideración del efecto del perfil de rugosidad del sustrato de vidrio pasivado con un depósito previo de capa semilla de ZnO y el efecto en la formación de nanovarillas; en comparación con el inciso (c) existe un resultado de mejor uniformidad para el mismo tipo de sustrato.

En la Fig. 2.9 se muestran las secuencias de obtención de nanovarillas de ZnO en sustratos de vidrio con ITO, los resultados sugieren que efectivamente el sustrato juega un papel crucial en la orientación de las nanovarillas, también tiene un efecto en el ancho de las nanovarillas pues se pudo apreciar que, para el mismo procedimiento de síntesis, en el sustrato de silicio las nanovarillas obtenidos eran de menor ancho en comparación con los sustratos de vidrio y vidrio con ITO.



**Fig. 2.9** (a) Sustrato de vidrio con ITO, (b) Sustrato de vidrio con ITO y capa semilla, (c) Nanovarillas de ZnO sobre el sustrato de vidrio con ITO, (d) Representación del perfil del sustrato y las diferentes capas de material y el efecto de la rugosidad de la superficie en la formación de las nanovarillas.

Con el procedimiento de síntesis y preparación de nanovarillas de ZnO sobre diferentes sustratos y en especial en los sustratos de vidrio con ITO, utilizando síntesis química en fase acuosa se han podido obtener resultados con buena repetibilidad y los ajustes de temperatura y tiempo de reacción permiten obtener nanovarillas de ZnO con posibilidad de explorar su utilidad en estructuras de dispositivos por ejemplo en estructuras de celdas solares híbridas.

## 2.5 Bibliografía.

- [1] Gyu-Chul Yi, Chunrui Wang and Won Il Park. ZnO nanorods: Synthesis, characterization and applications
- [2] H. L. Cao, X. F. Qian, Q. Gong, W. M. Du, X. D. Ma and Z. K. Zu, Shape- and size-controlled synthesis of nanometer ZnO from a simple solution route at room temperature.
- [3] Liu Z, Ya J, E L: Effects of substrates and seed layers on solution growing ZnO nanorods. J Solid State Electrochem 2010, 14:957-963.
- [4] Francisco Solis-Pomar, Eduardo Martinez, Manuel F. Melendez, Eduardo Perez-Tijerina; Growth of vertically aligned ZnO nanorods using texture ZnO films; Nanoscale Research Letter, 2011.
- [5] Lukas Schmidt-Mende and Judith L. MacManus-Driscoll, ZnO – nanostructures, defects, and devices; Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, CB2 3QZ, Cambridge, UK.
- [6] Ravirajan, P., et al., J. Phys. Chem. B (2006) 110, 7635.
- [7] Ambarish J. Kulkarni, Atomistic characterization and continuum modeling of novel thermomechanical behaviours of zinc oxide nanostructures, Georgia Institute of Technology, 2007.
- [8] Aiwu Zha, Tao Lou, Luyang Chen, Yon Liu, Xiaoguang Li, Qun Tang, Peijun Cai, Yitai Quian; Synthesis of ordered ZnO nanorods film on zinc-coated Si substrate and their photoluminescence property; Material Chemistry and Physics, Elsevier 2006.
- [9] A. F. Abdulrahman, S. M. Ahmed, N. M. Ahmed, M. A. Almessiere; Different substrates effects on the topography and the structure of the zno nanorods grown by chemical bath deposition method; Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures; Vol. 11, No. 3, 2016, p. 1007 – 1016.

## Capítulo 3. Caracterización, resultados y conclusiones.

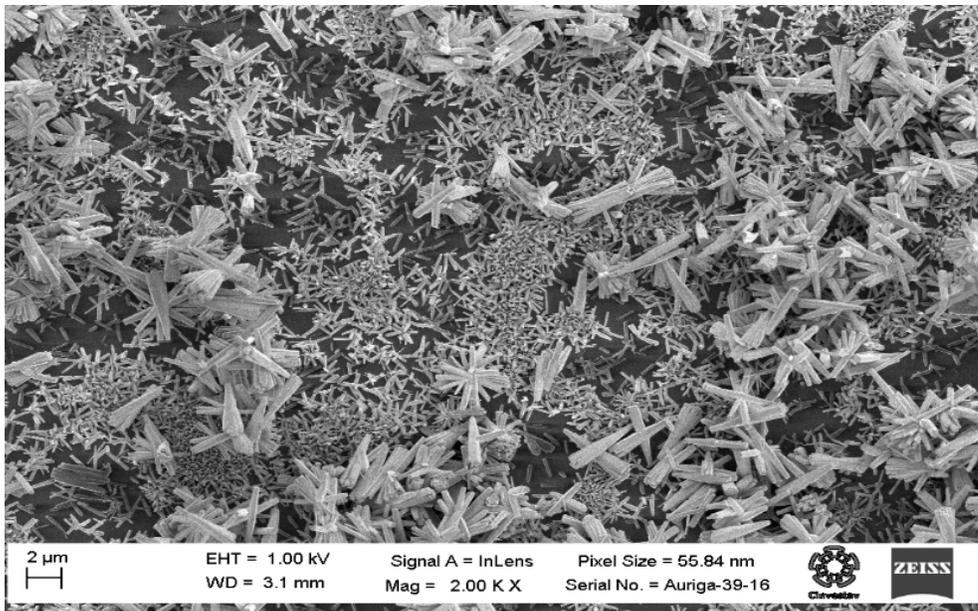
### 3.1 Introducción.

Las muestras fueron estudiadas con respecto a su morfología, estructura cristalina, y propiedades ópticas mediante difracción de rayos X (XRD), mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y mediante espectroscopia en el espectro ultravioleta-visible (UV-vis).

Las mediciones de difracción de rayos x fue realizada en el equipo difractómetro PANalytical XPERT-PRO con radiación monocromática Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones de transmitancia del espectro visible fueron realizadas mediante el equipo Shimadzu UV-vis 2401PC. Las propiedades morfológicas de las muestras fueron analizadas mediante el equipo (FESEM) Auriga3916-FESEM con voltaje de operación entre 1 kV y 2kV.

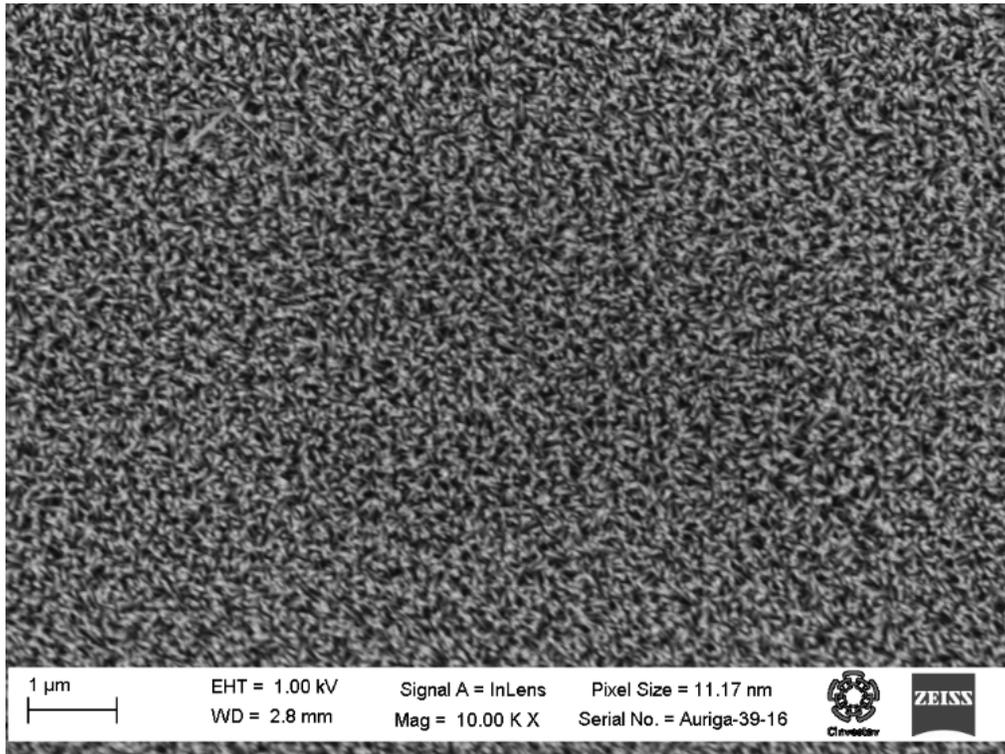
### 3.2 Morfología.

Los primeros resultados realizados sobre sustratos de vidrio sin ningún depósito previo muestran un crecimiento no uniforme, las muestras fueron analizadas mediante SEM, los resultados se muestran en la Fig. 3.1, en estas imágenes se aprecia una formación de estructuras de nanovarillas sin ningún arreglo ordenado ni regular sobre el sustrato.



