



*Instituto de Ciencias  
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores  
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Obtención y análisis de películas de QD's de ZnO; una  
posibilidad de aplicación en el efecto fotovoltaico**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de  
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

*Presentada por:*

***Marco Antonio Vicencio Garrido # Matrícula 219570200***

*Dirigida por:*

DR. MAURICIO PACIO CASTILLO  
(CIDS-BUAP)

*Director*

DR. RENE PÉREZ CUAPIO  
(FIQ-BUAP)  
*Co-Director*

©BUAP, 28/11/22.  
*Todos los derechos reservados.*  
Beca CONACyT # 954742

# Agradecimientos.

Primeramente, a agradecer a Dio por esta gran oportunidad y logro de continuar estudiando, de la mano de mis asesores al Dr. Mauricio y Dr Rene, al Honorable jurado, al grupo de trabajo encabezado por el Dr Héctor Juárez, a mis docentes en especial al Dr. Carrillo, Dr. Portillo y Dr. Abraham Pacio, así como compañeros y amigos.

Así como agradecer a mi Esposa y mis hijos por su apoyo incondicional en todo momento, a mis padres, hermanos y más familiares..... Muchas gracias.

# Índice.

|                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Agradecimientos.....</b>                                    | <b>2</b>  |
| <b>Lista de Figuras.....</b>                                   | <b>6</b>  |
| <b>Resumen .....</b>                                           | <b>11</b> |
| <b>Introducción.....</b>                                       | <b>12</b> |
| <b>Capítulo 1 Aspectos teóricos.....</b>                       | <b>17</b> |
| <b>1.1 Propiedades físicas y estructurales del ZnO.....</b>    | <b>17</b> |
| <b>1.2 Puntos cuánticos QDs.....</b>                           | <b>18</b> |
| <b>1.2.1 Excitón.....</b>                                      | <b>19</b> |
| <b>1.3 Puntos cuánticos de ZnO.....</b>                        | <b>20</b> |
| <b>1.4 Técnicas de depósito de QD's .....</b>                  | <b>21</b> |
| <b>1.5.1 Sol-gel y Síntesis de precipitación coloidal.....</b> | <b>23</b> |
| <b>1.5.2 Matriz de ZnO con QD's de ZnO.....</b>                | <b>24</b> |
| <b>1.5.3 Efecto del PH en el ZnO .....</b>                     | <b>25</b> |
| <b>1.6 Aplicaciones de los Qd's.....</b>                       | <b>25</b> |
| <b>1. 6 Celdas solares de QD's .....</b>                       | <b>26</b> |
| <b>1.7 Celdas solares Híbridas.....</b>                        | <b>27</b> |

|                                                                                                |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1.8 Fotodetectores UV con Qd's de ZnO.....                                                     | 27     |
| 1.9. Sistemas de caracterización.....                                                          | 28     |
| 1.9.1 Difracción de rayos X (XRD).....                                                         | 29     |
| 1.9.2 Espectroscopia Uv-Vis .....                                                              | 30     |
| 1.9.3 Fotoluminiscencia (PL) .....                                                             | 31     |
| 1.9.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM). ....                                           | 32     |
| Referencias.....                                                                               | 16     |
| <br>Capítulo 2 Procedimiento experimental.....                                                 | <br>40 |
| 2.1. Obtención de puntos cuánticos de ZnO.....                                                 | 41     |
| 2.1.1 Nanopartículas de Qd's de ZnO.....                                                       | 42     |
| 2.1.2 Películas de QD's de ZnO.....                                                            | 43     |
| 2.2. Obtención de la matriz y películas de ZnO/QD's ZnO.....                                   | 44     |
| 2.3 Fabricación del dispositivo fotovoltaico con QD's .....                                    | 44     |
| 2.3.1. Estructura de la celda solar propuesta con Qd's.....                                    | 44     |
| 2.3.1. Depósito de SnO <sub>2</sub> sobre ITO.....                                             | 46     |
| 2.3.2. Depósito de ZnO sobre ITO/ SnO <sub>2</sub> .....                                       | 46     |
| 2.3.3 Depósito de QDs de ZnO ITO/ SnO <sub>2</sub> /ZnO.....                                   | 47     |
| 2.3.4. Depósito de PEDOT:PSS ITO/ SnO <sub>2</sub> /ZnO/Qd's ZnO.....                          | 47     |
| 2.3.5. Depósito de contactos posteriores de Ag. sobre ITO/ SnO <sub>2</sub> /ZnO/Qd's ZnO..... | 47     |

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.6 Estructura de la celda solar con una matriz de ZnO y con puntos cuánticos de ZnO propuesta como capa activa..... | 49 |
| 2.3.7. Equipos de medición empleados en las caracterizaciones de la celda solar.....                                   | 49 |
| 2.3.8. Estructura del fotodetector con QD's.....                                                                       | 50 |
| 2.3.9 Estructura de fotodetector de matriz de ZnO con Qd's .....                                                       | 51 |
| Referencias .....                                                                                                      | 52 |
| <br>Capítulo 3 Resultados y Discusión .....                                                                            | 58 |
| 3.1 Caracterización y análisis de película de QD's de ZnO de la matriz .....                                           | 59 |
| 3.1.1. Difracción de rayos X (XRD) .....                                                                               | 59 |
| 3.1.2 Caracterización óptica a través de espectroscopia Uv-VIS.....                                                    | 62 |
| 3.1.3. Fotoluminiscencia de la Película de QD's de ZnO.....                                                            | 67 |
| 3.1.4. Caracterización morfológica empleando SEM .....                                                                 | 73 |
| 3.1.5. FTIR de la Matriz de ZnO-QD's.....                                                                              | 74 |
| 3.1.6 Caracterización eléctrica por medio de Efecto Hall.....                                                          | 76 |
| 3.2. Caracterización de la celda solar .....                                                                           | 77 |
| 3.3 Eficiencia Cuántica.....                                                                                           | 81 |
| 3.4 Celda solar con matriz de ZnO con Qd's de ZnO .....                                                                | 82 |
| 3.4.1 Curva corriente voltaje de la matriz de ZnO con Qd's de ZnO .....                                                | 82 |
| 3.5 Fotodetector en el UV con película de Qd's de ZnO.....                                                             | 84 |
| 3.6 Fotodetector usan la Matriz de ZnO con QD's de ZnO .....                                                           | 86 |
| 3.7 Efecto del PH en los Qd's de ZnO y la matriz de ZnO .....                                                          | 87 |

|                                      |           |
|--------------------------------------|-----------|
| <b>Referencias .....</b>             | <b>89</b> |
| <b>Capítulo 4 Conclusiones .....</b> | <b>93</b> |
| <b>4.1 Conclusiones.....</b>         | <b>94</b> |

# Lista de figuras

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1. Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO.....                                                     | 17 |
| Figura 1.2 Enlace excitónico.....                                                                                | 18 |
| Figura 1.3 Gap de Puntos cuánticos.....                                                                          | 19 |
| Figura.1.4 Efecto multi excitónico.....                                                                          | 20 |
| Figura 1.5 Proceso de Sping coating.....                                                                         | 21 |
| Figura. 1.6 Proceso Sol – gel.....                                                                               | 22 |
| Figura 1.7 Diagrama de una Matriz en una película.....                                                           | 21 |
| Figura. 1.8 Aplicaciones de los Qd´s.....                                                                        | 25 |
| Figura 1.9 Espectro de irradiación solar.....                                                                    | 27 |
| Figura 1.10. Representación de la ley de Bragg.....                                                              | 28 |
| Figura 1.11 Diagrama esquemático que muestra los defectos en los niveles de energía de las películas de ZnO..... | 30 |
| Figura 2.1. Proceso de obtención de Síntesis coloidal para QD´s ZnO.....                                         | 40 |
| Figura 2.2. Efecto de luminiscencia con lámpara de UV sobre QD´s de ZnO en polvos y solución.....                | 41 |
| Figura 2.3. Película de Qd´s de ZnO con lámpara UV.....                                                          | 41 |
| Figura 2.4(a) Proceso de Sol – Gel.....                                                                          | 42 |
| Figura 2.4(b) Proceso de generación la Matriz.....                                                               | 43 |
| Figura 2.5 Estructura de la celda solar con Qd´s de ZnO.....                                                     | 44 |

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.6. Diagrama de energía de la celda solar propuesta.....                                                                                                                               | 45 |
| Figura 2.7. Película de PEDOT:PSS de 5 Micrómetros.....                                                                                                                                        | 47 |
| Figura 2.8. Depósito de los contactos de Plata por evaporación térmica.....                                                                                                                    | 48 |
| Figura 2.9. Celda solar con la estructura ITO/ $\text{SnO}_2$ /ZnO/Qd's ZnO/Ag .....                                                                                                           | 49 |
| Figura 2.10 Estructura de la celda solar aplicando una matriz de ZnO con Qd's de ZnO.....                                                                                                      | 49 |
| Figura 2.11. Estructura de fotodetector con Qd's de ZnO.....                                                                                                                                   | 52 |
| Figura 2.12. Estructura de Fotodetector aplicando matriz de ZnO con Qd's de ZnO.....                                                                                                           | 52 |
| Figura 3.1. Difractograma de Qd's de ZnO a 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 210 °C...                                                                                                           | 59 |
| Tabla 3.1. Tamaño de grano promedio de las películas de QD's variando la temperatura de 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 210 °C.....                                                            | 60 |
| Figura 3.2. Difractograma de Matriz de ZnO con Qd's a 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 210 °C.....                                                                                              | 61 |
| Figura 3.3 Difractograma de Matriz de ZnO con Qd's a 550°C.....                                                                                                                                | 62 |
| Figura 3.4 %T película de QD's a 60,100,140,180 y 220°C.....                                                                                                                                   | 63 |
| Figura 3.5 $(\alpha h\nu)^2$ vs. E(eV) Espectro de 60,100,140,180 y 220°C ZnO QD's.....                                                                                                        | 64 |
| Fig. 3.6 . $E_g$ of ZnO QDs a 60,100,140,180 y 220°C.....                                                                                                                                      | 65 |
| Table 3.2. Tamaño de grano (GS), Temperatura de calcinación, FWHM ( $\beta$ ), microstrain ( $\epsilon$ ), Densidad de dislocación ( $\delta$ ) de las películas a 60,100,140,180 y 220°C..... | 65 |
| Figura 3.7. %T película de QD's a 60,100,140,180 y 220°C.....                                                                                                                                  | 66 |

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 3.8. Espectro de Absorbancia vs. Longitud de onda de las películas a 60,100,140,180 y 220°C .....                                                              | 68 |
| Figura 3.9 $(\alpha h\nu)^2$ vs. E(eV) Espectro de 60,100,140,180 y 220°C ZnO QD's.....                                                                               | 70 |
| Fig. 3.10 $E_g$ of ZnO Matrix: 60,100,140,180 y 220°C.....                                                                                                            | 70 |
| Fig. 3.11. PL de ZnO QD's con 60,100,140,180 y 220°C °C, ZnO QD's.....                                                                                                | 71 |
| Fig. 3.12. Fotoluminiscencia deconvolucionada vs. Wavelength espectro de ZnO QD's (a) 60°C, (b) 100 °C, (c) 140 °C, (d) 180 °C y (e) 210 °C.....                      | 73 |
| Fig. 3.13. PL de película con Matriz a 220°C, 180°C, 140°C, 100°C, 60°C .....                                                                                         | 74 |
| Fig. 3.14. Deconvolución del espectro de fotoluminiscencia vs. Longitud de onda de Matriz recocida a (a) 210°C, (b) 180 °C, (c) 140 °C, (d) 100 °C and (e) 60 °C..... | 75 |
| Fig 3.15. Imagen de SEM de película de Qd's de ZnO observando variación de cristalización morfológica por aumento de temperatura (a) 60 °C y (b) 210 °C.....          | 76 |
| Figura 3.16. Imagen SEM de película de ZnO-Qd's de ZnO, observando variación de cristalización morfológica por aumento de temperatura 8ª) 60°C y (b) 220°C.....       | 78 |
| Figura 3.17 FTIR de la Matriz con tratamiento térmico de 60 – 220°C.....                                                                                              | 79 |
| Tabla3.3. Efecto Hall de películas utilizadas en la celda solar.....                                                                                                  | 81 |
| Figura 3.18 Curva I-V de celda ITO/ $\text{SnO}_2$ /ZnO/Qd's ZnO/Ag sin luz.....                                                                                      | 84 |
| Figura 3.19. Estructura de la celda solar al reducir espesor de la película de ZnO y QD's a 400 nm.....                                                               | 85 |
| Figura 3.20 ; Curva IV de la estructura de celda solar cuando se reducen los espesores de la película de ZnO Qd's y ZnO.....                                          | 86 |

|                                                                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figura 3.21. Eficiencia cuántica de celda ITO/ <math>\text{SnO}_2</math>/ZnO/Qd's ZnO/Ag.....</b>                                 | <b>87</b> |
| <b>Figura 3.22. Curva I-V Celda solar con Matriz a 60°C, 100°C, 140°C, 180°C, 220°C y 550 °C.....</b>                                | <b>88</b> |
| <b>Figura 3.23. Curvas I-V de celdas solares aplicando una película de Qd's de ZnO como capa activa, bajo condiciones de UV.....</b> | <b>89</b> |
| <b>Figura 3.24. Curvas I-V de celdas solares aplicando una película de Matriz como capa activa, bajo condiciones de UV.....</b>      | <b>91</b> |
| <b>Figura 3.24. Curvas I-V de celdas solares aplicando una película de Matriz como capa activa, bajo condiciones de UV.....</b>      | <b>92</b> |

# Lista de abreviaturas

|           |                                  |
|-----------|----------------------------------|
| QD's..... | Puntos cuánticos                 |
| EQE ..... | Eficiencia Cuántica              |
| CSS.....  | Celdas solares                   |
| GAP.....  | Banda de ancho prohibida         |
| Voc.....  | Voltaje circuito abierto         |
| Isc.....  | Corriente en corto circuito      |
| FF.....   | Factor de llenado                |
| I.....    | Corriente                        |
| V.....    | Voltaje                          |
| Amp.....  | Amperes                          |
| XRD.....  | Difracción de rayos X            |
| SEM.....  | Microscopia eléctrica de barrido |
| J.....    | Densidad de corriente            |

# Resumen

En este trabajo de tesis, se generaron puntos cuánticos (QD's) de ZnO por medio de síntesis coloidal, se les realizó un proceso de purificación y posteriormente se depositaron por medio de la técnica de goteo sobre vidrio. Se realizaron varias muestras de películas de QD's de ZnO, con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (60,100,140,180,210 °C), para poder estudiar el comportamiento cuántico de las películas con respecto a la temperatura, se les pudo realizar XRD, cálculo del tamaño de grano, fotoluminiscencia, SEM, Transmitancia, absorbancia, así como el cálculo del GAP de cada una de las películas.

Se realizó una mezcla de materiales de ZnO producido por Sol- Gel y los puntos cuánticos de ZnO, la cual la denominamos como matriz, se realizaron películas de esta mezcla por el método de goteo, con su tratamiento térmico (60,100,140,180,210 °C), y se realizaron las siguientes caracterizaciones, SEM, XRD, Transmitancia, cálculo del GAP donde se observó el efecto de una transición electrónica del ZnO debido al aumento de los portadores, así como la fotoluminiscencia de cada una de las películas.

Se realizó un dispositivo fotovoltaico aplicando la película de QD's de ZnO como capa activa, bajo la estructura ITO/SnO<sub>2</sub>/QD's ZnO/PEDOT:PSS/Ag, a donde se sólo se observa unión P-n, pero no efecto fotovoltaico. Se generó otro dispositivo aplicando la matriz de ZnO con los puntos cuánticos de ZnO bajo la siguiente estructura, ITO/SnO<sub>2</sub>/Matriz ZnO – Qd's ZnO/PEDOT:PSS/Ag, donde nuevamente no se ve efecto fotovoltaico, y únicamente unión P-n.

Se preparó un fotodetector en el rango del UV aplicando las películas de QD's de ZnO con diferentes tratamientos térmicos (60,100,140,180,210 °C), con la estructura ITO/QD's ZnO/PEDOT:PSS/Ag, donde se observó efecto fotovoltaico. Del mismo modo se aplicaron las películas de la matriz bajo diferentes tratamientos térmicos (60,100,140,180,210 °C), dentro de la estructura ITO/Matriz ZnO – QD's ZnO/PEDOT:PSS/Ag donde nuevamente se observa efecto fotovoltaico en el rango del UV.

Se redujo el efecto del PH ácido del PEDOT:PSS sobre los QD's de ZnO y sobre la matriz, diluyendo al PEDOT:PSS antes de depositarlo, observando un mejor comportamiento en la curva P-n así como en el efecto fotovoltaico del UV.

# Introducción

Las películas de puntos cuánticos (QDs) de ZnO han atraído la atención de los investigadores, debido a sus interesantes propiedades morfológicas, estructurales, eléctricas y ópticas situadas en la región UV-Vis [1].

La brecha de banda ( $E_g$ ) es variable de  $E_g \sim 3,3-3,8$  eV asociada a la disminución del tamaño de grano, así como el efecto de confinamiento cuántico, las propiedades no tóxicas, y el ser respetuoso con el medio ambiente, son algunas de las características que presenta este material inorgánico [2,3]. Por lo tanto, las propiedades intrínsecas morfológicas, estructurales, eléctricas y ópticas intrínsecas de los QDs de ZnO, son importantes en aplicaciones como detectores que operan en Vis-región [4], detección de gases [5], y celdas solares [6]. Por otra parte, las bandas azul (BE), verde (GE), amarilla (YE) y roja (RE) de los QDs de ZnO se ha investigado ampliamente mediante la aplicación de la técnica espectroscópica de fotoluminiscencia, que se ha atribuido a la presencia de centros de defectos [7,8].

Generalmente, las señales de emisión del ZnO aparecen en la región UV-Vis y se registran dos bandas de emisión, una banda de emisión estrecha localizada en el UV y una banda ancha en la región Vis, que se atribuyen a defectos nativos intrínsecos cristalinos, como la vacante de oxígeno ( $V_o$ ) [9], es importante tener en cuenta que la  $V_o$  está asociada a una buena conducción en materiales coloidales y policristalinos, así como el método de obtención de QD's de ZnO. Este fenómeno óptico se ha asociado con la intensidad relativa de la banda GE y es proporcional a la concentración de  $V_o$  [10], así como al espesor de la película sólida delgada de ZnO QD's. Leiter et. al. muestran un mecanismo que explica la generación de la banda GE basado en la recombinación del  $V_o$  doblemente ionizado con conducción de electrones [11]. Algunos otros autores basándose en el tamaño cuántico también hacen referencia a la recombinación de los portadores de carga en los huecos ( $h^+$ ) [12-13]. Según diversas investigaciones, existen varios métodos físicos y químicos para obtener QD's de ZnO manteniendo un tamaño homogéneo, así como sus importantes propiedades ópticas y

una elevada señal de emisión, como la síntesis hidrotérmica por proceso sol-gel [14], la microemulsión [15], etc.

Sin embargo, una de las técnicas que se ha considerado importante es la denominada síntesis coloidal [16]. Este método es fácil de reproducir y barato, y además nos permite eliminar los contaminantes inevitablemente incorporados en la reacción química, por el proceso de purificación que se lleva a cabo [17]. En este trabajo, reportamos la síntesis química de ZnO QD's mediante la síntesis coloidal, para obtener películas sólidas delgadas de ZnO QD's, empleando goteo para obtener espesores de hasta ~800 nm, a las diferentes temperaturas de síntesis de las temperaturas de crecimiento de cristales localizar en un rango ~60-210 °C, para investigar la correlación en morfológica, estructural, óptico, y eléctricas.

Por otro lado, la configuración electrónica del catión  $Zn^{2+}$  es:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$  y la del anión  $O^{2-}$ :  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Por lo tanto, el catión  $Zn^{2+}$  tiene disponibles orbitales  $3d^{10}$  y el anión oxígeno proporciona el par de electrones libres  $2p^4$  disponibles para el enlace químico por hibridación  $pd$  [18]. En la ciencia de los materiales inorgánicos, ha surgido una propuesta relacionada con la optimización, mediante la aplicación de un punto cuántico inorgánico (QDs) ZnO-QD's que proporciona una mayor eficiencia energética [19]. La forma del tamaño de grano (GS) de los cristales orgánicos puede ser controlada para producir un efecto de confinamiento cuántico, definiendo (QD's) en términos generales [20]. La disposición estructural consiste en colocar los nanocristales sobre la superficie del sustrato con características adecuadas, para obtener una mayor adhesión superficial con el objetivo de mejorar sus propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas. La aplicación se ha realizado sobre diversos nanocristales como el óxido de zinc (ZnO) [21]. Las películas sólidas delgadas de ZnO son un semiconductor de tipo n, tiene un enlace excitónico largo (~60 meV), energía de brecha de banda ( $E_g$ )  $E_g \sim 3,7$  eV, una amplia región de luminiscencia, además de poseer extraordinarias propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas, para su aplicación potencial en la construcción de dispositivos fotovoltaicos, y una variedad de campos como el biosensor, la industria del caucho, en la inhibición de ciertos patógenos transmitidos por los alimentos, la industria farmacéutica, cosmética, opto-electrónica y la agricultura [22,23,24]. Para preparar nanocristales inorgánicos de ZnO, se han descrito diversas técnicas de síntesis experimental asociadas a parámetros químicos y físicos óptimos

de crecimiento cristalino [25]. En este artículo citamos sólo algunas de ellas: Sol-gel es un método económico y sencillo [26]. El efecto de confinamiento cuántico ha impulsado el desarrollo y la investigación de nanocristales semiconductores coloidales durante aproximadamente las últimas décadas. Diversos estudios realizados sobre ZnO-QDs, obtenidos mediante la técnica de síntesis coloidal, presentan una aceptable estabilidad termodinámica relativa asociada a una amplia variedad de propiedades ópticas [27]. Sin embargo, la desventaja con respecto a la pobre y débil adhesión en formato película dificulta sus aplicaciones en dispositivos, por esta razón, se ha propuesto aplicar los ZnO-QDs para mejorar la adhesión en películas [28].

Se investiga y aplica un parámetro de crecimiento cristalino para obtener ZnO-QDs con el fin de examinar el efecto del confinamiento cuántico, situado en el borde de emisión registrado en la región UV-Vis, que se asocia a la reducción gradual de la GS del crecimiento cristalino. En interesantes estudios espectroscópicos, utilizando espectros de fotoluminiscencia (PL), se examinan diversas bandas de emisión en materiales inorgánicos con una fuerte intensidad relativa situada en la región UV-Vis asociada a defectos cristalinos intrínsecos. Se indica que la Vis-emisión de ZnO-QDs puede atribuirse a vacantes e intersticios de oxígeno singularmente ionizados, lo que está relacionado con los centros de color con resonancia paramagnética de electrones [29], así como con la deformación de la estructura cristalina y con la dinámica de los defectos estructurales nativos. Por otro lado, el fenómeno del confinamiento cuántico y su correlación con la dimensión de GS con dimensiones se ha investigado amplia, profunda y exhaustivamente. Las temperaturas de crecimiento relativamente bajas reducen la difusión de iones, átomos o moléculas en la superficie, lo que provoca cambios morfológicos y químicos. De hecho, la concentración de los reactivos progenitores puede alterar la morfología de los nanocristales de ZnO-QD's [30]. En este manuscrito, se examina la síntesis química y algunas propiedades intrínsecas de ZnO-QD's, para hacer películas sólidas delgadas por el método de goteo, con un espesor de ~800 nm, recocidas en un rango de temperatura a ~60- 210°C, para monitorear el crecimiento cristalográfico de los nanocristales, e investigar sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas, eléctricas y su aplicación como diodo Schottky con la unión p-n, bajo una estructura

híbrida con PEDOT: PSS, así como su aplicación a un dispositivo como detector en el rango del UV-Vis.

Esta tesis está conformada por los siguientes capítulos, en el Capítulo 1 hablaremos de los aspectos teóricos, en el Capítulo 2 hablaremos del procedimiento experimental, en el Capítulo 3 resultados y discusión, y en el Capítulo 4 las Conclusiones de esta investigación.

## Referencias

- [1]. A.T. Nomaan, A.A. Ahmed, N.M. Ahmed, M.I. Idris, M.R. Hashim, M. Rashi, ZnO quantum dot based thin films as promising electron transport layer: influence of surface-to-volume ratio on the photoelectric properties, *Ceram. Int.* 47 (1) (2021) 12397–12409, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.094>.
  
- [2] M. Ch´avez Portillo, O. Portillo Moreno, R. Guti´errez P´erez, M.E. Araiza Garc´ıa, M. Hern´andez Hern´andez, S. Sol´ıs Saucedo, F.J. Mel´endez Bustamante, R.E. Ram´ırez Guti´errez, Structural and optical properties of ZnO nanocrystals growth by the chemical bath deposition, *Optik* 157 (2018) 125–133, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.062>.
  
- [3] Y. You, X. Tong, W. Wang, J. Sun, P. Yu, H. Ji, X. Niu, Z.M. Wang, Eco-friendly colloidal quantum dot-based luminescent solar concentrators, *Adv. Sci.* 6 (2019), <https://doi.org/10.1002/advs.201801967>, 1801967-1-24.
  
- [4] M. Han, O. Karatum, S. Nizamoglu, Optoelectronic neural interfaces based on quantum dots, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (18) (2022) 20468–20490, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c25009>.
  
- [5] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, P. Siciliano, P. Lommens, Z. Hens, Synthesis and gas sensing properties of ZnO quantum dots, *Sens. Actuators B: Chem.* 146 (1) (2010) 111–115, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.059>.
  
- [6] S. Kuma, R. Upadhyay, B. Pradhan, Performance enhancement of heterojunction ZnO/PbS quantum dot solar cells by interface Engin, *Sol. Energy* 211 (2020) 283–290, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.09.063>.
  
- [7] M.K. Patra, M. Manoth, V.K. Singh, G.S. Gowd, V.S. Choudhry, S.R. Vadera, N. Kumar, Synthesis of stable dispersion of ZnO quantum dots in aqueous medium showing visible emission from bluish green to yellow, *J. Lumin.* 129 (3) (2009) 320–324, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.10.014>.
  
- [8] Y.S. Fu, X.W. Du, S.A. Kulinich, J.S. Qiu, W.J. Qin, R. Li, J. Sun, J. Liu, Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (51) (2007) 16029–16033, <https://doi.org/10.1021/ja075604>.

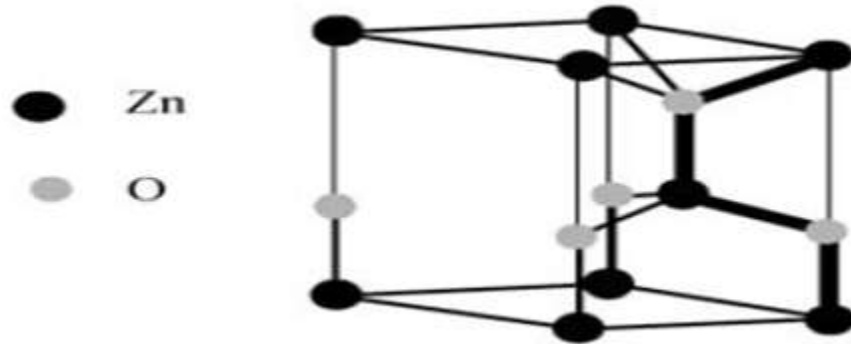
- [9] J. Zhang, J. Li, The oxygen vacancy defect of ZnO/NiO nanomaterials improves photocatalytic performance and ammonia sensing performance, *Nanomater* 12 (2022), <https://doi.org/10.3390/nano12030433>, 433-1-20.
- [10] E.B. Manaia, R.C.K. Kaminski, B.L. Caetano, V. Briois, L.A. Chiavacci, C. Bourgaux, Surface modified Mg-doped ZnO QDs for biological imaging, *Eur. J. Nanomed.* 7 (2) (2015) 109–120, <https://doi.org/10.1515/ejnm-2014-0047>.
- [11] F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO, *Phys. Stat. Sol.* 226 (1) (2001) 4–5.
- [12] F.M. Pesci, G. Wang, D.R. Klug, Y. Li, A.J. Cowan, Efficient suppression of electron-hole recombination in oxygen-deficient hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowires for photoelectrochemical water splitting, *J. Phys. Chem. C.* 117 (48) (2013) 25837–25844, <https://doi.org/10.1021/jp4099914>.
- [13] D. Bera, L. Qian, S. Sabui, S. Santra, P.H. Holloway, Photoluminescence of ZnO quantum dots produced by a sol-gel process, *Opt. Mater.* 30 (8) (2008) 1233–1239, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.06.001>.
- [14] D. Bera, L. Qian, S. Sabui, S. Santra, P.H. Holloway, Photoluminescence of ZnO quantum dots produced by a sol-gel process, *Opt. Mater.* 30 (8) (2008) 1233–1239, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.06.001>.
- [15] M. Inoguchi, K. Suzuki, K. Kageyama, H. Takagi, Y. Sakabe, Monodispersed and well-crystallized zinc oxide nanoparticles fabricated by microemulsion method, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3850–3855, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02745.x>.
- [16] N.S. Norberg, K.R. Kittilstved, J.E. Amonette, R.K. Kukkadapu, D.A. Schwartz, D.R. Gamelin, Synthesis of colloidal Mn<sup>2+</sup>:ZnO quantum dots and High-TC ferromagnetic nanocrystalline, thin films, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (30) (2004) 9387–9398, <https://doi.org/10.1021/ja048427j>.
- [17] P.V. Radovanovic, N.S. Norberg, K.E. McNally, D.R. Gamelin, Colloidal transition-metal-doped ZnO quantum dots, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (51) (2002) 15192–15193, <https://doi.org/10.1021/ja028416v>.

# Capítulo 1

**Aspectos teóricos.**

## 1.1 Propiedades físicas y estructurales del ZnO.

El ZnO es un material con un ancho de banda prohibida, del orden de  $\sim 3.3$  eV, lo que le permite tener una alta transparencia (mayor al 90%) así como una alta luminiscencia, en el intervalo visible del espectro electromagnético, teniendo así una gran variedad de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Su energía de enlace del excitón (60 meV) garantiza eficiencia luminosa y características fotovoltaicas atractivas [1]. La movilidad de electrones que presenta el ZnO puede ser aplicada a bajo y alto campo eléctrico. Otra característica importante del ZnO es su índice de refracción cuyo valor es  $\sim 2$  y este es muy cercano al valor ideal requerido para la su aplicación en dispositivos fotovoltaicos como capa antirreflejante, óxido conductor transparente o capa activa [2]. La estructura cristalina más estable es la hexagonal tipo wurtzita. En esta estructura los átomos se encuentran lo suficientemente alejados para compensar sus repulsiones [3]. Así cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de cuatro átomos de oxígeno y viceversa, como se ve en la figura 1.1



**Figura 1.1. Estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO.**

Esta estructura se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de planos de átomos de zinc, colocados a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c$  su parámetro de red en la dirección vertical.[2]

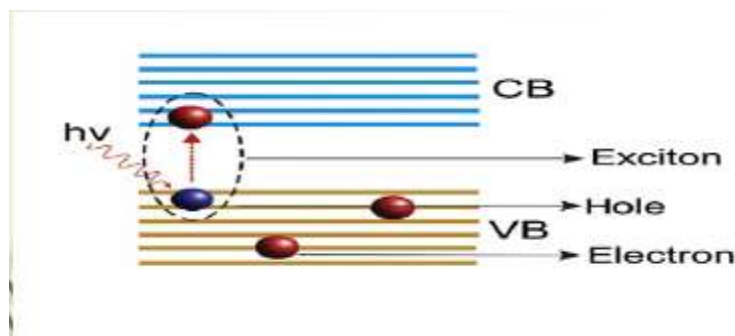
## 1.2 Puntos cuánticos QD's.

El término “Punto Cuántico” (QD's en inglés) se refiere a una nanopartícula que se encuentra en escala nanométrica (1-7 nm), dependiendo del diámetro excitónico de Bohr del material. Los puntos cuánticos están constituidos por una gran cantidad de átomos que se encuentran ordenados en una estructura cristalina. Su característica esencial es que los electrones que los constituyen están confinados en las tres dimensiones (pozo cuántico), por lo tanto, los estados electrónicos dentro de los puntos cuánticos están localizados y poseen un espectro discreto. [4]

## 1.3 Excitón

Cuando un semiconductor homogéneo es irradiado con fotones de una energía mayor o igual a la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción (ancho de banda prohibida) del cristal, los fotones pueden ser absorbidos por los electrones entregándoles dicha energía y liberándolos para moverse a través del cristal. Cuando los electrones absorben la energía del fotón, tendrá la energía necesaria para poder brincar a la banda de conducción, dejando un espacio vacío en la banda de valencia. Para describir el comportamiento de la banda de valencia que posee el estado vacío, se puede hacer un modelo en el cual se considera una pseudo partícula llamada hueco. Este “hueco” (estado vacío en la banda de valencia) se comporta como una partícula de carga positiva y por lo tanto forma un enlace con el electrón de la banda de conducción por la interacción de las fuerzas de Coulomb entre las partículas. Este par de partículas que interactúan entre si se conoce como “excitón”. El excitón es un sistema que presenta grandes similitudes con el átomo de hidrogeno, ya que ambos están formados por dos partículas de cargas opuestas. El hueco y el electrón para el excitón, y el protón y el electrón para el caso del átomo de hidrógeno. Entonces se puede

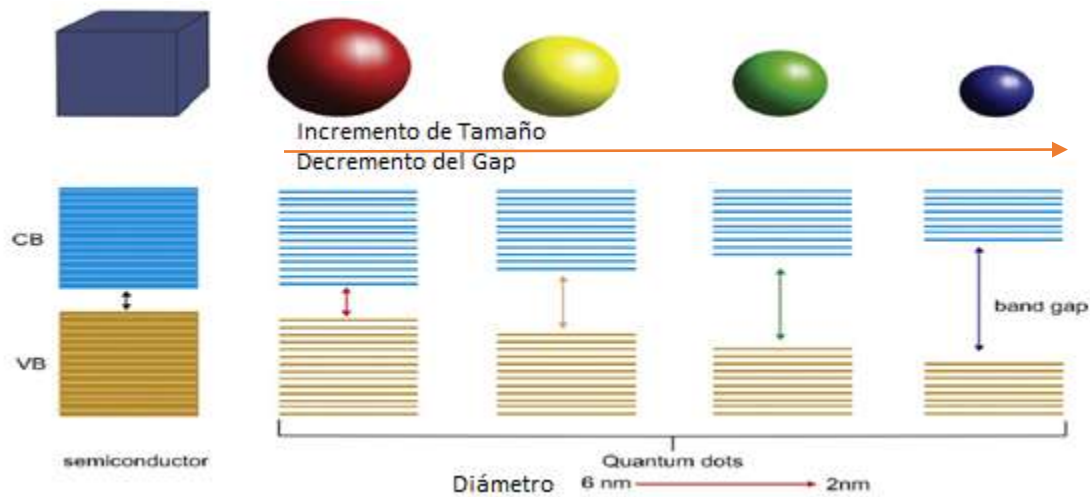
estimar que la energía de enlace y el radio del excitón son similares al argumento del átomo de hidrogeno de Bohr., la representación del excitón se puede ver en la figura 1.2[4-5]



**Figura 1.2 Enlace excitónico**

## **1.4 Puntos cuánticos de ZnO**

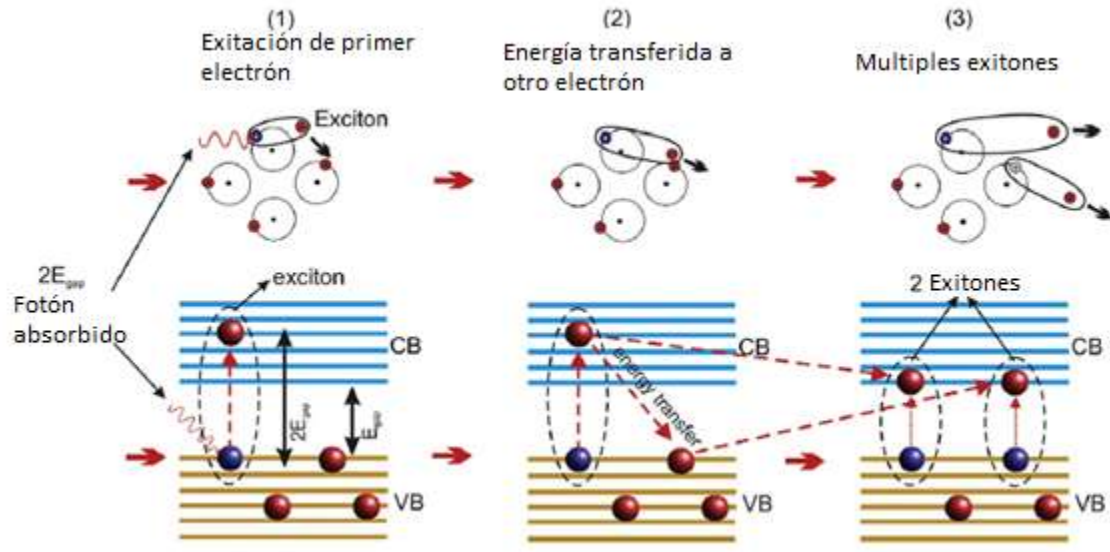
Cabe destacar que en general los QD's no tienen los espectros electrónicos del material en bulto, sin embargo, exhiben la misma celda unitaria y la misma longitud de enlace que el material en bulto. Además, las propiedades del ZnO en bulto pueden mejorarse aún más cuando se reducen los tamaños a puntos cuánticos, permitiendo así que se mejoren las propiedades fotoexcitónicas y la eficiencia cuántica [4]. Por otro lado, se ha observado que el ancho del Gap de los QD's de ZnO tiene varios decimos de un eV por arriba (traslape) del Gap en bulto, incluso en cristalitos que contienen miles de átomos, esto es ocasionado por la reducción del tamaño de la nano partícula por la discretización de sus niveles energéticos, como se ve en la figura 1.3 [5-6].