**Fig. 3.1** Imagen SEM de la síntesis de ZnO.

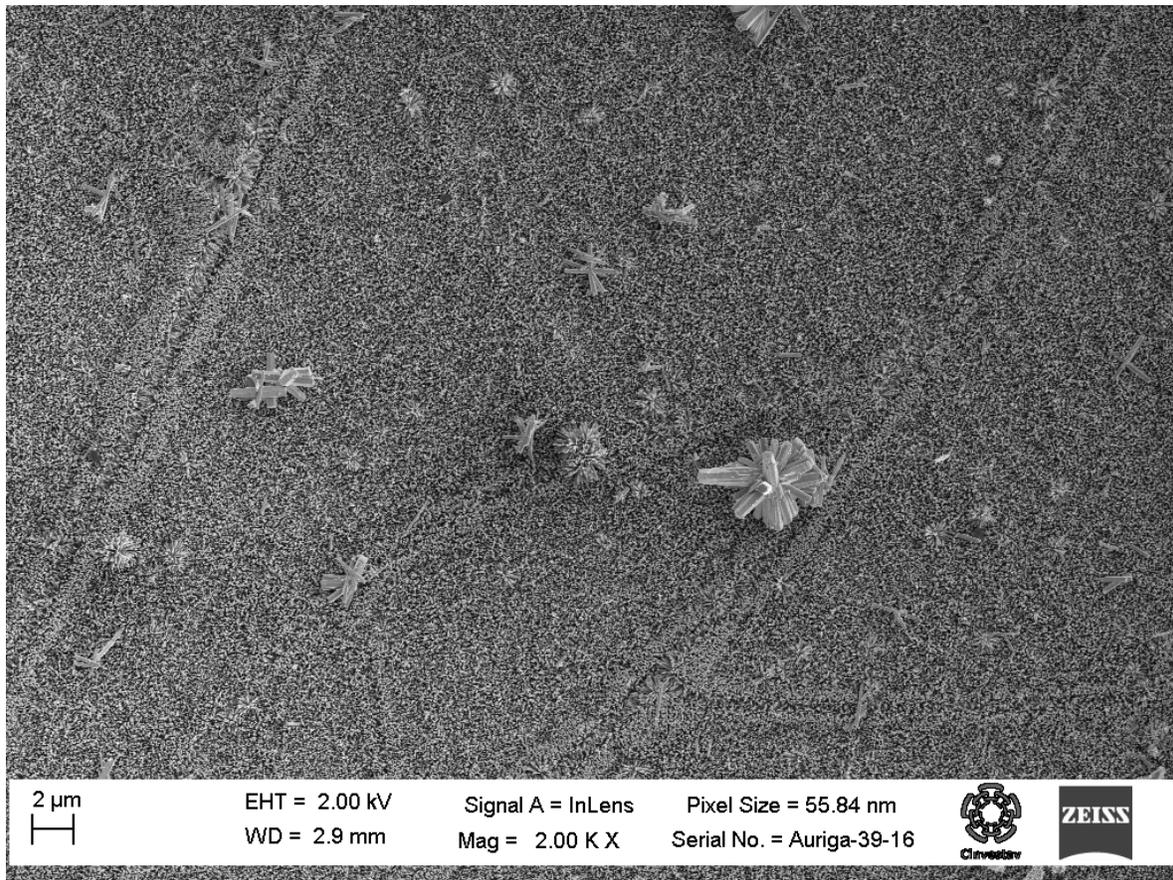
Al realizar un crecimiento previo de una película de ZnO, con el procedimiento de la primera etapa, se obtiene una película inicial de ZnO sobre sustrato de vidrio y posteriormente se utiliza para el crecimiento de nanovarillas de ZnO. Los resultados se muestran en la Fig. 3.2. Como puede apreciarse existe una mejora en el crecimiento ordenado de nanovarillas, esto sugiere que la película inicial de ZnO además de actuar como centros de nucleación para la formación de nanovarillas, también favorece un crecimiento ordenado de los mismos.



**Fig. 3.2** Nanovarillas de ZnO utilizando sustratos de vidrio preparados con una película inicial de ZnO.

La película inicial de ZnO mejora considerablemente el aspecto ordenado de las nanovarillas que crecen sobre el sustrato, también se han obtenido imágenes de perfil de las estructuras de nanovarillas, con lo cual ha sido posible estimar el tamaño de las nanoestructuras, estos resultados se muestran en la Fig. 3.3. Se ha determinado que, de acuerdo al ajuste de las mejores condiciones experimentales, la longitud típica de las nanovarillas es del orden de 600 nm, el ancho promedio es de 30 nm y en cuanto a la sección transversal se tienen valores entre 30 y 70 nm de lado a lado en la forma hexagonal y entre los vértices entre 35 y 85 nm.

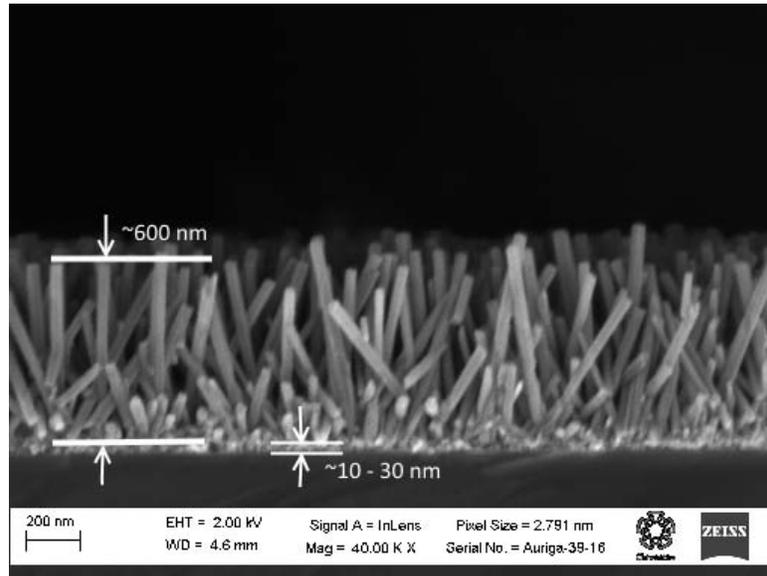
Se conoce que el HMTA promueve la formación de nanoestructuras en forma de nanovarillas de ZnO en un medio acuoso [1, 4, 5, 6]. El reto actual consiste en la alineación vertical a lo largo de una dirección dada. En el presente trabajo la alineación de nanovarillas es fuertemente dependiente de la capa semilla. En la Fig. 3.3 se aprecia la morfología de la muestra M1 en la cual el tiempo de formación de la capa semilla fue de 30 min., la formación de nanovarillas de ZnO aparece sin ninguna característica de orden sobre el sustrato, en otras palabras, el crecimiento ordenado y uniforme sobre el sustrato no está presente.



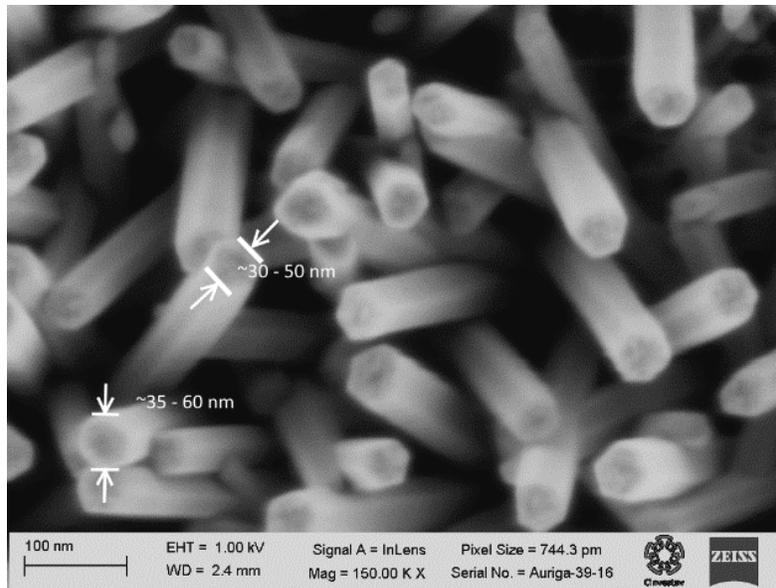
**Fig. 3.3** Imagen SEM de la muestra M1, capa semilla con 30 min de formación.

Para tiempos menores en la formación de la capa semilla se tienen las muestras M2, M3 y M4 cuyos tiempos de formación de la capa semilla son de 20, 10 y 5 min respectivamente, el crecimiento de nanovarillas cambia de tener un arreglo desordenado a un arreglo ordenado y uniforme; esto se ilustra en las Fig. 3.4 correspondientes a la muestra M4.

En la Fig. 3.4, la película inicial de ZnO mejora enormemente el crecimiento ordenado de nanovarillas sobre el sustrato, mediante el estudio de las imágenes de perfil de la muestra ha sido posible estimar la longitud y tamaño de las nanovarillas. De acuerdo con el procedimiento experimental la longitud típica de las nanovarillas es de 600 nm en promedio, con un ancho promedio de 30-50 nm de lado a lado y entre 30-60 nm de vértice a vértice de la forma hexagonal.



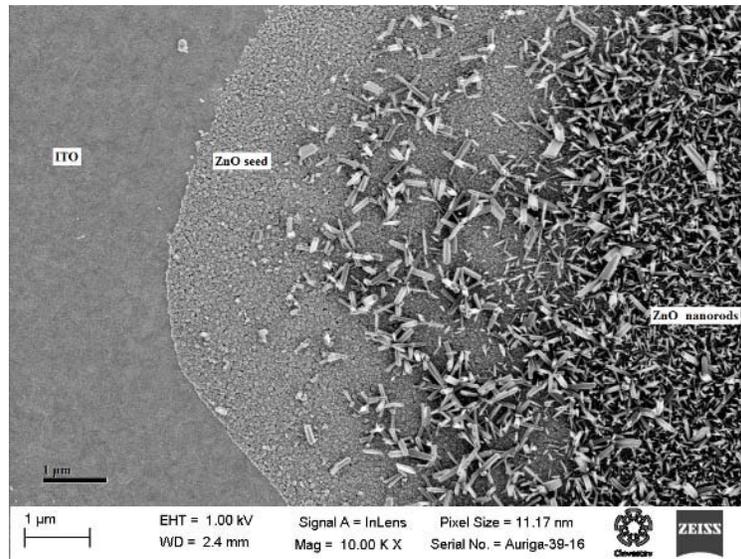
(a)



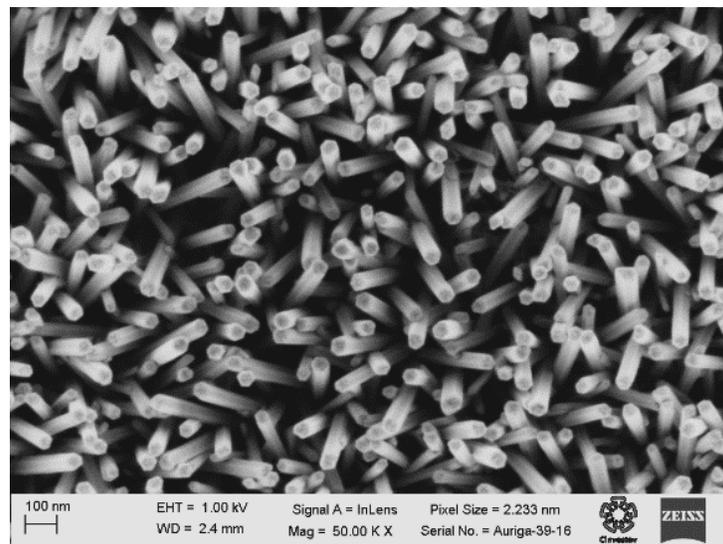
(b)

**Fig. 3.4** Muestra M4, (a) Imagen SEM de perfil, (b) Ancho típico de las nanovarillas obtenidas.

Como se ha mencionado anteriormente la muestra M5 es la muestra que corresponde al sustrato de vidrio con ITO, un sustrato con este depósito previo se utiliza con la finalidad de poder acceder y hacer útiles las propiedades de las nanoestructuras de ZnO, después de hacer algunos ajustes experimentales, se ha establecido que la temperatura de formación de la capa semilla de ZnO en este tipo de sustrato ocurre a 50 ° C, en esta temperatura es posible lograr el depósito de la capa semilla y subsecuentemente realizar la síntesis de nanovarillas de ZnO. Los resultados se muestran en la Fig. 3.5.



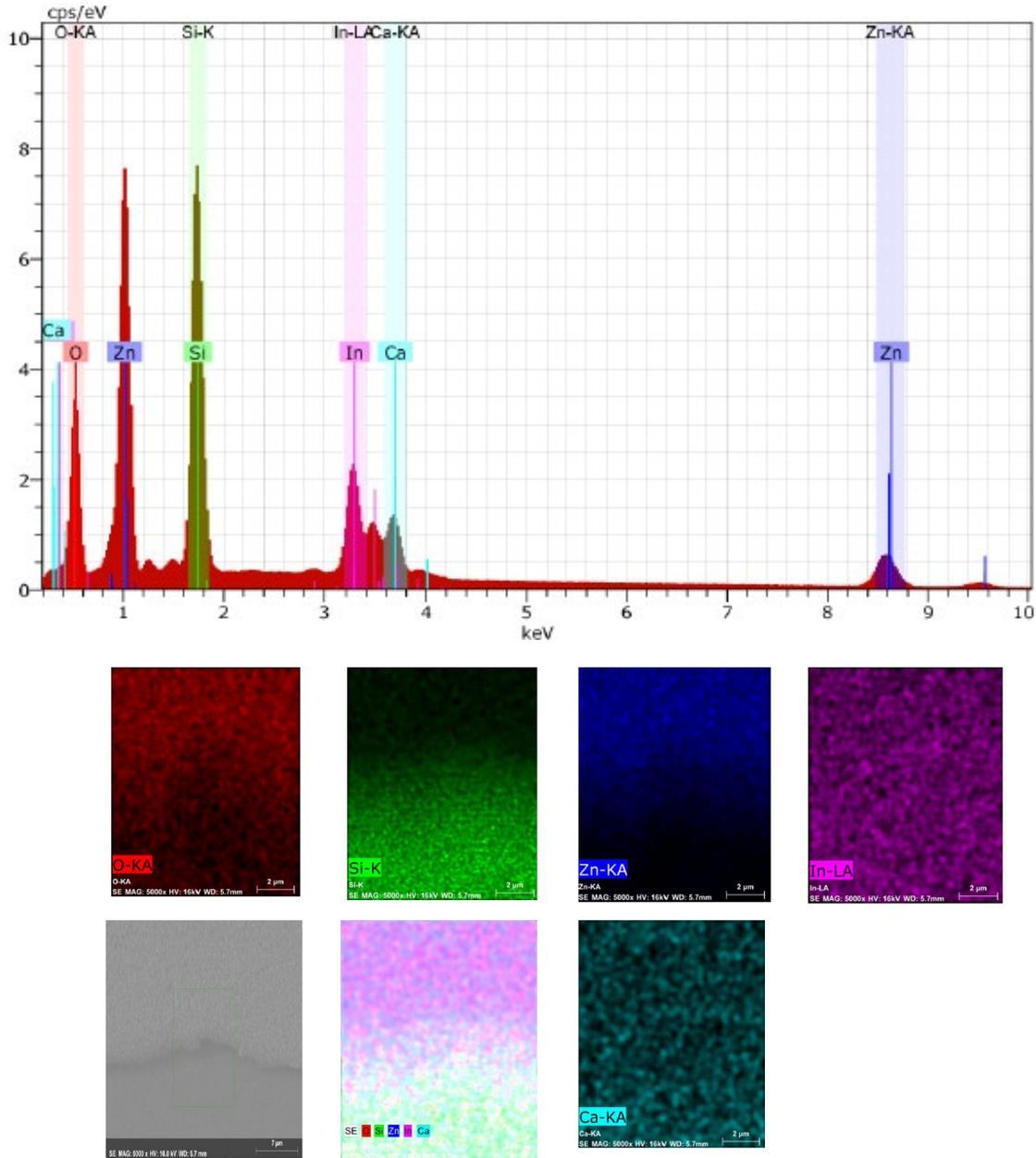
(a)



(b)

**Fig. 3.5** (a), (b) Crecimiento de nanovarillas sobre sustrato de vidrio con ITO, muestra M5 con capa semilla obtenida durante 5 min.

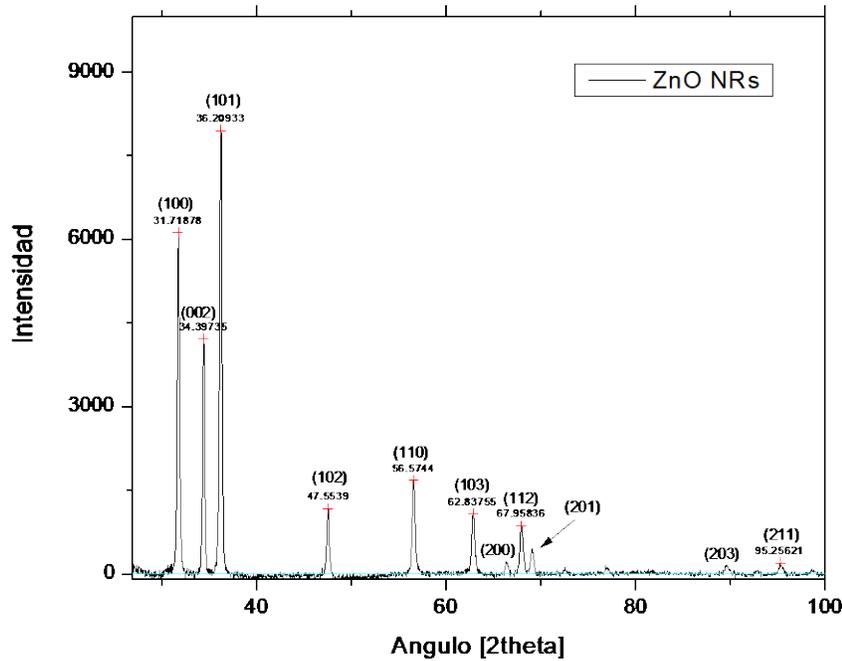
En la Fig. 3.6 se aprecia el análisis de composición EDS que se realizó a la muestra M5, los resultados corresponden a la distribución esperada de los elementos, con una mayor concentración de los elementos de acuerdo a la distribución del material en la muestra, por ejemplo, se aprecia una mayor distribución de zinc y oxígeno en la región de nanovarillas.