**Figura 1.3 Gap de Puntos cuánticos**

Comparado con los Gap de otros materiales, el ZnO tiene una muy alta energía de enlace del excitón ( $\sim 60$  meV), el cual resulta más eficiente en emisiones excitónicas a temperatura ambiente. Las técnicas de fabricación coloidales bien establecidas dan como resultado puntos cuánticos de ZnO de forma esférica con un diámetro inferior a 10 nm. Por lo tanto, se espera que varias propiedades de los puntos cuánticos coloidales de ZnO, como la energía del excitón y tiempo de vida radiativa sean fuertemente afectados por el efecto de confinamiento cuántico, efecto que se produce cuando uno de los lados de los puntos cuánticos se encuentra por debajo de radio excitónico de Bohr (2.34 nm) [7].

Una de las propiedades de los QD's, que más ha llamado la atención de los investigadores es el comportamiento multi excitónico, el cual se genera cuando un fotón con energía cinética en exceso (mayor al Gap) tiene la energía necesaria para poder generar dos pares de electrón-hueco, como en la figura 1.4[5,8].

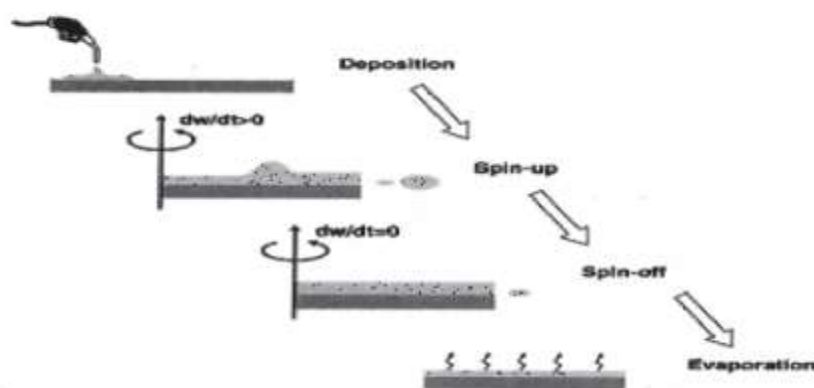


**Fig.1.4 Efecto multi excitónico**

## 1.5 Técnicas de depósito de QD's

Existen una gran variedad de depósitos que se pueden utilizar para la elaboración de películas delgadas de QD's, las cuales muchas de ellas garantizan el poder utilizar sus magníficas propiedades ópticas, por ejemplo, Sputtering [9-10], CVD [11], goteo y Sping Coating [12] siendo estos últimos, métodos económicos, pero el spíng coating permite tener un control adecuado sobre el espesor de las películas.

El proceso de Sping coating es una técnica de depósito ampliamente utilizada para la formación de películas delgadas uniformes, con materiales foto sensitivos con espesores del orden de nanómetros y micrómetros. Este proceso ha sido ampliamente usado para la manufactura de circuitos integrados, espejos ópticos, pantallas de televisión, discos magnéticos, películas de celdas solares, etc. El equipo de sping coating tiene una fuerza centrífuga que impulsa el líquido radial hacia los costados. La fuerza viscosa y la tensión superficial hacen que se retenga una fina película residual sobre el sustrato plano. La película se adelgaza por la combinación de flujo de fluido hacia afuera y la evaporación, como se muestra en la figura 1.5 [12]



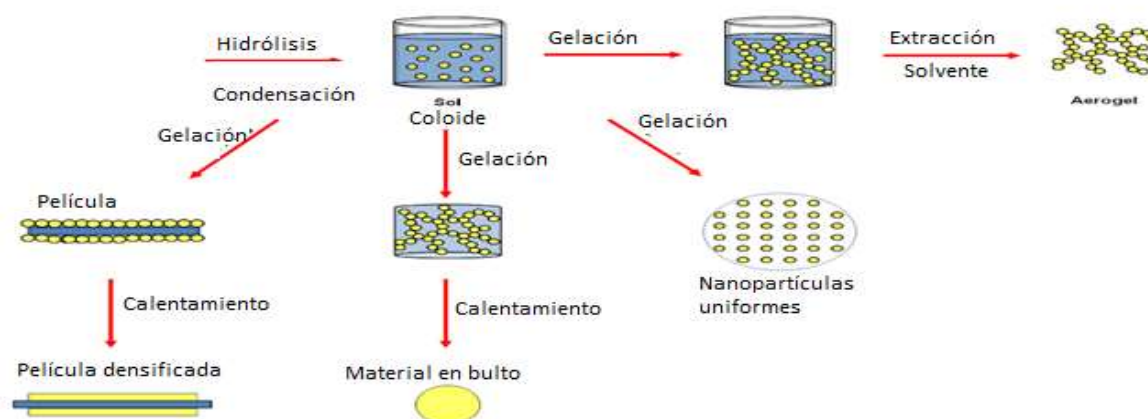
**Figura 1.5 Proceso de Sping coating**

### **1.5.1 Sol-Gel y Síntesis de precipitación coloidal**

El Método sol-gel es ampliamente conocido y aplicado por una gran variedad de investigadores, siendo hoy en día una ruta química segura y viable que permite tener mayor control sobre el crecimiento de las nanopartículas, esto debido a la mezcla de los precursores que se pueden emplear. Además, es un método que es económico, por el cual se puede tener buena estabilidad térmica, baja reactividad química, y permite tener un control sobre los pasos del proceso para así poder ajustar propiedades físicas y químicas de acuerdo a la investigación.

El método de sol-gel tiene muchas ventajas en la formación de películas delgadas, por dos razones. La primera es que las formas del depósito son relativamente sencillas y nos permite el tener un mejor control sobre los espesores, por ejemplo, es Sping coating. La segunda, como las cantidades de los materiales involucradas son muy pequeñas, esto hace que en esta ruta de obtención no se consideren tan importante los costos de los precursores metal-orgánicos. [13]

El proceso químico de sol-gel, es descrito por si mismo en la definición de un sol y un gel. Dónde el término de Sol es una dispersión de partículas coloidales en el líquido, el término coloide son partículas sólidas con diámetro de 1 a 100 nm y gel, es una inter-conección de una red rígida, con poros y cadenas poliméricas, por lo que pueden ser obtenidos polvos, fibras, películas delgadas y monolitos como se muestra en la figura 1.6 [14]



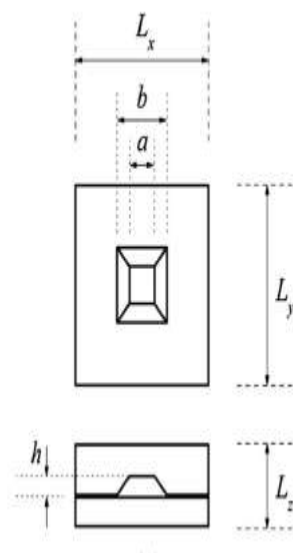
**Figura. 1.6 Proceso Sol - gel**

La técnica de síntesis por precipitación coloidal es la técnica más usada para la preparación de las nanopartículas. Primero el producto se formará en fase líquida después de haber terminado la reacción. El mecanismo de reacción de las nanopartículas es una combinación de tres pasos consecuentes como la nucleación, crecimiento y aglomeración. La nucleación es el proceso por el cual se generan los productos, y dependerá de la solubilidad de los productos para que esta ocurra de manera espontánea o lenta. El proceso de crecimiento es el proceso por el cual las partículas aumentan su tamaño por coaliciones entre si (proceso Ostwald Ripening), por la diferencia de energía que estas tienen. La aglomeración es el

resultado de la unión de moléculas estables, donde se forman rápidamente cadenas o agregados de nanopartículas. [15]

### 1.5.2 Matriz de ZnO con QD's de ZnO

Dentro de la ingeniería de materiales ha surgido una nueva propuesta que ayuda a optimizar el uso y aplicaciones de los Qd's, en una amplia variedad de áreas de investigación mediante la implementación de una matriz que hace más eficiente la colocación de un material, provocando así una mejor adherencia y promoviendo sus propiedades eléctricas, ópticas y piezoelectrónicas. La aplicación de las matrices se ha realizado con una gran variedad de materiales como polímeros, óxido de titanio, titanio de bario y ZnO.[16-17], como se puede observar en la figura 1.7, donde podemos observar el área del sustrato( $L_x$ ), la matriz (b) y el material dentro de la matriz (a) [18]



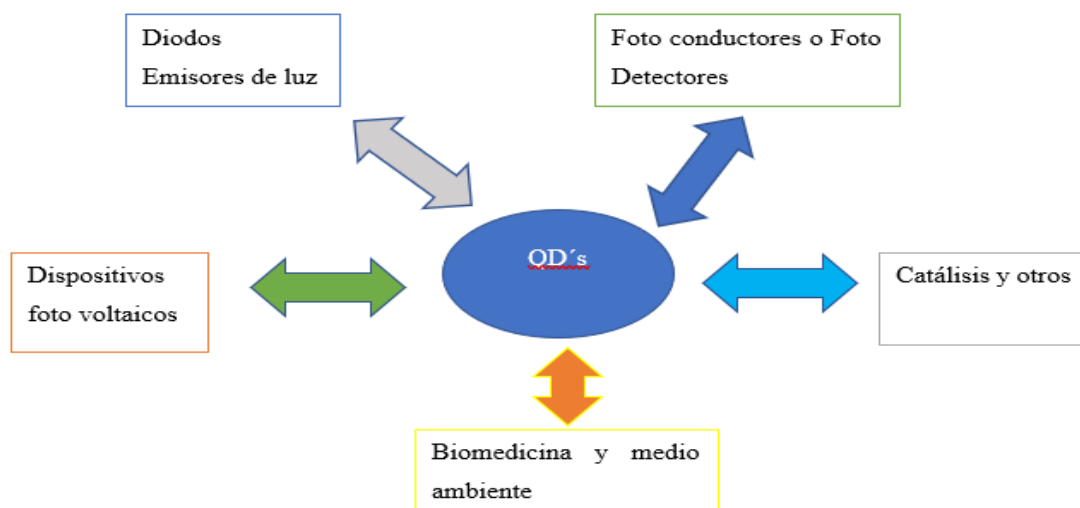
**Figura 1.7 Diagrama de una Matriz en una película**

### **1.5.3 Efecto del PH en el ZnO**

EL PH (potencial de hidrógeno) juega un papel fundamental en el ZnO, ya que puede afectar sus propiedades físicas, ópticas, eléctricas, o morfológicas [19-20], no sólo en el proceso de obtención del material sino también en su depósito con otro material, ya que si el material sustrato que se usará para colocar el ZnO como dispositivo tiene un PH ácido, podría afectar todas las propiedades, provocando una caída en la eficiencia del material o del dispositivo. El Pedot:PSS tiene un PH ácido de ~2 por lo que algunos autores han diluido el material en agua desionizada para poder tener un PH que no afecte a las nanoestructuras del ZnO.[21]

### **1.6 Aplicaciones de los Qd's**

Como consecuencia de sus propiedades variables, los QD's se han incorporado como elementos activos en una amplia variedad de dispositivos y aplicaciones. Muchas de estas aplicaciones ya están disponibles comercialmente y se incorporan a nuestra vida diaria, que van desde el caso de las pantallas basadas en QD hasta dispositivos fotovoltaicos. Pero las aplicaciones QD se basan principalmente en sus exquisitas propiedades ópticas y su papel en la emisión, conversión y detección de luz. Como tal, los QD abarcan una gran cantidad de áreas de aplicación, como se muestra en la Figura 1.8. [21]



**Figura. 1.8 Aplicaciones de los Qd's**

### 1.6.1. Celdas solares de Qd's

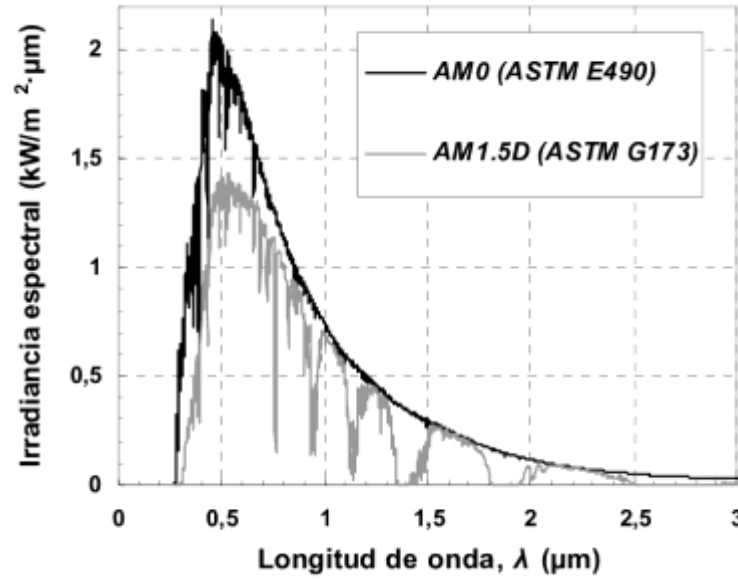
En los últimos años, los puntos cuánticos (QD) han atraído atención generalizada debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas. Su espectro de absorción se puede adaptar ya que estos cambian de acuerdo con su tamaño, [22-23] lo que los hace atractivos para aplicaciones fotovoltaicas. Numerosas estructuras para celdas solares basadas en QD se han propuesto para incluir celdas fotoelectroquímicas basadas en Nanoestructuras de banda ancha sensibilizadas con QD, [24] películas QD sumergidas en electrolito,[25] celdas de estado sólido basadas en mezclas de polímeros/QD[19] [26] así como capas QD intercaladas entre conductores de electrones y huecos,[27] celdas solares nanocompuestas se pueden producir fácilmente en diferentes formas y geometrías, que permiten el autoseguimiento de la luz [28] y la integración de la guía de ondas.[29] Todos estos dispositivos se caracterizan por una sola unión (p-n) separadora de carga y pertenecen al grupo de PV de segunda generación.[30] También se han propuesto dispositivos basados en QD híbridos para realizar PV de tercera generación y lograr eficiencias de conversión más allá del límite de Shockley-Queisser.[31]

### **1.6.2 Celdas solares Híbridas**

Dentro de la ingeniería de las celdas solares se tienen a la celdas híbridas, las cuales son una mezcla de nanoestructuras de ambos materiales tanto orgánicos e inorgánicos. Por lo tanto, se pueden combinar las propiedades intrínsecas de las nanopartículas semiconductoras inorgánicas con propiedades de materiales orgánicos por ejemplo, poliméricos [32]. Además, las nanopartículas semiconductoras inorgánicas tienen altos coeficientes de absorción, así como altos valores de banda prohibida óptica. Por lo que el concepto híbrido de materiales orgánico/inorgánico aplicado en celdas solares fotovoltaicas se está volviendo cada vez más interesante y atractivo en los últimos años para los investigadores. En la literatura, las celdas solares híbridas se fabrican usando diferentes conceptos como estado sólido sensibilizado por colorante en celdas solares [33-34] y celdas solares híbridas que utilizan el concepto de heterounión a granel con diferentes nanopartículas como  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ , y  $\text{CuInS}_2$  [35]

### **1.6.3. Fotodetectores UV con Qd's de $\text{ZnO}$**

Debido por sus importantes propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas, el  $\text{ZnO}$  se ha convertido en un semiconductor ampliamente usado en diversos dispositivos, así como fotodetectores en el rango del UV, ya que por poseer un GAP de 3.3 eV variable le permite absorber perfectamente en este rango de la irradiancia solar, tal y como se muestra en la figura 1.9 [36], la aplicación de fotodetectores ha traído la atención de los investigadores ya que se han presentado zonas en la superficie terrestre con una mayor irradiación UV, lo que es sumamente dañino para los seres vivos.



**Figura 1.9 Espectro de irradiación solar**

La estructura de un detector solar es muy parecida al de una celda solar, la única diferencia es el rango de absorción en el que se va a trabajar, aunque hay algunos autores que sólo manejan al fotodetector con una unión P-n sobre un vidrio conductor y su contacto posterior, en este caso el ZnO ha sido ampliamente utilizado por varios investigadores [37], pero no así con los puntos cuánticos de ZnO y tampoco con una matriz de ZnO con QD's de ZnO.