**Fig. 3.6** Análisis EDS de la distribución uniforme de las nanovarillas sobre el sustrato de vidrio con ITO.

### 3.3 Caracterización estructural.

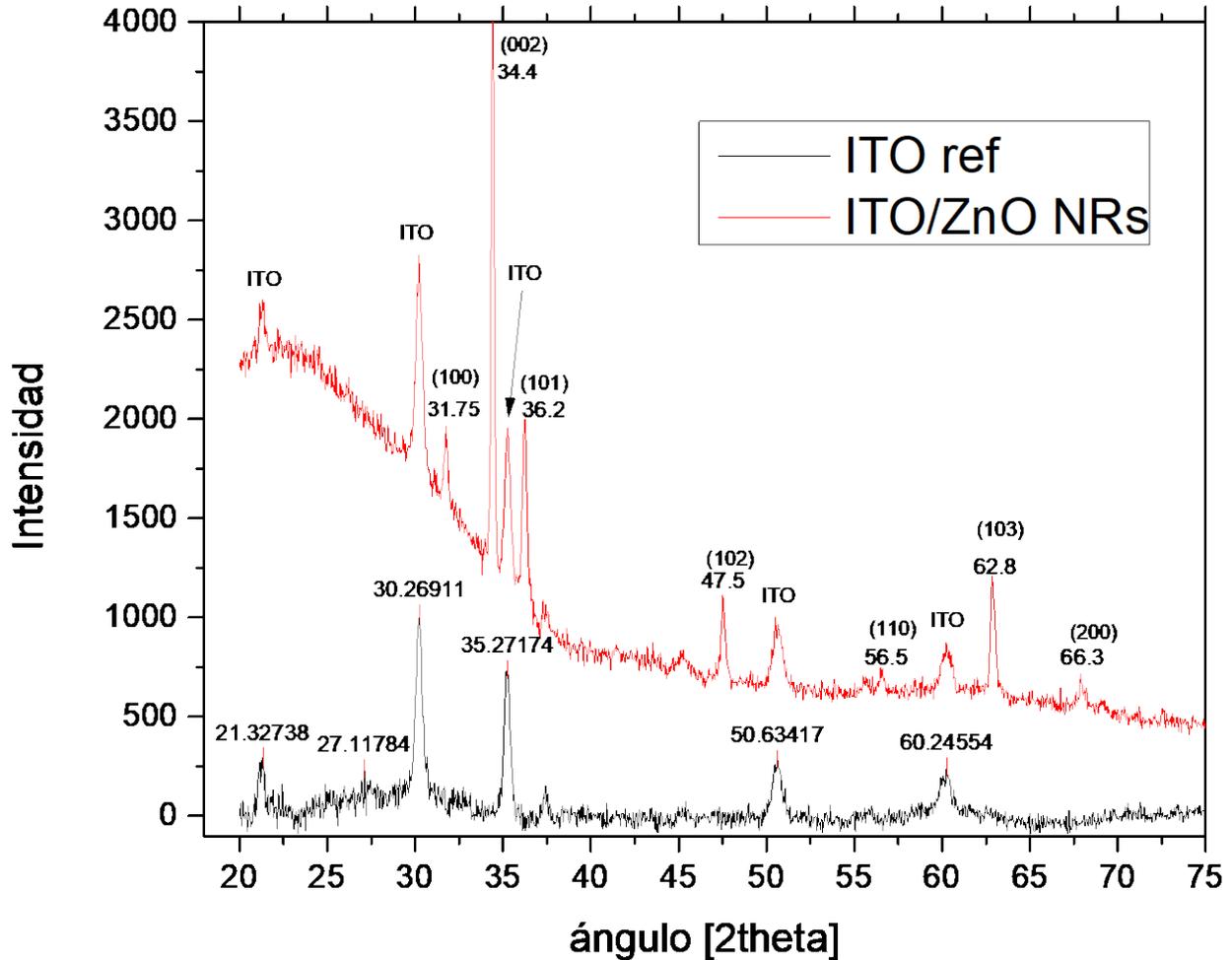
Las fases que componen a las muestras obtenidas han sido verificadas mediante la técnica de difracción de rayos X, mostrado en la Fig. 3.7, se han utilizado muestras con las dos etapas experimentales, pero utilizando sólo sustratos de vidrio. De acuerdo a las condiciones experimentales que se han descrito anteriormente. Los picos de difracción permiten identificar la fase cristalina hexagonal de la estructura tipo Wurtzita del ZnO perteneciente al grupo espacial P63mc (186). Con ello se ha podido verificar la obtención del material esperado.



**Fig. 3.7** Picos de difracción de rayos X de la estructura hexagonal tipo Wurtzita de las nanovarillas de ZnO, los resultados se repiten para cada muestra, lo cual confirma que el procedimiento presenta buena repetibilidad en cuanto al tipo de estructura obtenido.

Continuando con el proceso experimental, se han utilizado los sustratos de vidrio con un depósito previo de ITO lo cual permite aprovechar las características eléctricas de las nanoestructuras de ZnO. Después de realizar algunos ajustes experimentales, principalmente en cuanto a la temperatura, ya que el depósito de la capa semilla de ZnO en los sustratos de vidrio se ha realizado a temperatura ambiente y para el caso de los sustratos de vidrio con ITO se ha incrementado a 50 °C. Con lo cual se ha logrado obtener un depósito de la película inicial de ZnO, y posteriormente se ha realizado la síntesis de nanovarillas.

Los resultados obtenidos han sido caracterizados nuevamente por difracción de rayos x y se ha podido verificar la estructura hexagonal tipo Wurtzita de las nanovarillas de ZnO, estos resultados se aprecian en la Fig. 3.8, donde además se ha podido identificar los picos correspondientes al material de ITO.

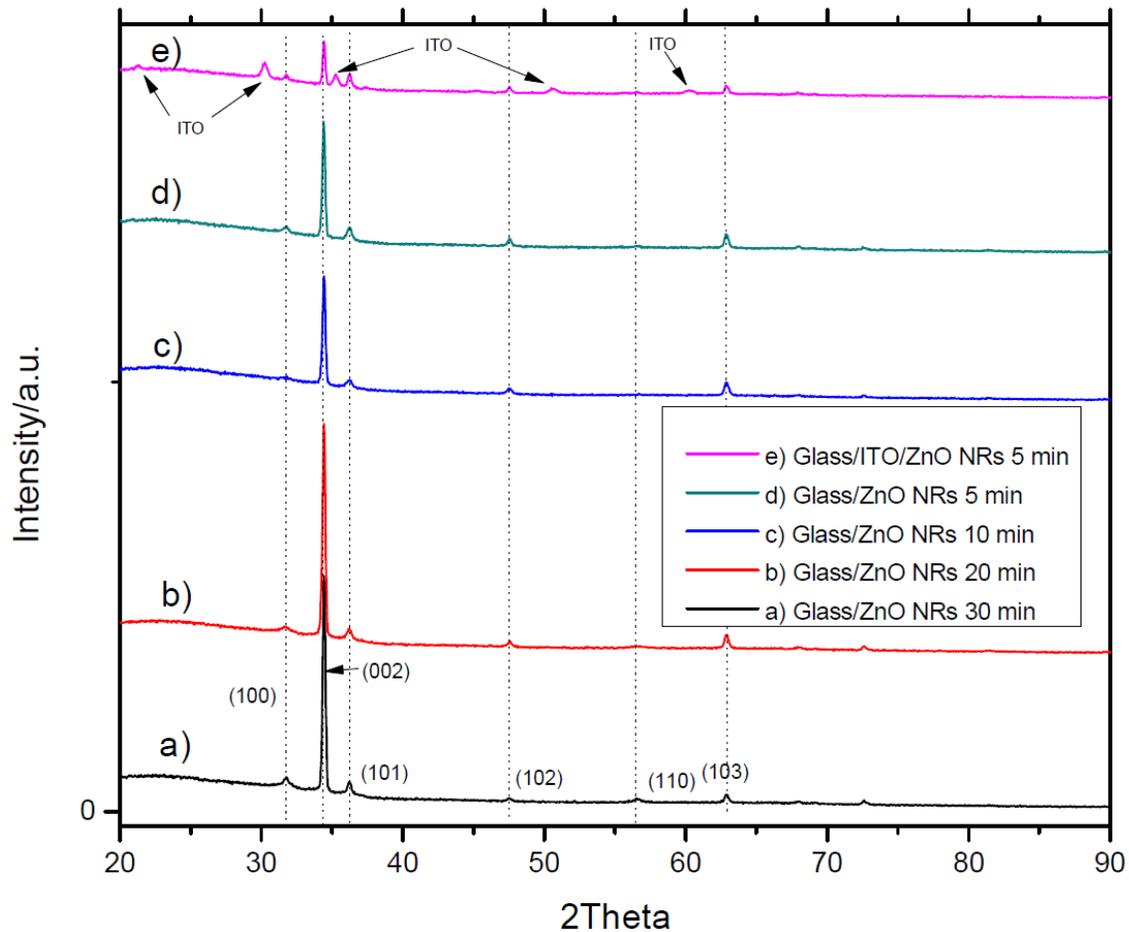


**Fig. 3.8** Espectro de difracción de rayos x de las nanovarillas de ZnO obtenidos sobre sustrato de vidrio con ITO, se identifican los picos correspondientes a la estructura hexagonal del ZnO y los picos correspondientes al ITO.

Los resultados de las muestras con variaciones de tiempo en la formación de la capa semilla, se aprecian en la Fig. 3.9, la orientación cristalográfica preferencial de las muestras de ZnO ha sido evaluada por medio del coeficiente de textura  $TC_{(hkl)}$ , teniendo en cuenta la siguiente definición:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1}[\sum_N I(hkl)/I_0(hkl)]}$$

De acuerdo a la ecuación anterior;  $TC_{(hkl)}$  es el valor del coeficiente de textura para el plano  $(hkl)$ , en donde  $I(hkl)$  y  $I_0(hkl)$  son las intensidades estándar obtenidas experimentalmente en los picos de difracción  $(hkl)$  respectivamente, N es el número de picos de difracción que aparecen en el espectro de difracción.



**Fig. 3.9** Patrones de difracción de las muestras preparadas. Se identifican además los picos correspondientes al material ITO.

La tabla 3.1 muestra los valores de  $TC_{(hkl)}$  estimados para las muestras de ZnO; de acuerdo a la definición de coeficiente de textura, este valor tiende a 1 cuando la muestra no presenta una orientación preferencial, en el caso contrario  $TC_{(hkl)}$  presenta un valor mayor a uno.

**Tabla 3.1** Coeficiente de textura, TC

Sample	2Theta	31.6	34.4	36.1	47.5	56.5	62.8
	(hkl)	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)
	I0	71	56	100	29	40	35
M1 (N=6)	I	596	14872	769	225	252	530
	TC(hkl)	0.16	5.2	0.14	0.14	0.12	0.29
M2 (N=5)	I	241	14707	664	357	---	863
	TC(hkl)	0.05	4.24	0.1	0.2	---	0.39
M3 (N=4)	I	---	7466	499	366	---	887
	TC(hkl)	---	3	0.11	0.28	---	0.57
M4 (N=5)	I	419	8006	848	483	---	960
	TC(hkl)	0.14	3.5	0.21	0.41	---	0.68
M5 (N=6)	I	370	3010	854	424	126	562
	TC(hkl)	0.28	3.07	0.466	0.79	0.17	0.87

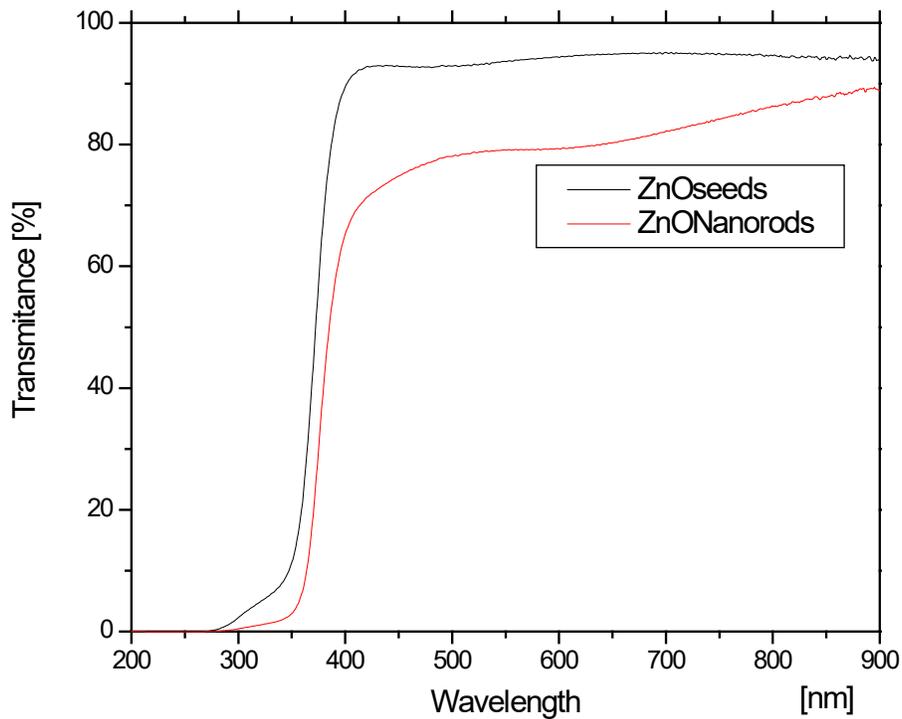
Las características para el coeficiente de textura  $TC_{(hkl)}$  mencionadas en la tabla corresponden a los valores obtenidos de los picos de difracción de las muestras, como se esperaba la muestra M1 presenta valores del coeficiente de textura indicando la distribución aleatoria, mientras que en la muestra M5 existe una tendencia a una mayor uniformidad coincidiendo con una morfología homogénea.

Considerando la caracterización morfológica y estructural, la orientación de las nanovarillas y la densidad por área, se ha encontrado una fuerte dependencia de las propiedades de la capa semilla. Por otro lado, en todos los casos la formación de nanovarillas de acuerdo a otros autores corresponde al tipo de precursor utilizado, en el caso del HMTA se ha encontrado que estimula la formación de nanovarillas [7, 8, 9]. El HMTA también sirve como una fuente de iones  $\text{OH}^-$  actuando como un agente que direcciona el crecimiento en la dirección preferencial [001] y que corresponde a la dirección a lo largo del eje c. La nucleación inicial tiene una fuerte influencia en el crecimiento de nanovarillas uniformes y bien ordenados sobre el sustrato.

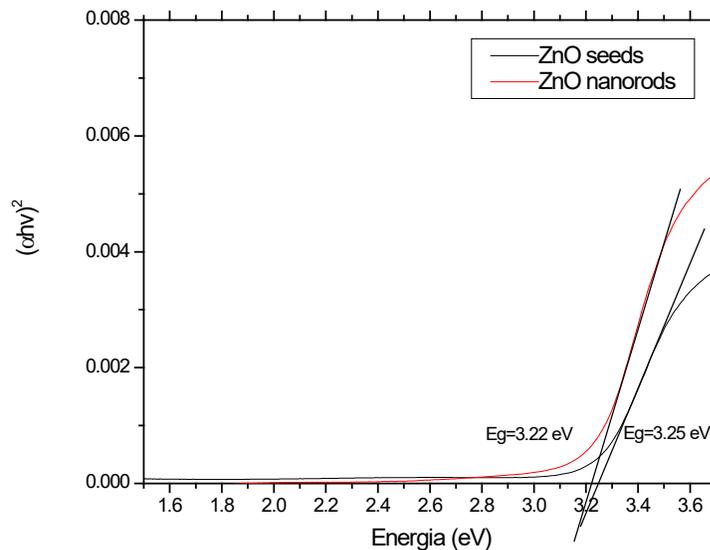
Dependiendo de la aplicación, algunas características especiales son requeridas por ejemplo en celdas solares es importante la obtención de materiales de bajo costo con procedimientos repetibles y materiales con características en estructura y morfología para dispositivos nanoestructurados. En general se ha encontrado que la síntesis química permite efectivamente obtener materiales de buena calidad en estructura, morfología inclusive buena repetibilidad una vez que el procedimiento ha sido establecido.

### 3.4 Propiedades ópticas.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por transmitancia en el espectro visible obteniéndose valores de transmitancia alrededor del 90 % en las películas de ZnO de la primera etapa y del 80 % con estructuras de nanovarillas. Los resultados se muestran en la Fig. 3.10, con estos resultados se ha calculado el valor del ancho de banda óptico de  $E_g = 3.15 \text{ eV}$  aproximadamente lo cual corresponde al valor reportado generalmente de  $E_g = 3.2 \text{ eV}$  para este material a temperatura ambiente (300 K).



(a)



(b)

**Fig. 3.10** (a) Transmitancia de la capa semilla de ZnO y del sustrato con nanovarillas de ZnO.  
 (b) Determinación del ancho de banda óptico usando la técnica Tauc.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se ha establecido un procedimiento de síntesis que permite obtener nanovarillas sobre sustratos de vidrio con ITO. La caracterización por medio de SEM revela una formación homogénea perpendicular a la superficie del sustrato lo cual lo hace adecuado para futuras aplicaciones como sensores o probar resultados en celdas solares esperando sea posible maximizar el área activa de una celda solar. También los resultados de transmitancia revelan que las películas con nanovarillas se sitúa alrededor del 80 % de transmitancia. Este valor también permite considerar su uso en aplicaciones donde este material sirva como ventana, la caracterización por medio de rayos x ha permitido confirmar que el material y la estructura corresponde al ZnO en su forma hexagonal tipo Wurzita, sin otro pico que corresponda a algún otro compuesto o elemento, con lo cual el procedimiento permite obtener materiales limpios. Finalmente, ya que el procedimiento ha sido ajustado utilizando síntesis química ha sido posible obtener materiales con las mismas características, por lo que el procedimiento presenta buena repetibilidad, lo cual es un aspecto muy importante para tener aplicaciones con materiales donde las características no cambien. El ajuste por medio de síntesis química permite afrontar uno de los aspectos más importantes al momento de obtener materiales en grandes volúmenes, esto se refiere a la disminución de costos. Puesto que la técnica no requiere de equipo muy sofisticado y de costo elevado, se disminuye considerablemente el costo de obtención del material.

### 3.5 Fabricación de celda solar híbrida inorgánico/orgánico y su caracterización.

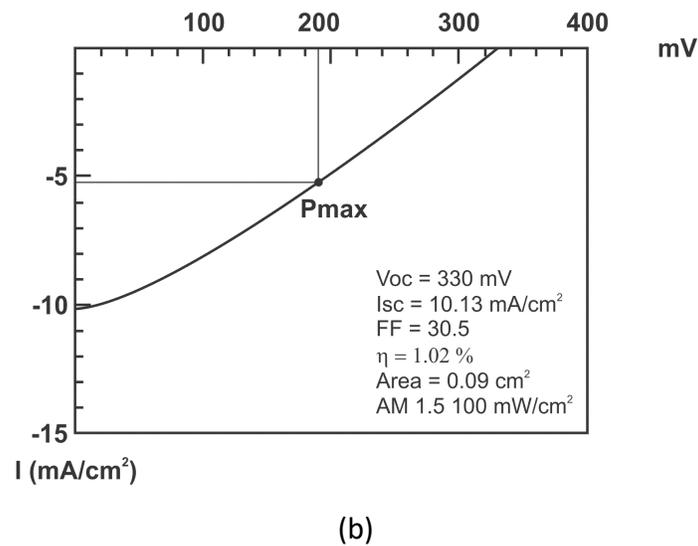
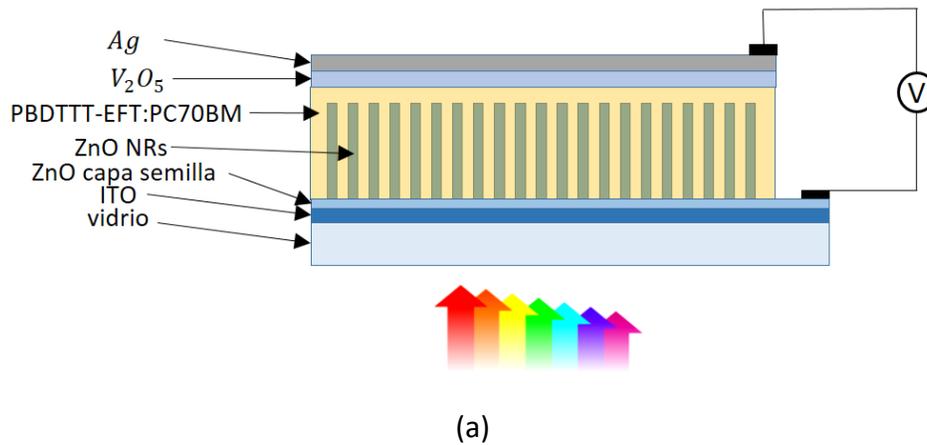
En forma puntual y con la intención de fabricar una estructura de celda solar con mejores propiedades ópticas y eléctricas, se procede a utilizar una configuración mediante nanovarillas de ZnO, en donde la heterounión de volumen (BHJ) PBDTTT-EFT:PC<sub>70</sub>BM, tenga mayores áreas de contacto con las nanovarillas de ZnO.