## 1.7 Sistemas de caracterización

A continuación, hablaremos de los diferentes equipos de que se utilizaron en este trabajo para la caracterización de las películas de Qd's de ZnO, así como de la matriz de ZnO con Qd's de ZnO.

### 1.7.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos-X (DRX), es una técnica de caracterización superficial estándar para materiales cristalinos. Los patrones de DRX contienen información sobre la composición y las fases cristalográficas del material, tamaño de cristal, tensiones de red, fronteras de grano característico. Cuando los rayos-X interaccionan con el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión (átomos) son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado es un patrón de difracción. [38]

La caracterización por XRD obedece a la ley de Bragg, como se muestra en la figura 13, esta ley establece que la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda de la radiación de rayos-X incidente y las distancias interplanares de los planos cristalinos, representada en la figura 1.10 [39]

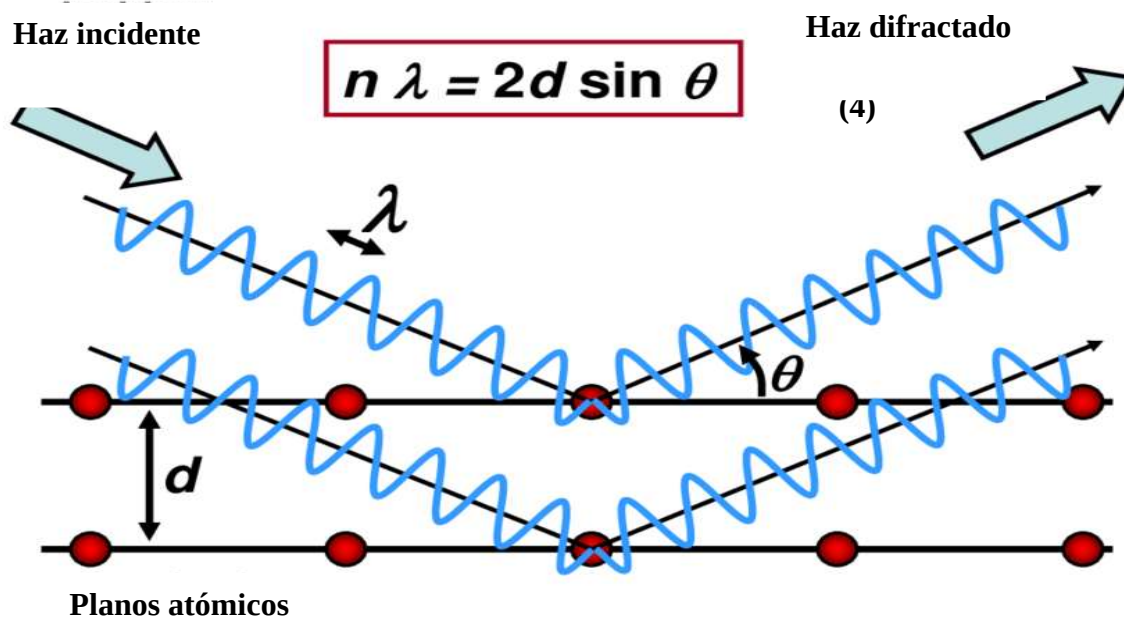


Figura 1.10. Representación de la ley de Bragg

A partir de los patrones de difracción de rayos-X como se mencionó antes se puede calcular el tamaño de cristal de la nanopartícula, usando la ecuación de Scherrer

Donde  $D$  es el promedio de  $GS$  del material,  $k$  es una constante,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $\sim 0,1548$ ),  $\beta$  es el máximo completo a la mitad (FWHM) del plano cristalino y  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg.

### 1.7.2 Espectroscopia Uv-Vis

En espectroscopia UV-Vis es usada la porción del espectro electromagnético desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. Las moléculas o iones de un material pueden absorber o emitir radiación electromagnética debido al cambio de su estado energético. La interacción de la radiación con el material se efectúa en un rango amplio del espectro electromagnético y solo difiere en los efectos que pueda producir el material, como es el caso de la transmitancia. La transmitancia óptica se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda específica, que pasa a través de un material, y está relacionada con la energía de banda prohibida, utilizando la ecuación de Tauc [40]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^x \quad (3)$$

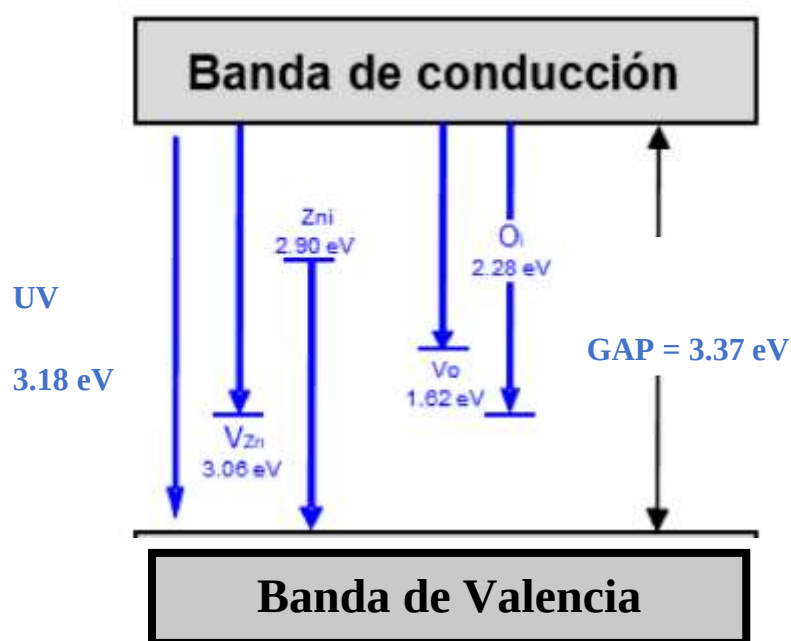
Donde  $A$  es una constante, el coeficiente de absorbancia es  $\alpha$ ,  $\nu$  es la energía de los fotones incidentes y  $x$  tiene el valor de 0.5 para un semiconductor de banda directa. Es posible el poder observar una doble absorción variable reconocida como Urbach tail la cual se presenta en semiconductores amorfos, desordenados y cristalino. [41]

### 1.7.3 Fotoluminiscencia (PL)

El uso de la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia experimental (PL) nos permite investigar los defectos cristalinos que comúnmente están presentes en materiales o matrices

cristalinas, tanto orgánicas como inorgánicas, y estos defectos cristalinos pueden estar relacionados con las bandas de emisión que se presentan en la región Visible (Vis ) del espectro electromagnético. En ocasiones para poder observar mejor el comportamiento de las fotoluminiscencia, se aplica la deconvolución Gaussiana, y poder llegar a observar con mayor precisión las posiciones de los defectos intrínsecos incorporados en el material.

Un diagrama esquemático que muestra los niveles de energía de defectos del ZnO, como son antisitos de oxígeno (OZn), oxígeno intersticial (Oi), zinc intersticial (Zni), y vacancias de zinc (VZn), lo podemos observar en la siguiente figura 1.11



**Figura 1.11. Diagrama esquemático que muestra los defectos en los niveles de energía de las películas de ZnO**

#### 1.7.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy), permite conocer las propiedades topográficas de un cierto material, a partir de las diferentes señales generadas por su interacción con el haz de electrones [42]. Además, esta técnica no solamente ofrece información topográfica de la muestra, sino que también permite acoplar accesorios que nos permite caracterizar la composición química del material que se encuentra cercana a la superficie. Esta técnica será utilizada para poder observar el crecimiento que sufren los puntos cuánticos al momento de variar las temperaturas.

## Referencias

- [1]. P. Taylor, Energy technology perspectives 2008: scenarios and strategies to 2050, in: IEEJ Workshop, International Energy Agency, Tokyo, 2008 pp 7-35.
- [2]. N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S.C. Andrews, J. Lim, et al., 25th anniversary article: Semiconductor nanowires - Synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2137–2183. doi:10.1002/adma.201305929.
- [3]. K. Thorkelsson, P. Bai, T. Xu, Self-assembly and applications of anisotropic nanomaterials: A review, *Nano Today*. 10 (2015) 48–66. doi:10.1016/j.nantod.2014.12.005
- [4]. Vladimir Fonoberov, Alexander A. Balandin ZnO Quantum Dots: Physical Properties and Optoelectronic Applications *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* · April 2006 DOI: 10.1166/jno.2006.002
- [5]. D. Sumanth Kumar, B. Jai Kumar and H.M. Mahesh Department of Electronic Science, Thin Films and Solar Cells Laboratory, Bangalore University, Bengaluru, India Quantum Nanostructures (QDs): An Overview Chapter 3.
- [6]. K. Fukaya, A. Tabata, T. Mizutani, Influence of target direct current bias voltage on the film structure of hydrogenated microcrystalline silicon prepared by direct current–radio frequency coupled magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 478, (1–2), (2005), pp 132–136.
- [7]. S. Y. Lien, D. S. Wu, Simulation and fabrication of heterojunction silicon solar cells from numerical computer and hot-wire CVD, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 17(2009) pp 489–501.
- [8]. Semiconductor Quantum Dots and Quantum Dot Arrays and Applications of Multiple Exciton Generation to Third-Generation Photovoltaic Solar Cells *Chem. Rev.* 2010, 110, 6873–6890 doi.org/10.1021/cr900289f

- [9]. Mônica A. Cotta\* Quantum Dots and Their Applications: What Lies Ahead? ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 6, 4920–4924 Publication Date: June 26, 2020  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01386>
- [10]. Sang-Woo Kim, Shizuo Fujita, and Shigeo “Fujita Self-organized ZnO quantum dots on SiO<sub>2</sub> / Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition” applied physics letters volume 81, number 26-23 december 2002
- [11] Nick S. Norberg,<sup>†</sup> Kevin R. Kittilstved,<sup>†</sup> James E. Amonette,<sup>‡</sup> Ravi K. Kukkadapu,<sup>‡</sup> Dana A. Schwartz,<sup>†</sup> and Daniel R. Gamelin “Synthesis of Colloidal Mn<sup>2+</sup>:ZnO Quantum Dots and High-TC Ferromagnetic Nanocrystalline Thin Films” . Chem. Soc. 126 (2004) 30, pp 9387-9398; Dep. Chem., Univ. Wash., Seattle, WA 98195, USA
- [12] Niranjana Sahu, B Parija and S. Panigrahi “Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review” Indian J. Phys. 83 (4) 493-502 (2009)  
DOI 10.1007/s12648-009-0009-z
- [13] LARRY L. HENCH\* and JON K. WEST The Sol-Gel Process Chem. Rev. 1990, 90, 1, 33–72 Publication Date: January 1, 1990 [doi.org/10.1021/cr00099a003](https://doi.org/10.1021/cr00099a003)
- [14] J. A. Alvarado, A. Maldonado, H. Juárez, M. Pacio, and R. Pérez, Characterization of nanostructured ZnO thin films deposited through vacuum evaporation, Beilstein J. Nanotechnol. 6. (2015), 971–975. doi: 10.3762/bjnano.6.100
- [15] R.P. Cuapio, J.A. Alvarado, M. Pacio, A. A. Plaza, J.S. Salazar. L.H. Liang, H.J. Sue, Enhanced green photoluminescence and dispersion of ZnO quantum dots shelled by a silica shell. J. Nanopart. Res., 22 (2020) 254-260, [doi.org/10.1007/s11051-020-04985-6](https://doi.org/10.1007/s11051-020-04985-6)

- [16] Kontos GA, Soulintzis AL, Karahaliou PK, Psarras GC, Georga SN, Krontiras CA, et al. Electrical relaxation dynamics in TiO<sub>2</sub>–polymer matrix composites. *Express Polym Lett* 2007;1(12):781–9. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2007.108
  
- [17] Patsidis A, Psarras GC. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix–ceramic BaTiO<sub>3</sub> composites. *Express Polym Lett* 2008;2(10):718–26. • DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.85
  
- [18] Sung YK, El-Tantawy F. Novel smart polymeric composites for thermistors and electromagnetic wave shielding effectiveness from TiC loaded styrenebutadiene rubber. *Macromol Res* 2002;10(6):345–58. DOI: 10.1007/BF03218329
  
- [19] Morphology controlled synthesis of ZnO nanostructures by varying pH K. Sambath • M. Saroja • M. Venkatachalam • K. Rajendran • N. Muthukumarasamy *Journal of Materials Science. Materials in Electronics; New York* Tomo 23, N.º 2, (Feb 2012): 431-436. DOI:10.1007/s10854-011-0507-6
  
- [20] Alias, S. S., Ismail, A. B., & Mohamad, A. A. (2010). Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*, 499(2), 231–237. doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174
  
- [21] Bhupendra K. Sharma a , Neeraj Khare a,\* , Shahzada Ahmad ZnO/PEDOT:PSS based inorganic/organic heterojunction *Solid State Communications* 149 (2009) 771–774 doi:10.1016/j.ssc.2009.02.035

- [22] Kazim, S.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M.; Ahmad, S. Perovskite as Light Harvester: A Game Changer in Photovoltaics. *Angew. Chem.* 2014, 53, pp 2812–2824.
- [23] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, pp 6050–6051.
- [24] Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. Sequential Deposition as a Route to High-Performance Perovskite-Sensitized Solar Cells. *Nature* 2013, 499, pp 316–319.
- [25] Zhou, H. P.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T. B.; Duan, H. S.; Hong, Z. R.; You, J. B.; Liu, Y. S.; Yang, Y. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science* 2014, 345, pp 542–546.
- [26] Asaf Salant, Menny Shalom, Idan Hod, Quantum Dot Sensitized Solar Cells with Improved Efficiency Prepared Using Electrophoretic Deposition October 2010 *ACS Nano* 4(10):5962-8 DOI: 10.1021/nn1018208
- [27] Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabbousi, B. O.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G. The Band Edge Luminescence of Surface Modified CdSe Nanocrystallites: Probing the Luminescing State. *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 9869–9882. doi.org/10.1063/1.473875
- [28] Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. Shape Control of CdSe Nanocrystals. *Nature* 2000, 404, pp 59–61 DOI: 10.1038/35003535
- [29] Johnston, K. W.; Pattantyus-Abraham, A. G.; Clifford, J. P.; Myrskog, S. H.; Hoogland, S.; Shukla, H.; Klem, J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. Efficient Schottky-Quantum-Dot Photovoltaics: The Roles of Depletion, Drift, and Diffusion. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 122111. doi.org/10.1063/1.2896295

- [30] Gao, J. B.; Luther, J. M.; Semonin, O. E.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J.; Beard, M. C. Quantum Dot Size Dependent J–V Characteristics in Heterojunction ZnO/PbS Quantum Dot Solar Cells. *Nano Lett.* 2011, 11, 1002–1008. doi.org/10.1021/nl103814g
- [31] Wang, X. H.; Koeilal, G. I.; Tang, J.; Liu, H.; Kramer, I. J.; Debnath, R.; Brzozowski, L.; Barkhouse, D. A. R.; Levina, L.; Hoogland, S.; et al. Tandem Colloidal Quantum Dot Solar Cells Employing a Graded Recombination Layer. *Nat. Photonics* 2011, 5, 480–484. DOI 10.1038/nphoton.2011.123
- [32] S. N. F. Mohd-Nasir, M. Y. Sulaiman, N. Ahmad-Ludin, M. A. Ibrahim, K. Sopian, and M. A. Mat-Teridi, Review of Polymer, Dye-Sensitized, and Hybrid Solar Cells *Int. J. Photoenergy* 5 (2003) 199 Volume 2014 | Article ID 370160 | <https://doi.org/10.1155/2014/370160>
- [33] G. Smestad, S. Spiekermann, J. Kowalik, C.D. Grant, A.M. Schwartzberg, J. Zhang, L.M. Tolbert, E. Moons, Optical and electrochemical characterization of poly(3-undecyl-2,2'-bithiophene) in thin film solid state TiO<sub>2</sub> photovoltaic solar cells *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 76 (2003) 85. DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00444-7
- [34] D. Gebeyehu, C. Brabec, N.S. Sariciftci, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, F. Kienberger, H. Schindler, Hybrid solar cells based on dye-sensitized nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes and conjugated polymers as hole transport materials *Synth. Met.* 125 (2002) 279 doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00395-2
- [35] Günes, S., & Sariciftci, N. S. (2008). Hybrid solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 581–588. doi:10.1016/j.ica.2007.06.042S.
- [36] N. F. Mohd-Nasir, M. Y. Sulaiman, N. Ahmad-Ludin, M. A. Ibrahim, K. Sopian, and M. A. Mat-Teridi, Review of Polymer, Dye-Sensitized, and Hybrid

- [37] G. Smestad, S. Spiekermann, J. Kowalik, C.D. Grant, A.M. Schwartzberg, J. Zhang, L.M. Tolbert, E. Moons, Optical and electrochemical characterization of poly(3-undecyl-2,2'-bithiophene) in thin film solid state TiO<sub>2</sub> photovoltaic solar cells *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 76 (2003) 85. DOI: 10.1016/S0379-6779(02)00444-7
- [38] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, J. A comprehensive review of ZnO materials and devices *App Phys.*, 98 (2005) 041301. doi.org/10.1063/1.1992666
- [39] Salisu Nasir, Mohd Zobir Hussein, Zulkarnain Zainal, Nor Azah Yusof, Syazwan Afif Mohd Zobir, and Ibrahim Mustapha Alibe Potential Valorization of By-product Materials from Oil Palm: A review of Alternative and Sustainable Carbon Sources for Carbon-based Nanomaterials Synthesis November 2018 *Bioresources* 14(1) DOI:10.15376/biores.14.1.Nasir
- [40] M. Chávez Portillo, O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, M.E. Araiza García, M. Hernández Hernández, S. Solís Saucedo, F.J. Meléndez Bustamante, R.E. Ramírez Gutiérrez, Structural and optical properties of ZnO nanocrystals growth by the chemical bath deposition, *Optik* 157 (2018) 125-133, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.062>
- [41] A. Sosa Sánchez, O. Portillo Moreno, G. Hernández Téllez, G.E. Moreno Morales, G. Juárez Díaz, M. Chávez Portillo, A. Ramírez, R. Gutiérrez Pérez, Optical and morphological changes in the solid state of chiral imines bearing halogen substituents (-F, -Cl, and -Br), *Mater. Lett.*, 189 (2017) 313-316, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.053>