El material orgánico PBDTTT-EFT utilizado es el "Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate-2-6-diyl)]" y su composición es: (C<sub>49</sub>H<sub>57</sub>FO<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>n</sub>

Es conocido que tiene los valores de HOMO = 5.24 eV, y de LUMO = 3.66 eV. El PBDTTT-EFT, es uno de los polímeros donadores que puede lograr deliberar una eficiencia de conversión del 10% y un tiempo de vida de aproximadamente 10 años [11].

Se realizaron algunas pruebas con estructuras de nanovarillas. El procedimiento de elaboración consistió en utilizar un sustrato de vidrio con ITO cuya resistencia de hoja y espesor son respectivamente  $R_{sh} = 25 \text{ ohm/sq}$ , 100 nm. Sobre este sustrato, se realizó la formación de una capa semilla de ZnO como se ha descrito en los capítulos anteriores, posteriormente se realizó el depósito de nanovarillas de aproximadamente 600 nm de altura como se representa en la Fig. 3.11 (a). Finalmente se realizó el depósito de PBDTTT-EFT:PC<sub>70</sub>BM, enseguida el óxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y plata en ambiente inerte a temperatura ambiente.

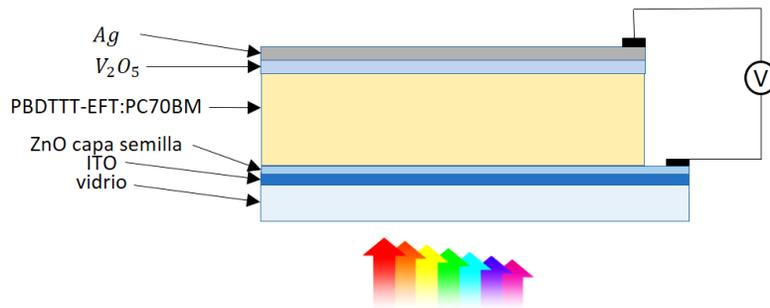
La Fig. 3.11(b) muestra la curva corriente-voltaje (I-V) de la celda solar fabricada bajo una iluminación controlada y el espectro indicado en la curva I-V. El voltaje de circuito abierto y la corriente foto-generada son limitadas, el factor de forma (FF) es únicamente del 30 %. Por lo que la eficiencia de conversión apenas alcanza el 1 %. Esto puede atribuirse a que el depósito del polímero no cubre completamente las nanovarillas presentando posiblemente gran cantidad de zonas donde la unión que se forma es pobre en calidad, lo anterior se refleja en la caracterización eléctrica, de manera similar esto coincide con los resultados reportados por otros grupos de trabajo [10], por otro lado también se puede atribuir a la altura de las nanovarillas. Idealmente una celda nanoestructurada podría ofrecer un mayor área en la unión, sin embargo, a la fecha son las que menor eficiencia reportan; en ambos casos se atribuye a la dificultad de formar la unión de calidad. El área activa de los materiales nanoestructurados pueden tener el inconveniente de presentar gran cantidad de defectos, lo que provoca la recombinación en la superficie BHJ limitando la captura de los excitones que limita la fotocorriente generada, además de reducir la resistencia paralelo (un FF bajo) de la celda.



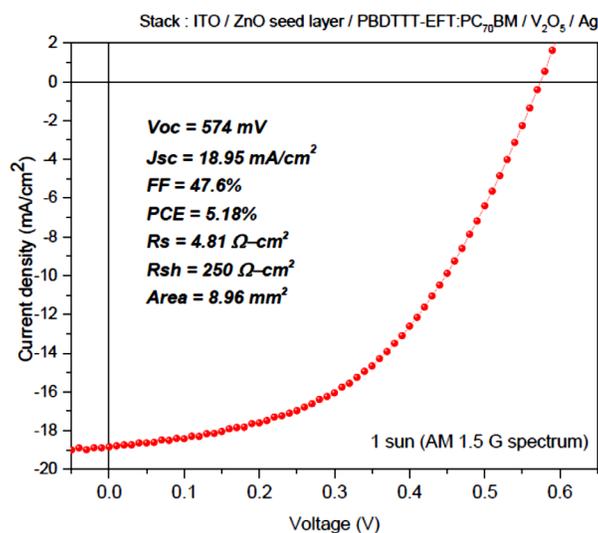
**Figura 3.11** (a) Sección transversal de la estructura de celda realizada con nanovarillas de ZnO. (b) Curva J-V de la celda en 1 sol de iluminación ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ).

Otra celda solar inorgánico/orgánico se elaboró como se muestra en la Fig. 3.12 (a) con las siguientes capas de material: Vidrio/ ITO / ZnO capa semilla(buffer)/PBDTTT-EFT:PC<sub>70</sub>BM/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag.

El procedimiento de elaboración consistió en utilizar el mismo sustrato de vidrio con ITO cuya resistividad de hoja y espesor son respectivamente  $R_{sh} = 25 \text{ ohm/sq}$ ,  $100 \text{ nm}$ . Sobre este sustrato, se realizó únicamente la formación de una capa semilla de ZnO posteriormente se realizó el depósito de PBDTTT-EFT:PC<sub>70</sub>BM, óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) y plata.



(a)



(b)

**Fig. 3.12** (a) Sección transversal de la estructura de celda realizada con un sustrato con capa semilla de ZnO, (b) Curva J-V de la celda bajo 1 sol de iluminación ( $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ).

En la Fig. 3.12 (b), se muestra la curva característica I-V bajo iluminación de un simulador solar con espectro AM 1.5 y una densidad de iluminación  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Los parámetros obtenidos se muestran dentro de la misma curva y se aprecia una eficiencia de conversión del 5.18 %. El factor de forma (FF) es 47.6 %, que es relativamente inferior a los valores convencionales para este tipo de celdas solares [12]. El valor del FF pueda deber a la resistencia en serie y con relativamente bajo valor de resistencia paralelo, pero son estas las características normales de las celdas orgánicas en donde se debe contemplar una mejora en el contacto a los electrodos frontal o posterior de ITO o Ag, respectivamente o con una mejora del contacto a la capa semilla [13]. Sin embargo, la corriente que alcanza la celda fabricada es alta rebasando a las celdas solares orgánicas en relación reportadas [14, 15].

### 3.6 Conclusiones.

- Se ha encontrado que las nanovarillas presentan una orientación preferencial con el pico dominante en la dirección (002) indicando que las nanovarillas tienden a crecer normal a la superficie. Lo anterior se confirma mediante el análisis del coeficiente de textura TC en la tabla 3.1, el material obtenido corresponde a la estructura hexagonal tipo wurzita.
- El análisis de transmitancia UV-vis ha permitido calcular el ancho de banda óptico alrededor de 3.22 eV correspondiendo al valor esperado para este material.
- El proceso de preparación de los sustratos es un proceso vital para obtener nanovarillas verticalmente ordenados sobre el sustrato y la capa semilla juega un rol importante en la formación de las nanovarillas de ZnO en combinación con los precursores.
- Se ha encontrado además que la capa semilla con un espesor de alrededor de 10 nm promueve la formación ordenada de nanovarillas; sin embargo en espesores mayores, la capa semilla se desprende del sustrato causando una pobre adhesión al sustrato debido al esfuerzo en la superficie.
- Otro importante aspecto en la obtención de las nanovarillas, es el proceso de limpieza de las nanovarillas, en el que los sustratos son sumergidos en enjuagues de agua desionizada para evitar los sedimentos sobre el sustrato, un enjuague final se realiza en ultrasonido por 2 o 3 segundos evitando que el sustrato toque las paredes del vaso de agua desionizada en el ultrasonido.
- Los resultados obtenidos permiten continuar el estudio de posibles aplicaciones para este material, por ejemplo, en el caso de celdas solares; como las pruebas realizadas, las cuales inicialmente revelan que efectivamente con la combinación de técnicas de bajo costo, tentativamente es posible la fabricación de celdas fotovoltaicas.
- Una de las celdas fabricadas con la semilla del ZnO desarrollada, ha alcanzado una eficiencia de más de 5 %, aunque en las pruebas con estructura de nanovarillas de ZnO, únicamente la eficiencia alcanzada es de 1 %. Lo anterior indica que las nanovarillas juegan un papel importante en los resultados, esto sugiere que puede explorarse el efecto de nanovarillas a medida que se van formando e identificando si llega a existir una mejora en la eficiencia del 5 % con el uso de las nanovarillas y hasta qué tamaño de altura la eficiencia puede mejorar, en caso del efecto favorable con nanovarillas, antes de provocar una disminución en la eficiencia.
- El uso de síntesis química de materiales, en este caso para la formación de nanovarillas de ZnO, garantiza la obtención de materiales nanoestructurados con buenos resultados en estructura, morfología; así como en propiedades ópticas; cubriendo los requisitos básicos de bajo costo de procesamiento y buena repetibilidad.

- Para utilizar el material desarrollado en la estructura de un dispositivo electrónico, debe ser afinando sus propiedades para acoplar de manera física y electrónicamente a la estructura.

### 3.7 Trabajo futuro.

Como trabajo futuro se propone la continuación de las pruebas con sustratos con nanovarillas en estructuras solares inorgánico/orgánico iniciando con el ajuste de la altura de las nanovarillas ya que de acuerdo a los resultados obtenidos sugiere la exploración del cambio en eficiencia a partir de sustratos con semilla y posteriormente el crecimiento gradual de las nanovarillas. Complementar una caracterización eléctrica de las nanovarillas en cuanto a su conductividad y propiedades ópticas a fin de buscar un mejor acoplamiento que mejore las características de resistencias en la estructura de celda solar y por lo tanto una mejora en el rendimiento de las celdas.

### 3.8 Bibliografía.

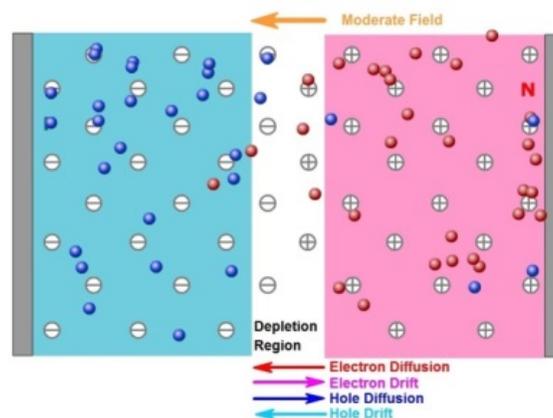
- [1] Lukas Schmidt-Mende, Judith L. MacManus, ZnO-nanostructures, defects and devices, *Materialstoday*, 2007.
- [2] Gyu-Chul Yi, Chunrui Wang, Won Il Park; ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications; IOP publishing 2005.
- [3] J.B. Baxter, E.S. Aydil, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 053114GHH.
- [4] Y. Ito, K. Kushida, K. Sugawara, and H. Takeuchi, *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 42, 316 (1995).
- [5] Andrés Vergés, M., et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* (1990) 86, 959.
- [6] Vayssieres, L., et al., *J. Phys. Chem. B* (2001) 105, 3350
- [7] Magdalena Skompska, Kamila Zarebska, *Electrodeposition of ZnO arrays on transparent conducting substrates-a review*, Elsevier, 2014.
- [8] Benjamin Weintraub, Yuling Deng, Zhong L. Wang; Position-Controlled seedless growth of ZnO nanorod array on a polymer substrate via wet chemical synthesis; *Physical Chemistry Letter*, 2007
- [9] Abhilash Sugunan, Hemant C. Warad, Mats Boman, Joydeep Dutta; Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrate: Role of Hexamine; *J Sol Gel Sci Techn*, 2006.
- [10] D. C. Olson, Y. J. Lee, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, D. S. Ginley, J. A. Voigt and J. W. P. Hsu, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 16640–16645.
- [11] Side Chain Selection for Designing Highly Efficient Photovoltaic Polymers with 2D-Conjugated Structure, S. Zhang et al., *Macromolecules*, 47, 4653-4659 (2014)
- [12] Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, *Progress in Polymer Science*, Volume 38, Issue 12, December 2013, Pages 1929-1940
- [13] The influence of electrical effects on device performance of organic solar cells with nano-structured electrodes, Mina Mirsafaei, Amir Hossein Fallahpour, Paolo Lugli, Horst-Günter Rubahn, Jost Adam & Morten Madsen, *Scientific Reports* Article number: 5300 (2017)|DOI:10.1038/s41598-017-05591-8
- [14] High work function with reduced phase separation of PSS in metal oxide modified PEDOT:PSS interlayers for organic photovoltaics, Anil Kanwat and Jin Jang, *RSC Advances*, 2016, 6, 114800–114807
- [15] High Performance Organic Solar Cells Processed by Blade Coating in Air from a Benign Food Additive Solution, Long Ye, Yuan Xiong, Huifeng Yao, Abay Gadisa, Hao Zhang, Sunsun Li, Masoud Ghasemi, Nrup Balar, Adrian Hunt, Brendan T. O'Connor, Jianhui Hou, and Harald Ade. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03083 *Chem. Mater.* 2016, 28, 7451–7458

## Apéndice A.

### A.1 Generación de fotocorriente.

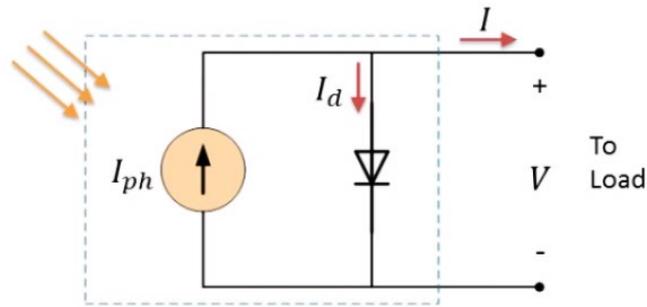
La generación de fotocorriente involucra dos procesos clave; la absorción de fotones y la generación de pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco serán generados por fotones cuya energía sea mayor o igual que la energía del ancho de banda prohibida del material que en la estructura actúa como emisor. Una de las características de los portadores foto-generados es que son meta-estables; es decir, existen durante un periodo de tiempo breve antes que ellos vuelvan a recombinarse, este es el tiempo de vida de los portadores, cuando esto ocurre se pierde la posibilidad de que la celda suministre alguna potencia.

En un segundo proceso para la generación de fotocorriente se requiere la separación de las cargas del par electrón-hueco antes que se recombinen; este proceso es asistido por la unión n-p de la celda en la región de carga espacial. Como se muestra en la Fig. A.1 el campo eléctrico formado por la unión n-p puede provocar la separación de los portadores.



**Fig. A.1** Difusión y arrastre de portadores de carga dentro de la celda solar asistido por el campo eléctrico generado en la unión.

Existen varios modelos que describen la operación de una celda fotovoltaica; un modelo simple es el que corresponde a una celda fotovoltaica ideal el cual sirve como referencia para las celdas fotovoltaicas de diferentes estructuras. A pesar que hoy en día se considera una gran variedad de celdas fotovoltaicas combinando materiales orgánicos e inorgánicos, así como celdas nanoestructuradas, compuestos nanométricas o de puntos cuánticos, el modelo básico sirve de referencia pues todas tienen en común la formación de una unión semiconductor que provoca la disociación de la carga.



**Fig. A.2** Modelo simple de celda fotovoltaica ideal.

El modelo de la Fig. A.2 corresponde a la estructura de una celda solar ideal descrita por la siguiente ecuación:

$$I = I_{ph} - I_d \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \dots\dots\dots(1)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  temperatura en Kelvin,  $q$  carga del electrón,  $V$  es el voltaje de la celda y  $I_d$  es conocida como la corriente de saturación; en oscuridad una celda solar prácticamente se comporta como una estructura de diodo;  $I_{ph}$  es la corriente fotogenerada.

La corriente en una celda depende del área de la celda, a fin de remover la dependencia de la corriente con respecto al área es común utilizar el concepto de densidad de corriente  $J$  en unidades de  $[mA/cm^2]$ ; por lo cual la ecuación anterior comúnmente es escrita de la siguiente manera:

$$J = \frac{I_{ph}}{A} - \frac{I_d}{A} \left( e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \dots\dots\dots(2)$$

Donde  $A$  es el área de la celda en  $m$ , aunque es común utilizarla unidad de  $cm^2$ . Se puede mencionar que las ecuaciones (1) y (2) tienen implícito un factor de -1 sólo por obtener el gráfico en el cuadrante 1 en vez del cuadrante 4.

## A.2 Densidad de corriente de corto circuito, $J_{sc}$ .

Los principales parámetros que se utilizan para caracterizar el rendimiento de una celda fotovoltaica son: la potencia máxima  $P_{max}$ , la densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc}$ , el voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$  y el factor de llenado  $FF$ . Estos parámetros pueden ser determinados de la caracterización eléctrica  $J-V$  para lo cual se utilizan parámetros estandarizados de prueba y con ello se pueden comparar resultados de las diferentes tecnologías propuestas de celdas fotovoltaicas. Estos parámetros son: radiación de 1 sol es decir  $1000 W/m^2$  aunque a menudo se utiliza el equivalente de  $100 mW/cm^2$ , masa de aire de 1.5 (AM1.5) y una temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ; con parámetros anteriores también es posible indicar la eficiencia de conversión  $\eta$ .

La densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc}$ , es la corriente que fluye cuando los electrodos son puestos en corto circuito. El valor de la densidad de corriente en corto circuito depende de la densidad de flujo fotónico incidente sobre a celda; existen además otros mecanismos con los cuales la densidad de corriente eléctrica puede verse afectada, por ejemplo, las propiedades ópticas de la celda; las características de absorción y reflexión. En el caso de una celda ideal,  $J_{sc}$  es igual a  $J_{ph}$ . El valor de  $J_{ph}$  puede ser aproximado mediante la siguiente ecuación [1].

$$J_{ph} = qG(L_N + W + L_P) \dots \dots \dots (3)$$

Para un caso ideal, se considera que no existe recombinación superficial y que la razón de generación es uniforme,  $G$ . Los parámetros críticos que intervienen son la longitud de difusión de portadores minoritarios de electrones y huecos,  $L_N, L_P$  y el ancho de la región de deserción  $W$ . Lo anterior también nos indica que sólo los portadores de carga fotogenerados dentro de la región de deserción y en las regiones dentro de la longitud de difusión a la región de deserción contribuyen a la corriente fotogenerada  $J_{ph}$ .