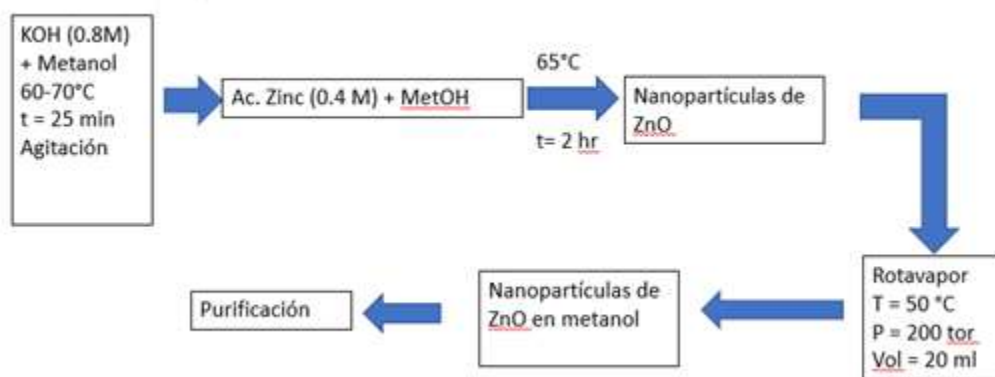
- M.Z. Knoll. Aufladepotential und Sekundaremission elektronenbestrahlter Körper. Tech. Physik. 16 (1935) 467-475
- [42] Morphology controlled synthesis of ZnO nanostructures by varying pH K. Sambath • M. Saroja • M. Venkatachalam • K. Rajendran • N. Muthukumarasamy Journal of Materials Science. Materials in Electronics; New York Tomo 23, N.º 2, (Feb 2012): 431-436. DOI:10.1007/s10854-011-0507-6

# Capítulo 2

## Procedimiento Experimental

## 2.1 Obtención de ZnO QD's

La preparación mediante la técnica química aplicada para la síntesis coloidal de ZnO QDs es la siguiente, los QDs de ZnO se prepararon mezclando 0,04 M de acetato de zinc dihidratado con 0,08 M de KOH en 200 ml de metanol. En primer lugar, en un matraz, se disolvió el hidróxido de potasio (KOH) en 150 ml de metanol para tener un medio alcalino en la reacción, y la solución de hidróxido de potasio (KOH) se mezcló en una parrilla caliente con agitación a  $\sim 60$  °C durante 30 min. Posteriormente, se hidrolizó el acetato de Zn con una concentración de 0,04 M (2 g) en 50 ml de metanol se añadió a la solución de KOH manteniendo la temperatura de 60 °C con agitación constante durante 90 min. A continuación, la solución de QD obtenida se sometió a evaporación rotatoria, bajando la temperatura a 50 °C. A la solución final obtenida solución (20 ml) se añadieron hexano y alcohol isopropílico con una relación de volumen de 5:1 y se mezclaron para precipitar los QD. La solución de QD's solución se mantuvo a 0 °C durante 24 h para evitar la aglomeración y la CGT, como se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1. Proceso de obtención de Síntesis coloidal para QD's ZnO**

Después del proceso de purificación los Qd's de ZnO, se colocan bajo iluminación UV para observar el efecto de luminiscencia, el cual nos demuestra la existencia de comportamiento cuántico obteniendo, tal y como lo mencionan algunos autores [2-7], obteniendo estos

resultados favorables como se muestra en la figura 2. El tamaño de partícula obtenido en la solución de QD's de ZnO es de 4 nm en promedio.



**Figura 2.2. Efecto de luminiscencia con lámpara de UV sobre QD's de ZnO en polvos y solución.**

### **2.1.2 Películas de Qd's de ZnO**

Posteriormente los QD's de ZnO se depositaron por medio de goteo sobre vidrio, llevándose a temperatura ambiente por 15 minutos, repitiendo el proceso del depósito 3 veces consecutivas, se obtuvieron varias muestras variando la temperatura de recocido a 60, 100, 140, 180 y 220 °C por 30 minutos, para obtener un espesor de 800 nm. Las películas obtenidas fueron iluminadas con una lámpara UV para observar el efecto de LA EMISION DE LUZ, que de acuerdo a la longitud de emisión, podría en primera instancia indicar efecto cuántico. En la figura 2.3 se muestra la emisión de luz de la película de ZnO con QD's, la cual emite en un color cercano al verde.



**Figura 2.3. Película de Qd's de ZnO con lámpara UV**

## 2.2 Generación de la matriz de ZnO con Qd's de ZnO

La MATRIZ DE ZnO se obtuvo de la siguiente manera; primero se genera el ZnO mediante la ruta de Sol-gel , en el cual se agregan 14 ml de Metanol, más 1 ml de MEA (mono etanol amina), se agitan por 10 minutos y ase agrega 1.5 grs de Acetato de Zinc, dejando mezclar por 30 minutos, como se muestra en la figura 2.4 (a), posteriormente se toman 5 ml de ZnO y se mezclan con 5 ml (relación 1:1) de Qd's de ZnO (procedimiento de obtención explicado en el punto 2.1) y se agitan por 30 minutos a temperatura ambiente, para obtener una solución uniforme, como se muestra en la figura 2.4(b).

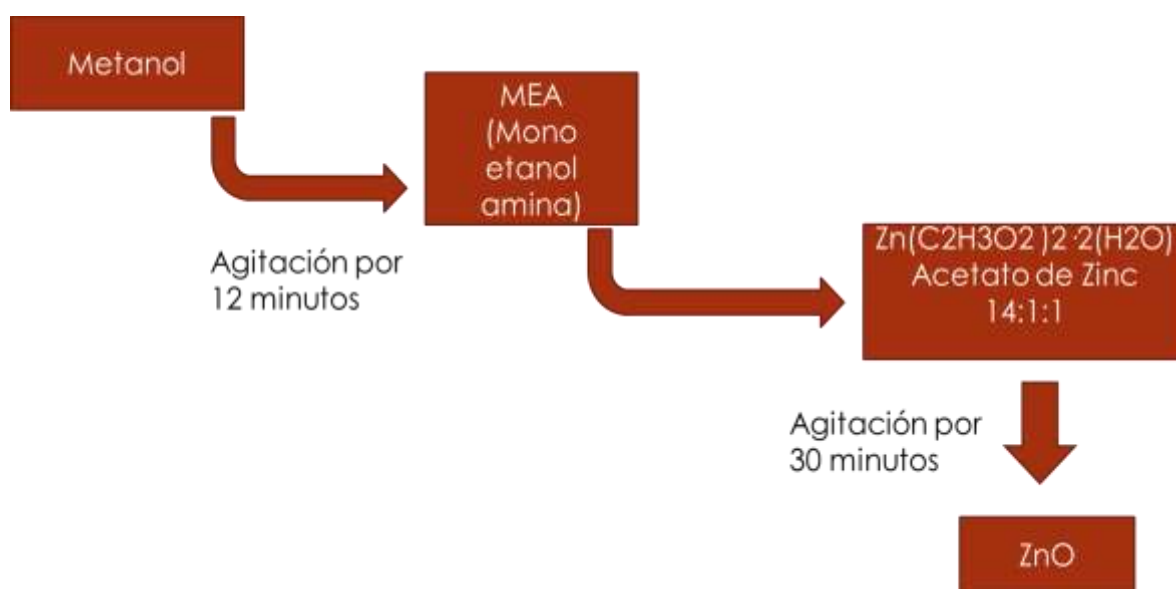


Figura 2.4(a) Proceso de Sol – Gel



Figura 2.4(b) Proceso de generación la Matriz

La matriz de película/QD's de ZnO se realizó en diferentes concentraciones de 1.5:5 y en 5:5 (relación en volumen), con el fin de observar los cambios en sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. Una vez obtenida la matriz se depositaron sobre vidrio, por el método de goteo en 3 repeticiones para obtener un espesor de 800 nm medido por perfilómetro. Se realizaron varias películas dándoles tratamientos térmicos a diferentes temperaturas recocido a 60, 100, 140, 180 y 220 °C por 30 minutos, para poder observar el efecto de la temperatura sobre la matriz y el efecto cuántico.

## 2.3 Fabricación del dispositivo fotovoltaico con QD's

Para la fabricación de la celda solar con base a los puntos cuánticos de ZnO, se propuso la estructura que se muestra en la figura 2.5. A través la literatura y del programa SCAPS [8-10] se ha logrado proponer la siguiente estructura de celda solar, utilizando como capa activa la película de Qd's de ZnO.

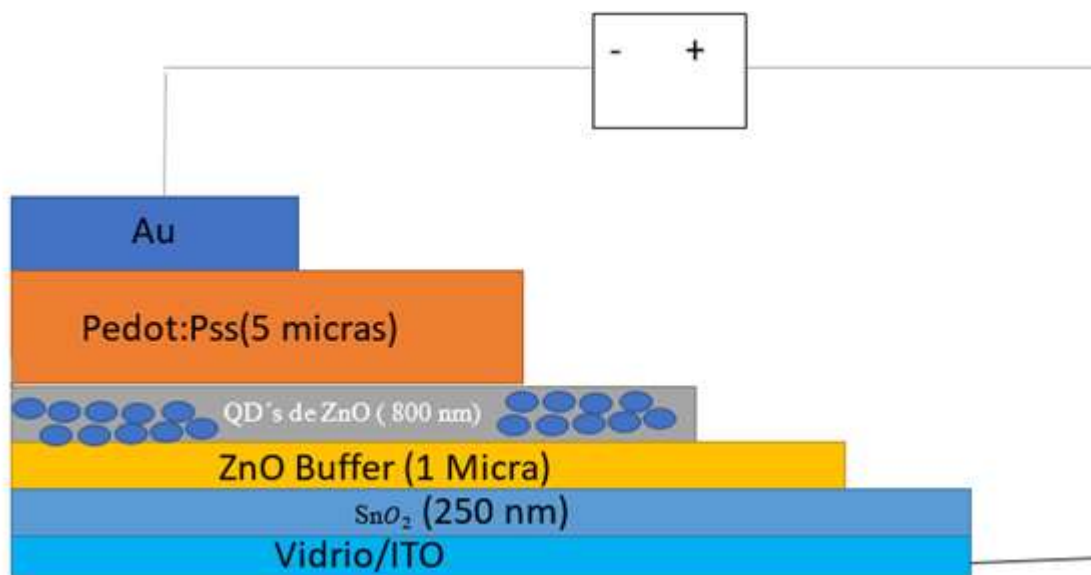
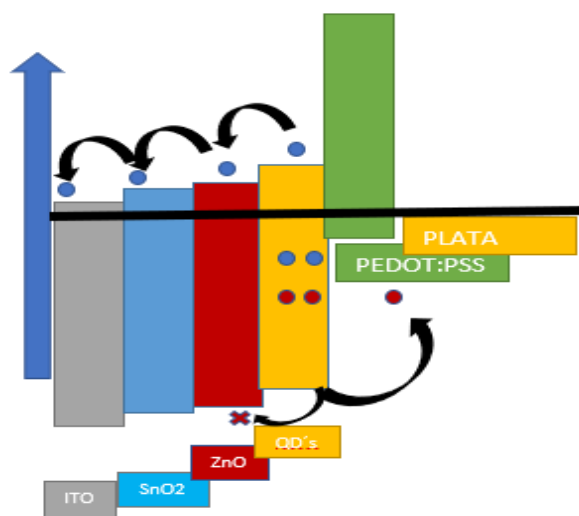


Figura 2.5 Estructura de la celda solar con Qd's de ZnO

El arreglo que corresponde a esta figura es ITO/SnO<sub>2</sub>/ZnO:B/ ZnO QD's/ Pedot:Pss. Se parte de un sustrato de vidrio el cual ya contiene una película de ITO que sirve como contacto frontal debido a su alta conductividad, además de ser transparente a las longitudes de onda que serán absorbidas en el dispositivo. Posteriormente se deposita una película de SnO<sub>2</sub> que se ha visto que mejora el transporte de carga. [11-13]. La película de ZnO es usada como película transportadora de electrones principalmente. La película correspondiente a los puntos cuánticos de ZnO QD's serán los encargados de absorber la mayor cantidad de fotones, es decir funcionara como película absorbedora ya que presentan el efecto multi-exitónico [14-16]. El PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)) es un polímero encargado del transportador de huecos hacia el contacto posterior, al ser un polímero altamente conductivo [17]. Finalmente se deposita una película de Ag que servirá como contacto posterior. En la figura 2.6 se presenta el diagrama de bandas en bloque de la CS en equilibrio térmico. Si consideramos que la película absorbedora corresponde a la que contiene los QD's, en ella se generan los pares electrón hueco que son separados por el campo eléctrico que ahí se genera. Posteriormente y debido tanto a la dirección del campo eléctrico  $\epsilon$  y las barreras de energía que se presentan, los electrones serán transportados por la película de ZnO hacia el contacto frontal y los huecos a través del PEDOT:PSS hacia el contacto posterior, produciendo así una corriente eléctrica. A continuación, se describen los procesos de depósito de cada película que forma la CS propuesta.



**Figura 2.6. Diagrama de energía de la celda solar propuesta**

### 2.3.1 Deposito de la película de $\text{SnO}_2$ sobre Virio/ITO

En la película base de la estructura de esta celda solar será implementado el ITO (óxido de Indio dopado con Estaño) el cual fue obtenido comercialmente. La película de ITO puede ser usada como contacto por ser un semiconductor transparente y tener un amplio GAP. [18]

El  $\text{SnO}_2$  es una película transparente tipo “n”, siendo su función la de una ventana para que los fotones sean absorbidos por su alto nivel de energía (GAP) de 3.8 eV. Para mejorar la eficiencia en el dispositivo y reducir las resistencias, el espesor de la película ventana debe de ser lo más delgado posible [19]. Se ha desarrollado  $\text{SnO}_2$  con el siguiente método, se mezclan  $\text{SnCl}_2$  con Metanol en agitación constante por 30 minutos, se dejan reposar por 24 hrs [20].

Una vez obtenida la solución se deposita el  $\text{SnO}_2$  sobre ITO, por medio de Sping coating a 1300 RPM x 8 segundos, calentando a 80 °C, depositando en 3 ocasiones, realizando un recocido a 450 °C por 30 minutos, para poder obtener un espesor de 250 nm medido por perfilometría.

### 2.3.2 Deposito de $\text{ZnO}$ sobre ITO/ $\text{SnO}_2$

Una vez que ya contamos con el  $\text{SnO}_2$  depositado sobre ITO, el siguiente paso es el depósito del  $\text{ZnO}$ , la cual trabajará como película transportadora. Utilizando el método de sol-gel, se mezcla Metanol con unas gotas de MEA (monoetanol amina) por 15 minutos, se agrega el acetato de Zinc y se mantiene en agitación por 30 minutos a temperatura ambiente, hasta tener una solución transparente [21] Una vez obtenida la solución se realizaron depósitos por goteo sobre la unión ITO/  $\text{SnO}_2$ , y secando la muestra a temperatura ambiente, este procedimiento de depósito se realizó 3 veces, para posteriormente realizar un recocido 400 °C por 30 minutos, para obtener un espesor de 800 nm medido por perfilometría. Ya que en la literatura podemos ver que con ese espesor, el  $\text{ZnO}$  presenta buenas propiedades para celdas solares como la resistividad y movilidad electrónica medidas por efecto Hall, [22] además de

con el programa SCAPS, podemos llegar a alcanzar una buena eficiencia de conversión, bajo estas condiciones.

### **2.3.3. Depósito de la película de ZnO sobre ITO/SnO<sub>2</sub>/ZnO**

El depósito de la película de ZnO fue mediante la técnica de goteo, repitiendo en 3 ocasiones para poder alcanzar el espesor de ~800 nm, medido por perfilómetro, se trató de mantener los espesores altos para poder reducir las fronteras de grano, así como poder tener una mejor cantidad de contracción de portadores en la celda solar.

### **2.3.4 Depósito de PEDOT:PSS sobre la estructura ITO/SnO<sub>2</sub>/ZnO/Qd's ZnO**

El PEDOT:PSS es un polímero conductor ampliamente usado dentro de las celdas solares, por sus propiedades electrónicas es aplicado como película HTL (transportadora de huecos). El espesor de la película de PEDOT:PSS debe ser aproximadamente de 5 Micras, como hacen mención algunos autores, el aumento de los espesores reduce las fronteras de grano lo que permite tener un mejor transporte de huecos dentro de una celda solar [23-24]. Se depositaron 20ML y por sping coating a 300 rpm x 15 segundos, esta película se midió por perfilometría obteniendo un espesor de ~5 micrómetros, y finalmente recocida a 80°C por 30 minutos, dicha película se puede observar en la figura 6.