## A.3 Voltaje de circuito abierto, $V_{oc}$ .

El voltaje de circuito abierto, es el voltaje máximo que la celda puede generar con la característica que no hay flujo de corriente, este valor puede ser calculado mediante la siguiente ecuación [1]:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_d} + 1 \right) \dots \dots \dots (4)$$

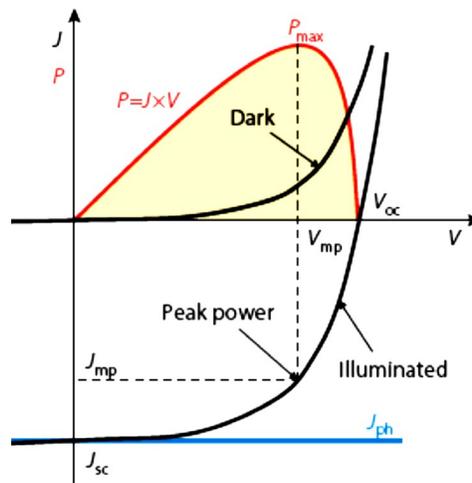
La ecuación anterior muestra que  $V_{oc}$  depende de la corriente de saturación  $J_d$ , y de la fotocorriente  $J_{ph}$ . Un efecto importante es la variación de  $J_d$  pues puede llegar a ser de varios ordenes de magnitud, la corriente de saturación  $J_d$ , depende a su vez de la recombinación en la celda, por lo tanto  $V_{oc}$  es un indicador de la cantidad de recombinación que ocurre dentro de la celda; como referencia para el caso de celdas de silicio cristalinas es de alrededor de 720 mV en laboratorio y comercialmente de poco más de 600 mV [1].

#### A.4 Factor de llenado, $FF$ .

El factor de llenado es la razón entre la potencia máxima de la celda ( $P_{max} = J_{mp}V_{mp}$ ) y el producto de  $J_{sc}$  y de  $V_{oc}$ , esto es:

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}} \dots\dots\dots(5)$$

El factor de llenado, representado en la Fig. A.3, es un indicador de la calidad de una celda fotovoltaica en el cual se compara la potencia máxima de salida contra un valor de potencia teórico; entre mayor sea el valor mejor es la calidad de la celda; los valores típicos van de 0.85 a 0.83 en mediciones de dispositivos de laboratorio y celdas solares comerciales respectivamente [1].



**Fig. A.3** Curva típica  $J$ - $V$  de una unión n-p en oscuridad y en iluminación.

Donde  $J_{mp}$  es el valor de la densidad de corriente en el punto de potencia máxima y  $V_{mp}$  es el valor del voltaje en el punto de potencia máxima. Los valores de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  son los valores de corriente de corto circuito y de voltaje de circuito abierto respectivamente.

### A.5 Eficiencia de la celda fotovoltaica, $\eta$ .

La eficiencia de una celda fotovoltaica es la relación de la potencia máxima de salida con respecto a la potencia de entrada, esto se representa mediante la siguiente expresión.

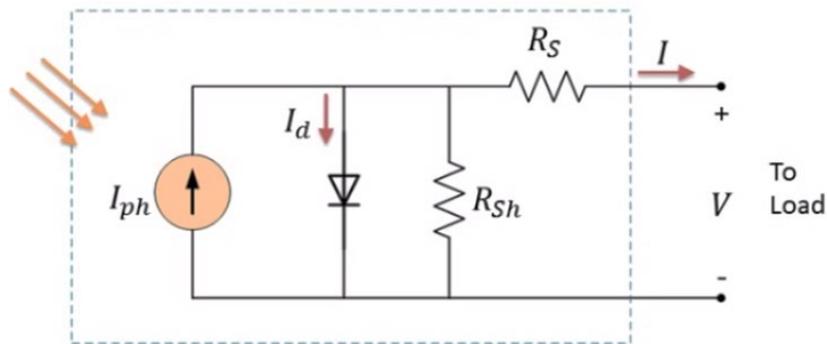
$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{mp}V_{mp}}{P_{in}} \dots\dots\dots(6)$$

$$\eta = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \dots\dots\dots(7)$$

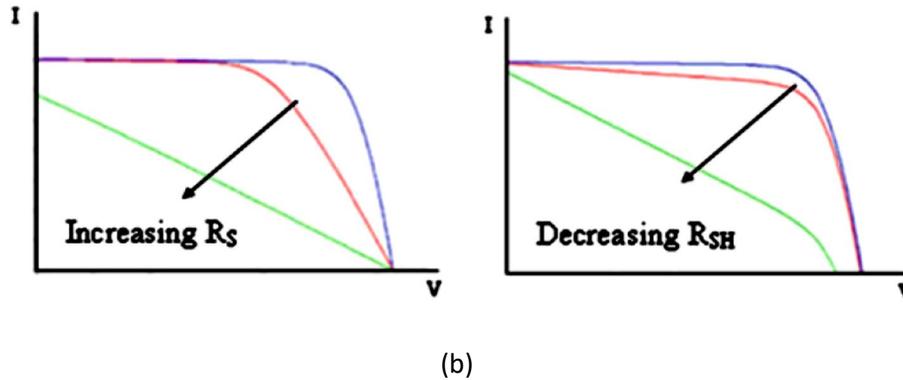
La potencia de entrada  $P_{in}$ , es el producto de la irradiancia ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) por área de superficie expuesta de la celda. Este parámetro también puede ser afectado por condiciones ambientales como la temperatura, la intensidad de la radiación incidente; por lo cual, la eficiencia de una celda solar debe siempre ser mencionada con las condiciones de prueba.

### A.6 Resistencia shunt, $R_{sh}$ y resistencia serie $R_s$ .

La mayor parte de los parámetros eléctricos se ven afectados por diversos factores; en el caso de la eficiencia de la celda solar, este disminuye por la disipación de potencia dentro de la propia celda, debido principalmente a dos parámetros; la resistencia shunt  $R_{sh}$  y la resistencia serie  $R_s$ . Para representar los parámetros de resistencia es necesario hacer uso de un modelo diferente que representa de mejor manera los efectos de las resistencias. Ahora se debe plantear un modelo de circuito para este caso, se muestra en la Fig. A.4:



(a)



**Fig. A.4** (a) Circuito equivalente de una celda fotovoltaica con  $R_{sh}$  y  $R_s$ . (b) Efecto del cambio en  $R_{sh}$  y en  $R_s$  en la característica.

Ambas resistencias afectan la eficiencia final de la celda; la fabricación de la celda requiere de la combinación de varias etapas, en las cuales se pueden provocar defectos en la estructura que disminuyan el rendimiento. En el caso de la celda solar ideal, la resistencia shunt es de un valor teóricamente infinito y la resistencia serie de valor cero; esto no ocurre en la realidad y la resistencia shunt es debida a los defectos de fabricación que provocan rutas alternas de recombinación a través de la unión, un bajo valor de la resistencia shunt podría disminuir el voltaje de circuito abierto y por lo tanto la disminución de la eficiencia de la celda. La resistencia serie se origina principalmente por las resistencias de contacto en los electrodos así como de la resistividad del material, un valor elevado de la resistencia serie puede disminuir el valor de la corriente de corto circuito. En otras palabras, la disminución de la resistencia shunt y el aumento de la resistencia serie disminuye el factor de llenado y por lo tanto la potencia máxima.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, la ecuación del circuito equivalente con resistencias está dada por:

$$J = J_{ph} - J_d \left( e^{\frac{q(V+AJR_s)}{nk_B T}} - 1 \right) - \frac{V+AJR_s}{R_{sh}} \dots\dots\dots(8)$$

Donde  $A$ , es el área de la celda y  $n$  es un factor de idealidad; en el caso de la celda ideal se había considerado sin mencionar que  $n = 1$ , para el caso de la modelación de celdas reales este valor muestra la cercanía de la celda con respecto al modelo ideal; dentro de una celda solar existen diferentes mecanismos de transporte, que provocan un factor de idealidad que generalmente se encuentra entre 1 y 2.

## A.6 Bibliografía.

- [1] Arno S., Klaus J., Olindo I., Rene V. S., Miro Z.; Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion technologies and systems; UIT Cambridge, England.

## Artículo y participación en congresos derivados del trabajo de tesis

1. “Vertically aligned ZnO nanorods arrays grown by chemical bath deposition on bare – and ITO- coated glass substrates”, M. A. López-Pastrana, M. Ortega-López, Y. Matsumoto DOI: 10.1109/ICEEE.2016.7751259
2. Participación como expositor en la modalidad de presentación oral del trabajo “CHEMICAL PROCESSING OF ZnO NANORODS-PbS THIN FILM BASED SOLAR CELLS: MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION” en el XXV International Materials Research Congress, en Cancun in August 15 - 19, 2016, a presentarse en el simposio Materials & Devices for Flexible & Large Area Electronics.
3. Participación como expositor en la modalidad de presentación oral del trabajo “UNIFORM GROWTH OF ZnO NANORODS ON GLASS SUBSTRATE BY CHEMICAL PROCESS IN AQUEOUS SOLUTION AT LOW TEMPERATURE” en el XXIV International Materials Research Congress, en Cancun in August 16 - 20, 2015, a presentarse en el simposio Materials & Devices for Flexible & Large Area Electronics.