**Figura 2.7. Película de PEDOT:PSS de 5 Micrómetros**

### 2.3.5 Depósito de los contactos de plata (Ag) sobre la estructura ITO/ $\text{SnO}_2$ /ZnO/Qd's ZnO

Para los contactos posteriores, se depositaron películas de Ag de aproximadamente 22nm nm por evaporación térmica. Para ello se el peso correspondiente al Ag fue de 1.4g. La figura 2. muestra el depósito de los contactos mediante un equipo de evaporación térmica. La elección de la Ag como contacto posterior permite obtener un contacto óhmico entre la Ag y la el PEDOTT, esta debido al as funciones de trabajo de ambos materiales



**Figura 2.8. Depósito de los contactos de Plata por evaporación térmica**

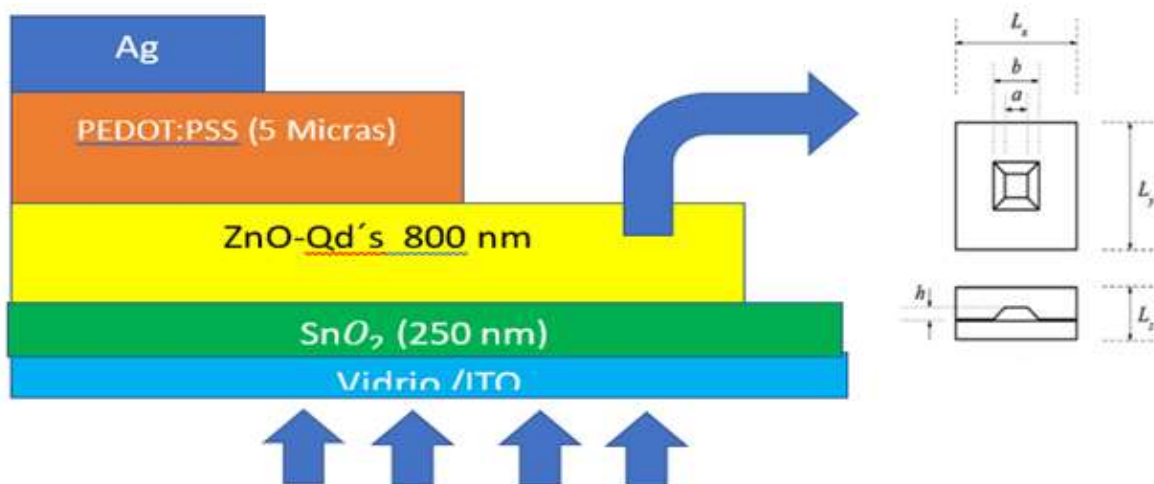
Colocados los contactos de plata, tenemos la estructura realizada de la celda solar de la siguiente manera **ITO/  $\text{SnO}_2$ /ZnO/Qd's ZnO/Ag**, como se muestra en la figura 2.9.



**Figura 2.9. Celda solar con la estructura ITO/  $\text{SnO}_2$ /ZnO/Qd's ZnO/Ag**

### **2.3.6 Estructura de la celda solar con una matriz de ZnO y con puntos cuánticos de ZnO propuesta como capa activa**

Buscando reducir las fronteras de grano así como reducir las resistencias entre capa y capa, se aplicó la matriz de ZnO con Qd's, quedando la estructura como se muestra en la figura 2.10. el procedimiento seguido es el siguiente, se depositó el SnO<sub>2</sub> sobre ITO bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente, para después depositar la matriz de ZnO con QD's de ZnO por goteo repitiendo en 3 ocasiones, cabe mencionar que se realizaron varias muestras para recocerlas a diferentes temperaturas (60,100,140,180 y 220°C), para posteriormente depositar al PEDOT:PSS bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente, y por último el contacto plata (Ag)



**Figura 2.10 Estructura de la celda solar aplicando una matriz de ZnO con Qd's de ZnO**

### 2.3.7 Sistemas de caracterización empleados

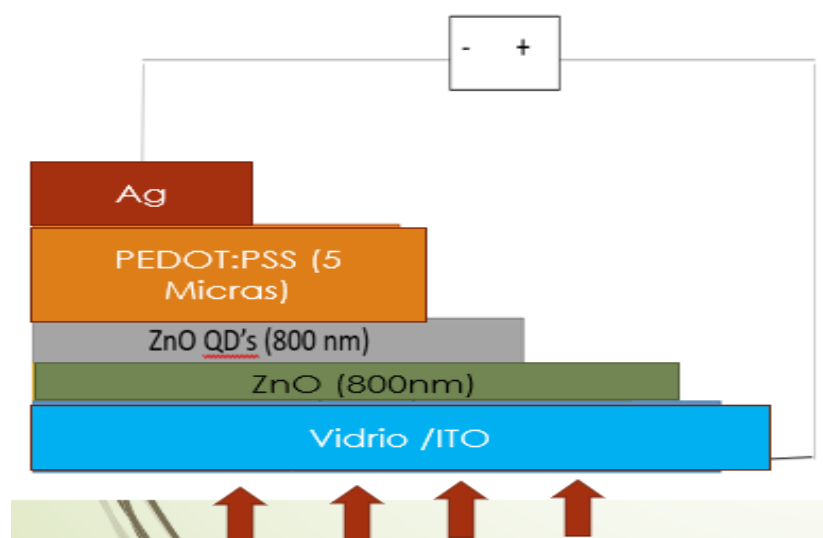
Para la caracterización estructural de los QD's, las películas de QD's y la matriz de ZnO/QD's se empleó un difractómetro de rayos x marca Bruker model D8 Discover, con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418$  nm), en un intervalo de  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , operando a 40 mA and 40 k. Para la caracterización espectral óptica se utilizó el equipo UV-Vis usando Thermo Scientific spectrophotometer (evolution 600 models) en modalidad de absorbancia y transmitancia. Para poder encontrar los defectos del material y su luminiscencia usando un equipo de fotoluminiscencia con las siguientes características 325 nm 60 mW He-Cd laser, Sciencetech model 6040 half-meter monochromator, science tech LIA100 lock-in amplifier, and silicon PIN photodetector. Usando el equipo SEM Phenom ProX se pudo conocer la morfología de los materiales. Y empleando el equipo Newport – Quantum Efficiency Measurement system, con el software TracQ BASIC se pudo realizar la medición de la eficiencia cuántica de las películas.

Para la caracterización de la Cs se obtuvieron la relación J vs V en obscuridad y bajo iluminación La caracterización optoelectrónica de una celda solar se realiza por medio de la

eficiencia de conversión (PCE) bajo la condición de iluminación AM 1.5 (estándar de intensidad de iluminación sobre la superficie de la Tierra cuando el ángulo cenit del Sol es de  $48^\circ$  y corresponde entre  $800 \text{ W/m}^2$  y  $1000 \text{ W/m}^2$ ) [27]. Los parámetros que describen el rendimiento de la celda solar son los siguientes: el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ), la corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ), estas características se pueden obtener a través de la curva densidad de corriente contra voltaje (J-V), [28], el factor de llenado (FF) como se ve en la figura 10, además de la eficiencia cuántica (EQE) la cual se puede verificar por medio de el gráfico de EQE – Longitud de onda, [29]. Para la caracterización de una celda solar se empleó como fuente de irradiación una lámpara led de  $1000 \text{ W/m}^2$ .

### 2.3.8 Estructura del fotodetector con QD's de ZnO

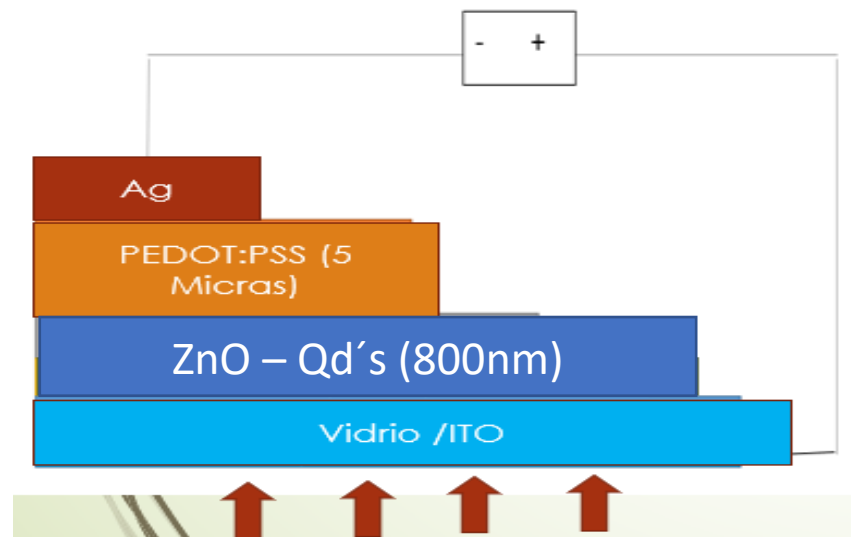
La estructura del detector solar es igual a las anteriores mencionadas, tanto en la aplicación de una película de QD's de ZnO, como en la implementación de una matriz de ZnO-QD's de ZnO, variando únicamente la irradiación de trabajo sobre estas celdas, ya que se irradiarán bajo condiciones de ultra violeta (UV), para encontrar la respuesta foto eléctrica bajo esta estas estructuras propuestas, quedando la estructura como se muestra en la figura 2.11.



**Figura 2.11. Estructura de fotodetector con Qd's de ZnO**

### 2.3.9 Estructura de fotodetector de matriz de ZnO con Qd's

Se aplicó la matriz de ZnO con Qd's en el fotodetector para poder observar el efecto de ambos materiales, así como el comportamiento que tienen dentro de un dispositivo, quedando la estructura de la siguiente manera mostrado en figura 2.12.



**Figura 2.12. Estructura de Fotodetector aplicando matriz de ZnO con Qd's de ZnO**

#### Referencias:

- [1] Li Chen<sup>1</sup>; Xinliang Chen<sup>1</sup>; Yiming Liu<sup>4</sup>, Ying Zhao<sup>1</sup>; and Xiaodan Zhang  
Research on ZnO/Si heterojunction solar cells ol. 38, No. 5 Journal of Semiconductors May 2017 IP Address: 161.23.84.10
  
- [2] R. Pérez-Cuapio & J. Alberto Alvarado & M. Pacio & A. Arce-Plaza & J. Santoyo-Salazar & L. H. Liang & H.-J. Sue Enhanced green photoluminescence and dispersion of ZnO quantum dots shelled by a silica Shell J Nanopart Res (2020) 22:254 <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04985-6>
  
- [3] Jose Alberto Alvarado, Arturo Maldonado, Héctor Juárez, Mauricio Pacio

and Rene Perez Characterization of nanostructured ZnO thin films deposited through vacuum evaporation Beilstein J. Nanotechnol. 2015, 6, 971–975. doi:10.3762/bjnano.6.100

- [4] B. Billaud\* and M. Picco New Theoretical Approach to Quantum Size Effects of Interactive Electron-hole in Spherical Semiconductor Quantum Dots Also at LPTM, Université de Cergy-Pontoise. Researchgate 13 Apr 2009 <https://doi.org/10.48550/arXiv.0903.4021>
  
- [5] Vladimir A. Fonoberov and Alexander A. Balandin Origin of ultraviolet photoluminescence in ZnO quantum dots: Confined excitons versus surface-bound impurity exciton complexes APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 85, NUMBER 24 doi.org/10.1063/1.1835992
  
- [6] Luyuan Zhang, Longwei Yin,\* Chengxiang Wang, Ning lun, Yongxin Qi, and Dong Xiang Origin of Visible Photoluminescence of ZnO Quantum Dots: Defect-Dependent and Size-Dependent J. Phys. Chem. C 2010, 114, 9651–9658 doi.org/10.1021/jp101324a
  
- [7] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. Appl. Phys. Lett. 88, 103107 (2006); doi: 10.1063/1.2182096
  
- [8] Anwar F, SarwarSatter S, Mahbub R, Mahmud Ullah S and Afrin S 2017 Simulation and performance study of nanowire CdS/CdTe solar cell International Journal of Renewable Energy Research. 7 885–893. doi.org/10.20508/ijrer.v7i2.5688.g7068

- [9] Nguyen Dinh Lam Modelling and numerical analysis of ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cell using SCAPS 2020 Eng. Res. Express 2 025033 DOI 10.1088/2631-8695/ab9716
- [10] René Pérez-Cuapio, Mauricio Pacio, Héctor Juárez, José Alberto Alvarado, Cesia Guarneros, Carlos Bueno, Abraham Pacio Effect of ZnO Film Thickness on its Optical and Structural Properties Journal of Nano Research Submitted: 2018-03-14 ISSN: 1661-9897, Vol. 52, pp 102-114 DOI 10.1088/2053-1591/ab574a
- [11] Yong-JinNoh b, Seok-InNa b,n, Seok-SoonKim Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis Solar Energy Materials and Solar Cells 117:139-144 doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.062
- [12] Hana Zerfaoui, , Djalel Dib, , Mohamed Rahmani, , Kamel Benyelloul, and Chafia Mebarkia Study by simulation of the SnO<sub>2</sub> and ZnO anti-reflection layers in n-SiC/p-SiC solar cells AIP Conference Proceedings 1758, 030029 (2016) doi.org/10.1063/1.4959425
- [13] Zhi Qiao, Jian-Li Ji, Yan-Li Zhang Research on ZnO/Si heterojunction solar cells Journal of Semiconductors Vol. 38, No. 5, 2017 DOI 10.1088/1674-4926/38/5/054005
- [14] Yong-JinNoh , Seok-InNa , Seok-SoonKim Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis Solar EnergyMaterials&SolarCells117(2013)139–144 doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.062

- [15] Jeremy Smith,<sup>1,a)</sup> Arash Akbari-Sharbat,<sup>2</sup> Matthew J. Ward,<sup>1</sup> Michael W. Murphy, Giovanni Fanchini,<sup>1,2</sup> and Tsun Kong Sham Luminescence properties of defects in nanocrystalline ZnO JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 113, 093104 (2013) doi.org/10.1063/1.4794001
- [16] R. Pérez-Cuapio & J. Alberto Alvarado & M. Pacio & A. Arce-Plaza & J. Santoyo-Salazar & L. H. Liang & H.-J. Sue Enhanced green photoluminescence and dispersion of ZnO quantum dots shelled by a silica Shell J Nanopart Res (2020) 22:254 <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04985-6>
- [17] René Pérez-Cuapio, Mauricio Pacio, Héctor Juárez, José Alberto Alvarado, Cesia Guarneros, Carlos Bueno, Abraham Pacio Effect of ZnO Film Thickness on its Optical and Structural Properties Journal of Nano Research Submitted: 2018-03-14 ISSN: 1661-9897, Vol. 52, pp 102-114 DOI 10.1088/2053-1591/ab574a
- [18] O. Malik \*, F.J. De la Hidalga-W, C. Zuñiga-I, G. Ruiz-T Efficient ITO–Si solar cells and power modules fabricated with a low temperature technology: Results and perspectives Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 2472–2477 DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.09.028
- [19]. Hana Zerfaoui, , Djalel Dib, , Mohamed Rahmani, , Kamel Benyelloul, and Chafia Mebarkia Study by simulation of the SnO<sub>2</sub> and ZnO anti-reflection layers in n-SiC/p-SiC solar cells Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability AIP Conf. Proc. 1758, 030029-1–030029-8; doi: 10.1063/1.4959425

- [20]. René Pérez Cuapio, Héctor Juárez Santiesteban, Mauricio Pacio Castillo, Enrique Rosendo Endrés Tesis “ Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnO para la obtención de nanocompuestos (ZnO-SiO<sub>2</sub>) empleando una matriz de SiO<sub>2</sub> por el método sol-gel.” Puebla, Pue. Junio 2015 PP 30-65
  
- [21] Li Chen<sup>1</sup>; Xinliang Chen<sup>1</sup>; Yiming Liu<sup>4</sup>, Ying Zhao<sup>1</sup>; and Xiaodan Zhang Research on ZnO/Si heterojunction solar cells ol. 38, No. 5 Journal of Semiconductors May 2017 IP Address: 161.23.84.10
  
- [22] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, L. Ding, W. K. Ge Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. Appl. Phys. Lett. 88, 103107 (2006); doi: 10.1063/1.2182096
  
- [23] Youngkyoo Kim, Amy M. Ballantyne<sup>b</sup>, Jenny Nelson<sup>b</sup>, Donal D.C. Bradley Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells Organic Electronics 10 (2009) 205–209 doi:10.1016/j.orgel.2008.10.003
  
- [24] Nguyen Dinh Lam Modelling and numerical analysis of ZnO/CuO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cell using SCAPS Eng. Res. Express 2 (2020) 025033doi.org/10.1088/2631-8695/ab9716
  
- [25] Yong-Jin Noh<sup>b</sup>, Seok-In Na<sup>b,n</sup>, Seok-Soon Kim Inverted polymer solar cells including ZnO electron transport layer fabricated by facile spray pyrolysis Solar Energy Materials & Solar Cells 117 (2013) 139–144doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.062
  
- [26] Donald A. Neamen Semiconductor Physics and Devices Basic Principles Fourth Edition The McGraw-Hill Companies, Inc., 1221, 2012 PP 135 -156

- [27] E. Pérez y J. L. Maldonado, Fuente Alterna de Energía Renovable: Celdas Solares Orgánicas, Entreciencias, (2013), 1, PP 29-48.
- [28] Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. Nanoscale Research Letters, 13(1). doi:10.1186/s11671-018-2760-6
- [29] C. Honsberg and S. Bowden, Solar Cell Efficiency Records, from Obtenido el 10/05/22 de <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/solar-cell-efficiency-results2>.

# **Capítulo 3**

## **Resultados y Discusión**

## 3.1 Caracterización y análisis de película de QD's de ZnO de la matriz

### 3.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

Se obtuvieron los difractogramas de rayos x, XRD para obtener la composición estructural de las películas de QD's de ZnO al variar la temperatura de 60, 100, 140, 180 y 220°C, y adicionalmente obtener el tamaño de cristal. Esta caracterización se realizó con un ángulo de  $2\theta$  localizado en el rango de  $\sim 20-70^\circ$ . La figura 3.1 muestra los resultados de la difracción de rayos X, presentando los picos de difracción en  $2\theta$  de 31.5, 36.1, 47.5, 51.6, 62.5, correspondientes a los planos (002) (101) (102) (110) y (112) del ZnO fase Wurzita (de acuerdo a la ficha JCPDS36-1451). También se observa que los picos de difracción son relativamente anchos con respecto a los que se presentan en materiales en policrystalinos o policristalinos en bulto. Esto sugiere que los cristales que componen la película son de tamaño tal que pueden presentar el comportamiento clásico de un punto cuántico.

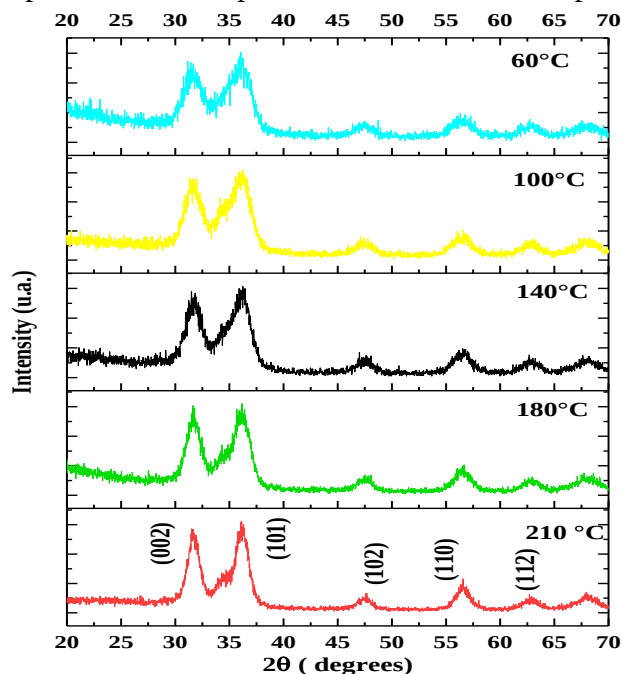


Figura 3.1. Difractograma de Qd's de ZnO a 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 210 °C

De acuerdo con los resultados del difractograma de los QD's se pudo obtener el tamaño de grano, utilizando la ecuación de Sherrer, con los FWHM de cada película, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 2. Donde podemos observar que se tiene un tamaño de cristal que puede presentar efecto cuántico, es decir, la película está compuesta de QD's de ZnO. El aumento del tamaño de cristal puede ser debido a la variación de la temperatura que procede al proceso de nucleación.

Se realizó también la difracción de rayos X a la película de la matriz de ZnO con QD's recocidas a 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 210 °C, como se muestra en la figura 3.3 y a 550°C en la figura 3.4. Para temperaturas igual o menores de 210°C se presentan dos picos de difracción que corresponden a los planos preferenciales de 002 y 102 del ZnO fase Wurzita. Estos planos como es bien conocido son los de menor energía de formación. Si se aumenta la temperatura del tratamiento térmico aparecerán otros planos cristalográficos del ZnO, tal como se muestra en la figura 3.3. En estas películas de ZnO/QD's también se observa que los anchos medios de los picos de difracción son menores con respecto a las películas de solo QD's (Figura3.1) por lo que el tamaño de cristal es mayor (Tabla 3.1) y el efecto cuántico será menor.

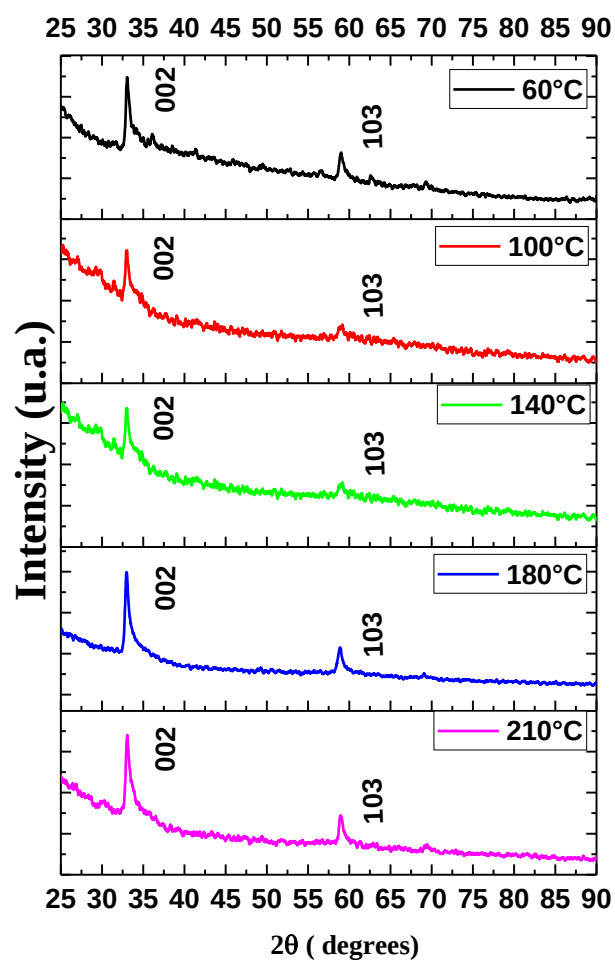
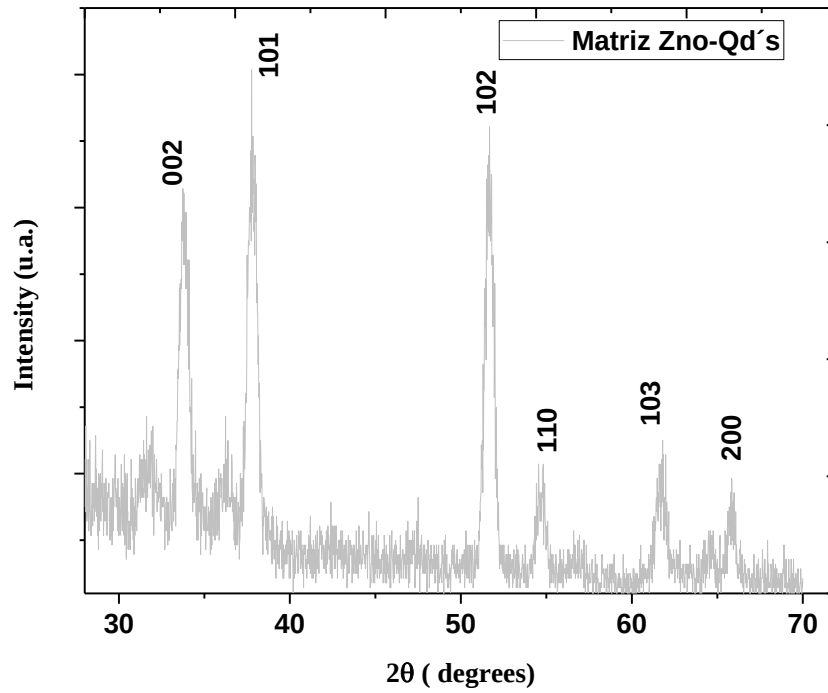


Figura 3.2. Difractograma de Matriz de ZnO con Qd's a 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 210 °C



**Figura 3.3 Difractograma de Matriz de ZnO con Qd's a 550°C**

**Tabla 3.1. Tamaño de cristal promedio de las películas de QD's variando la temperatura de 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 210 °C**

| Temperatura (°C) | Tamaño de cristal<br>(nm) |
|------------------|---------------------------|
| 60               | 4.2                       |
| 100              | 4.4                       |
| 140              | 4.7                       |
| 180              | 5.3                       |
| 210              | 6.3                       |
| 550              | 19nm                      |

### 3.1.2 Caracterización óptica a través de espectroscopia Uv-VIS

Se obtuvo el espectro de transmitancia para las películas de QD's, en el rango de ~300-800 nm (~4.14-1.55 eV) el cual se presenta en la figura 3.5. Se observa que de 300 a 350 nm presenta una transmitancia baja, la cual puede ser asociada a porosidad de la película, donde a mayor temperatura de recocido, la película tiende a compactarse disminuyendo el porcentaje de transmitancia en el rango mencionado. Posteriormente se presenta un aumento en la transmitancia asociado a la banda de absorción o de transición electrónica localizada en ~3.33 eV está identificada con el Band Gap del ZnO de acuerdo con la literatura [1]. Mas allá de 400 nm el porcentaje de transmitancia debería de ser casi constante, sin embargo se observa que empieza a decaer. Este decremento del %T debería asociarse al aumento en la absorbancia de la película, asociado a niveles de energía discretos, es decir a el efecto de los puntos cuánticos.

Por medio de los espectros de transmitancia es posible obtener la energía de la banda prohibida (GAP) del material empleando la ley de Tauc. En la figura 3.5 se presenta el gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs. E(eV) para las películas con QD's con tratamientos térmicos de 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 220 °C. Se observa que se presenta un ligero corrimiento del GAP. Con el fin de obtener una mayor información se graficó la energía de GAP en relación a la temperatura de tratamiento térmico (figura 3.6). Se observa que un corrimiento a energías mayores cuando la temperatura de tratamiento es menor. Este resultado está correlacionado el análisis de los difractogramas de rayos x, donde a menor temperatura de tratamiento térmico se obtuvo un tamaño de cristal menor.

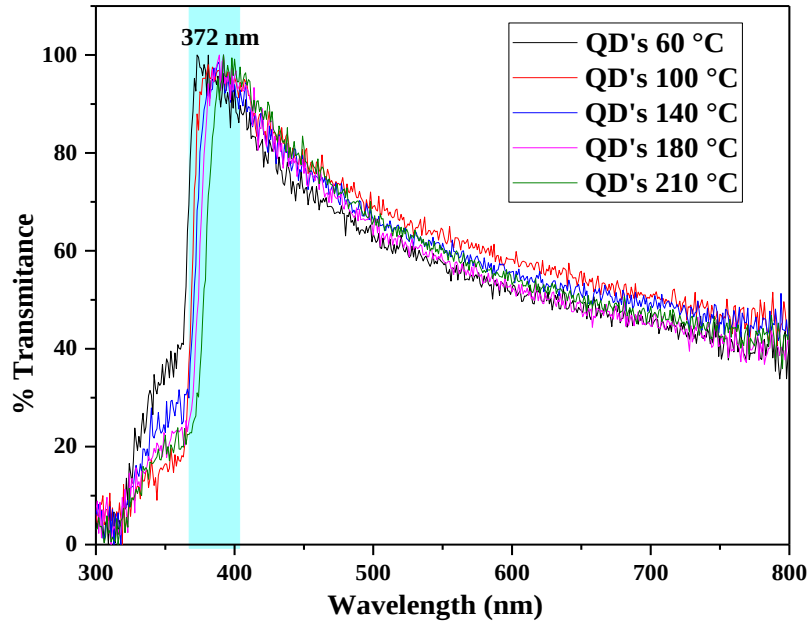


Figura 3.4. %T película de QD's a 60,100,140,180 y 220 °C

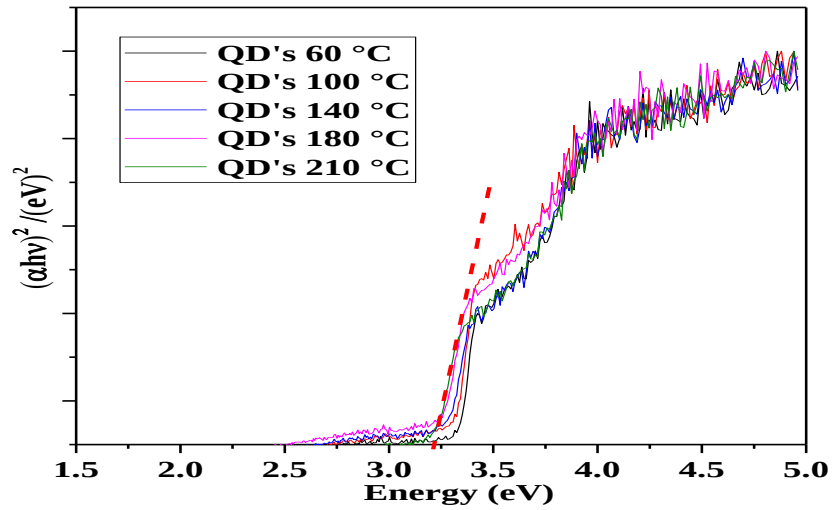
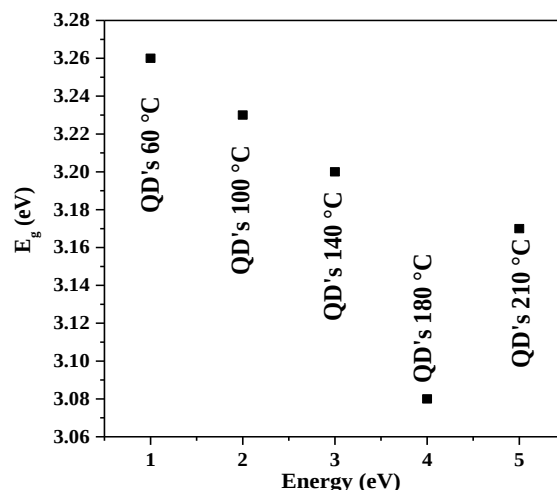


Figura 3.5  $(\alpha h\nu)^2$  vs. E(eV) Espectro de 60,100,140,180 y 220 °C ZnO QD's

Estos valores del GAP se encuentran dentro de los reportados en la literatura (en el rango de  $\sim 3.08$ - $3.28$  eV), donde se concluye que se obtiene un fuerte confinamiento cuántico [2].



**Fig. 3.6 .  $E_g$  of ZnO QDs a 60,100,140,180 y 220°C**

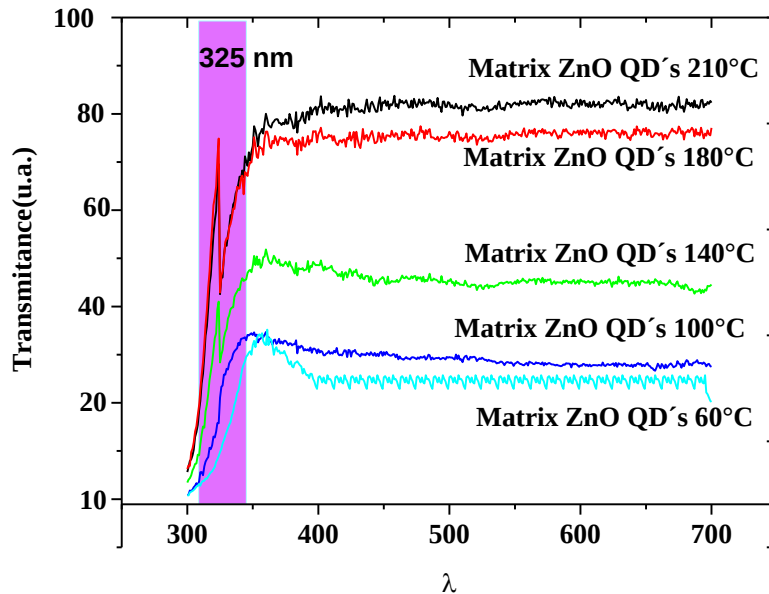
En el caso de la matriz de ZnO con Qd's la tabla 3.2 muestra el tamaño de cristal (CS), la temperatura de calcinación, el FWHM ( $\beta$ ), la microdistensión ( $\epsilon$ ) y la densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) de las capas 60,100,140,180 y 220°C. La temperatura de calcinación es un parámetro clave que obedece a las propiedades microestructurales de las capas. Tentativamente, el comportamiento microestructural puede ser considerado por el efecto de deslizamiento de cationes ( $\text{Zn}^{2+}$ ), iones ( $\text{O}^{2-}$ ), átomos y/o moléculas y otros reordenamientos no específicos, lo que genera deformación de la red cristalina. Estos principios de diseño se basan en el supuesto de la rigidez composicional y estructural, medida cristalográficamente. Es necesario mencionar que se trata de un fenómeno difícil de predecir con certeza. Es interesante investigarlo mediante un análisis teórico-experimental y plantearlo en cada etapa realizada en el tratamiento de calcinación.

**Tabla 3.2. Tamaño de grano (GS), Temperatura de calcinación, FWHM ( $\beta$ ), microstrain ( $\epsilon$ ), Densidad de dislocación ( $\delta$ ) de las películas a 60,100,140,180 y 220°C**

| Sample | (hkl) | $2\theta$ | $\beta$ | Grain Size (nm) | Microstrain $\epsilon \times 10^{-3}$ | Dislocation density $\delta(\text{lines}/\text{m}^2)$ |
|--------|-------|-----------|---------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 60°C   | (100) | 33.04     | 0.32    | 25.1            | 0.42                                  | $1.57 \times 10^{15}$                                 |
|        | (002) | 34.89     | 0.84    | 3.6             | 3.65                                  | $7.49 \times 10^{16}$                                 |
| 100°C  | (100) | 33.01     | 0.42    | 19.7            | 0.54                                  | $2.56 \times 10^{15}$                                 |
|        | (002) | 33.95     | 2.10    | 3.9             | 2.8                                   | $6.41 \times 10^{16}$                                 |

|       |       |       |      |      |      |                       |
|-------|-------|-------|------|------|------|-----------------------|
| 140°C | (100) | 33.01 | 0.37 | 21.8 | 0.49 | $2.09 \times 10^{15}$ |
|       | (002) | 33.92 | 1.29 | 6.4  | 1.72 | $2.43 \times 10^{16}$ |
| 180°C | (100) | 33.02 | 0.38 | 21.5 | 0.47 | $2.13 \times 10^{15}$ |
|       | (002) | 33.95 | 1.73 | 4.7  | 2.31 | $4.37 \times 10^{16}$ |
| 220°C | (100) | 33.08 | 0.39 | 21.1 | 0.50 | $2.22 \times 10^{15}$ |
|       | (002) | 33.83 | 1.89 | 6.9  | 1.57 | $2.05 \times 10^{16}$ |

El análisis espectral de Transmitancia (%T), absorbancia ( $\alpha$ ) de todas las muestras, se realiza en la región UV-Vis situada en el rango ~300-700 nm (~4,13-1,77 eV). La Fig. 3.7 muestra el espectro de %T vs. Longitud de onda ( $\lambda$ ) de las películas sólidas delgadas con tratamiento térmico de 60, 100, 140, 180 y 220°C. El comportamiento óptico en %T presenta un incremento relativo gradual de ~20-85% debido al aumento de la temperatura de **calcinación**. En particular, las muestras 140, 180 y 220°C., presentan un salto drástico en el %T con respecto a las películas delgadas 60, 100 °C, con un %T mínimo. El salto abrupto en el %T localizado a ~325 nm (~3,81 eV) se asocia tentativamente con la transferencia de carga del catión  $Zn^{2+}$  al  $Zn^{3+}$ , procesos entre contrapartes ricas en electrones y pobres en electrones, que suelen dar lugar a una nueva banda de absorción a una  $\lambda$  más alta [3]. Esta discontinuidad en la curva óptica del %T es difícil de obtener; el comportamiento es interesante y requiere un estudio cuidadoso sobre el que volveremos más adelante.



**Figura 3.7. %T película de QD's a 60,100,140,180 y 220°C**

La Fig. 3.8 muestra el espectro de absorción ( $\alpha$ ) frente a la longitud de onda ( $\lambda$ ) de 60, 100, 140, 180 y 220°C. Las bandas de absorción (AB) localizadas a  $\sim 365$  nm ( $\sim 3,97$  eV) observadas con mayor aumento en las muestras de las películas 180 y 220°C, se asignan a la transición electrónica fundamental CB $\rightarrow$ VB del ZnO [4]. Las bandas de absorción (AB) localizadas a  $\sim 365$  nm ( $\sim 3,97$  eV) observadas con mayor aumento en 180 y 220°C se asignan a la transición electrónica fundamental CB $\rightarrow$ VB del ZnO [5]. En las muestras 180 y 220°C, se observa un desplazamiento significativo hacia una mayor  $\lambda$  en AB, detectable dentro del umbral de error. El alcanza un máximo relativo de  $\sim 80\%$  localizado a  $\sim 350$  nm ( $\sim 3,54$  eV), permaneciendo después inalterado para  $\lambda > 350$  nm. Se observa en las muestras de 60, 100, 140,  $\alpha$  registrado es relativamente bajo; esto se asocia a defectos intrínsecos. Se observa en las capas de 60, 100, 140°C,  $\alpha$  registrado es relativamente bajo; se asocia a defectos intrínsecos [5]. El fenómeno óptico está asociado a fallos intrínsecos de cristalización en el proceso de síntesis química aquí presentado. Las variaciones en la intensidad relativa de los ABs se correlacionan con la morfología superficial y volumétrica asociada a niveles de energía creados por defectos cristalinos intrínsecos, transferencia de carga libre del paso del

cación  $Zn^{2+}(3d^{10})$  al  $Zn^{3+}(3d^9)$ , fallos de apilamiento, microstrain, compactación no cristalina, homogénea, fallos en límites de grano, etc. El fenómeno se asocia al aumento gradual de la GS, temperatura de calcinación, FWHM ( $\beta$ ), microdeformación ( $\epsilon$ ) y densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) con modificación de los defectos cristalinos intrínsecos, modificando críticamente las propiedades ópticas. En principio, el fenómeno óptico puede asociarse al desorden cristalino y a la creación caótica de defectos, lo que da lugar a la creación de niveles de energía discretos y trampas profundas asociadas a portadores de carga libres, polarizando así la nube electrónica. Cuando se forma la interfaz, surge un AB situado en el rango visible que no es aparente en los materiales separados. Curiosamente, la fotoexcitación de esta banda de interfaz o banda a banda da lugar a una respuesta fotovoltaica contraintuitiva cuando se emite una luz de supra/sub Banda ancha [6].

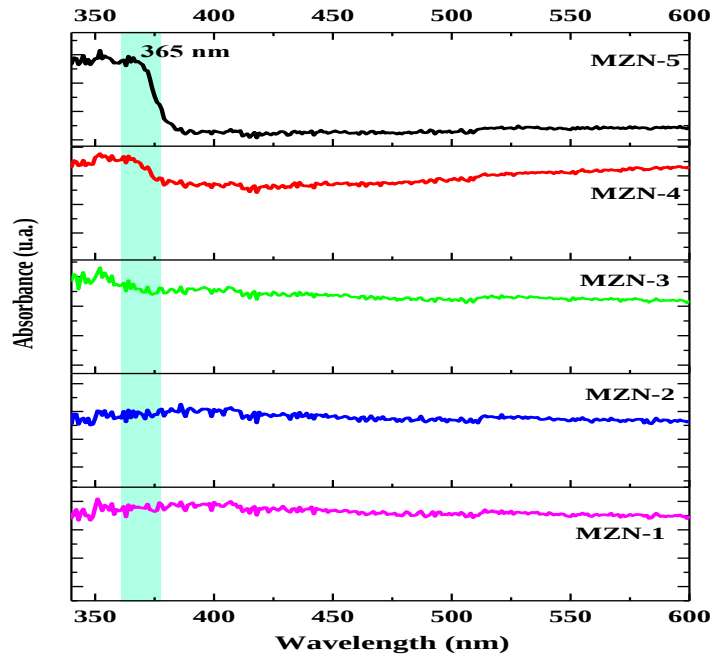
El fenómeno óptico puede estar asociado con el desorden cristalino y la formación de fallas caóticas, lo que resulta en la creación de niveles de energía discretos y trampas profundas asociadas con portadores de carga libres, polarizando así la nube electrónica. Sin embargo, 180 y 220°C películas delgadas, una diferencia significativa se manifiesta en la región situada en  $\sim 350\text{-}375\text{ nm}$  ( $\sim 3,54\text{-}3,30\text{ eV}$ ) se registra. En las capas 180 y 220°C se observa un salto repentino de  $\alpha$  localizado en la región UV, concretamente situado en  $\sim 365\text{ nm}$  ( $\sim 3,39\text{ eV}$ ). Por otro lado, tenemos que el enlace químico iónico para el ZnO es el resultado de la mezcla de orbitales dsp y es posible asociarlo tentativamente con el fenómeno de transferencia de carga:  $Zn^{2+} \rightarrow Zn^{3+} + e^-$  (libre de defectos) en este material [7].

La energía de band gap ( $E_g$ ) del material relacionada con la absorción óptica, según la interesante eq de Tauc.

$$\alpha h\nu = A [(h\nu - E_g)]^x \quad (2)$$

Donde A es una constante,  $\alpha$  coeficiente de absorbancia,  $h\nu$  energía del fotón incidente, x para la transición electrónica de banda directa asignado el valor de 1/2. El método gráfico para cuantificar numéricamente  $E_g$  consiste en trazar una línea recta que intersecte el eje de la energía ( $\alpha = 0$ ). La Fig. 3.9 muestra el espectro de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $E(\text{eV})$  de las películas delgadas de 60, 100, 140, 180 y 220°C y la Fig. 3.10 muestra el espectro de  $E_g(\text{eV})$  vs, temperatura de calcinación ( $^{\circ}\text{C}$ ) de todas las películas delgadas sólidas. Los informes sobre el

comportamiento óptico de la transición electrónica fundamental  $CB \rightarrow CV$  del ZnO, que a menudo se atribuye a la recombinación directa en el plasma invertido electrón-hueco [8], identificado y asignado al fenómeno de recombinación de excitones energéticos están fuertemente ligados y dominan la respuesta óptica incluso a temperatura ambiente [9]. Las muestras 60, 100°C, presentan la pendiente asociada a la  $E_g$  definida según el método gráfico mencionado. En el caso de las capas 140, 180 y 220°C, dos transiciones electrónicas muy próximas entre sí. Como primera aproximación, el comportamiento óptico se asocia a la transferencia de carga, considerando los orbitales  $Zn(pd)$  y  $O(sp)$  muy próximos entre sí. El fenómeno de transición intra-electrónica se reduce a un  $Zn^{2+} \rightarrow Zn^{3+} + e^-$  (libre de defecto-emisión) [7]. Tentativamente, proponemos que la transferencia de carga del catión  $Zn^{2+}$  y  $Zn^{3+}$  es un fenómeno óptico observado aquí. Sin embargo, este comportamiento óptico requiere un estudio detallado para describirlo en mayor profundidad [10].



**Figure 3.8. Absorbance vs. Wavelength spectrum of MZN-1, MZN-2, MZN-3, MZN-4 and MZN-5 layers.**

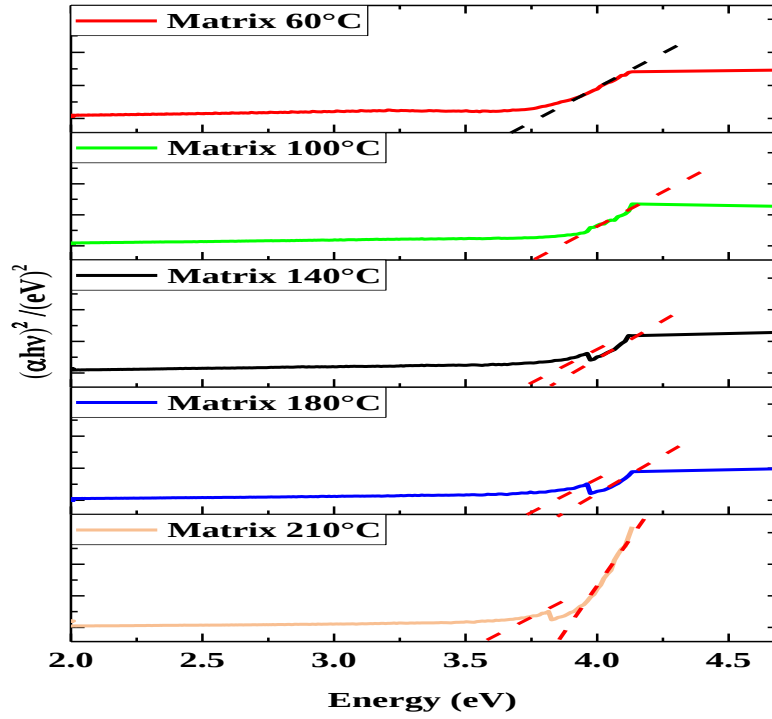


Figura 3.9  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $E(\text{eV})$  Espectro de 60,100,140,180 y 220°C ZnO QD's

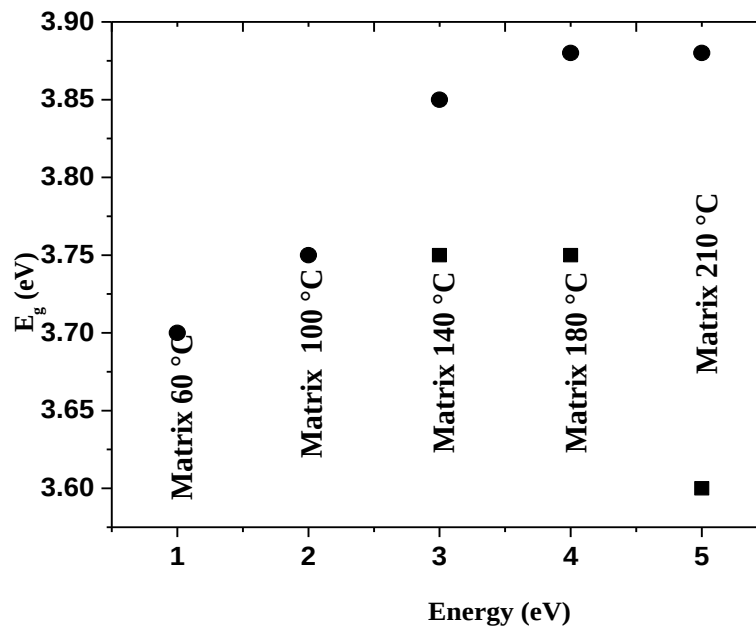


Fig. 3.10  $E_g$  of ZnO Matrix: 60,100,140,180 y 220°C.

### 3.1.3. Fotoluminiscencia de la Película de QD's de ZnO

En la figura 3.11 se presentan los resultados de fotoluminiscencia (PL) para las películas de QD's de ZnO, todas las muestras presentan una respuesta en el rango  $\sim 450\text{-}800\text{ nm}$  ( $\sim 2.75\text{-}1.55\text{ eV}$ ), las cuales se encuentran en el rango del espectro Uv- Vis. La PL de los QD's de ZnO están asociadas con diferentes defectos intrínsecos del material, los cuales están localizados en la región del Uv-Vis, por ejemplo Vacancias de Zinco (Vz), vacancias de oxígeno (Vo), pero a medida que el tamaño de grano aumenta, la cristalinidad del material mejora pero los defectos van disminuyendo. El pico máximo de la emisión está situado en  $\sim 568\text{-}600\text{ nm}$  y las bandas de emisión están identificadas como: Azul (BE)  $\sim 454\text{-}478\text{ nm}$ , Verde (GE)  $\sim 568\text{ nm}$ , Amarillo (YE)  $\sim 614\text{ nm}$ , Rojo (RE)  $\sim 700\text{ nm}$  and anaranjado (OE)  $\sim 657\text{-}675\text{ nm}$ ) [10-12]

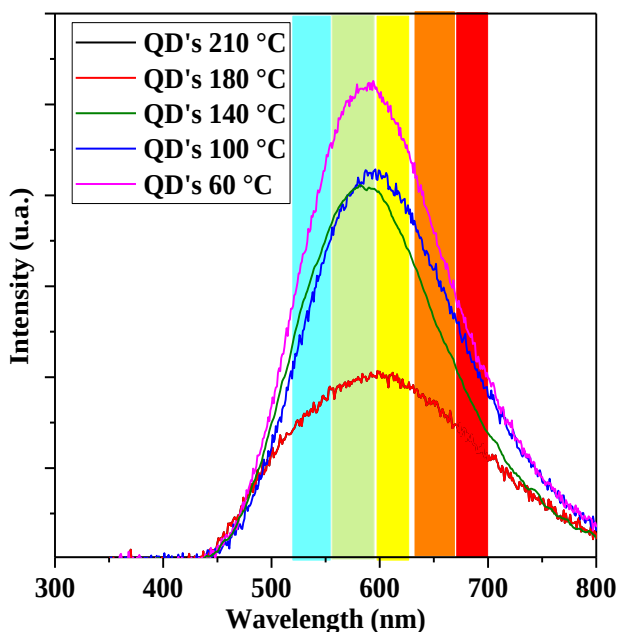
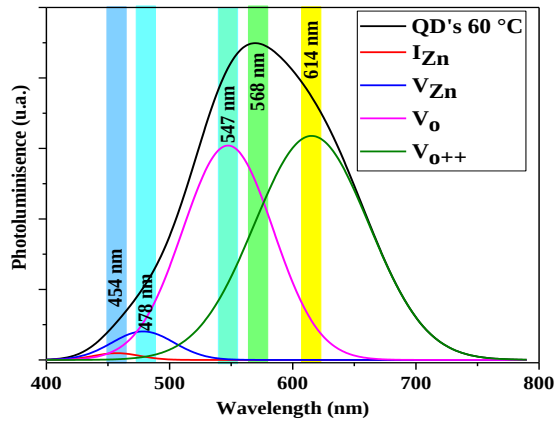


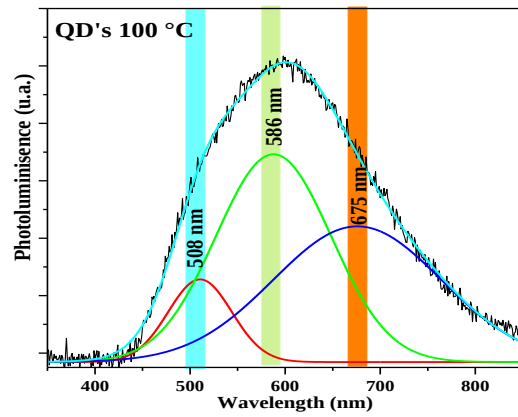
Fig. 3.11. PL de ZnO QD's con 60,100,140,180 y 220°C °C, ZnO QD's

Los tipos de defectos estructurales se pueden interpretar a partir de PL, los cuales se observan a través del proceso de deconvolución Gaussiana de la banda de emisión de PL [13-14], a)

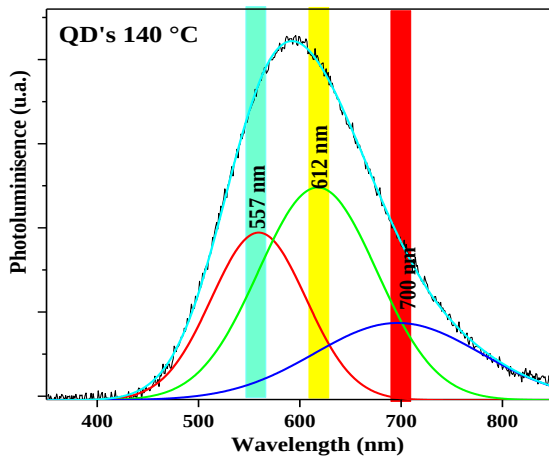
representa la deconvolución de las bandas de emisión de PL para los QD de ZnO en  $\sim 60^\circ\text{C}$ , muestra bandas de emisión azul (BE) ubicadas en el rango  $\sim 400\text{-}480\text{ nm}$  ( $\sim 3.10\text{-}2.58\text{ eV}$ ) asociadas a intersticios de Zinc (Zni),  $\sim 400\text{-}550\text{ nm}$  ( $\sim 3.10\text{-}2.25\text{ eV}$ ) a vacantes de Zinc (VZn),  $\sim 450\text{-}650\text{ nm}$  ( $\sim 2.75\text{-}1.90\text{ eV}$ ) a  $V_o$  y  $\sim 500\text{-}750\text{ nm}$  ( $\sim 2.48\text{-}1.65\text{ eV}$ ) a  $V_o^{++}$  [15]. Los defectos nativos intrínsecos cristalinos pueden existir en diferentes estados cargados o en un estado neutro y pueden formar grupos con otro defecto intrínseco así como con elementos extrínsecos. En ZnO, la banda GE se informa comúnmente, pero no se identifican los defectos nativos intrínsecos cristalinos responsables; como defectos cristalinos intrínsecos ( $V_o$  o  $V_{Zn}$ ).



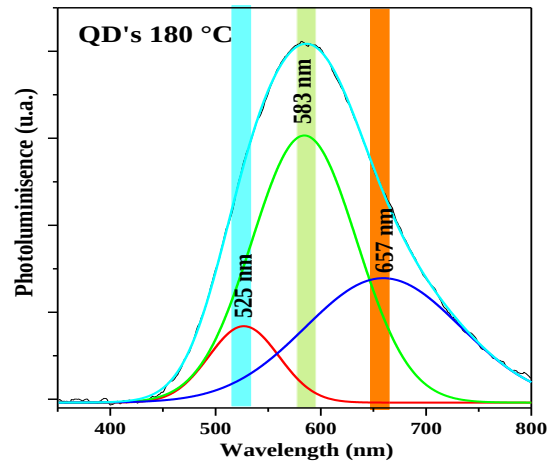
(a)



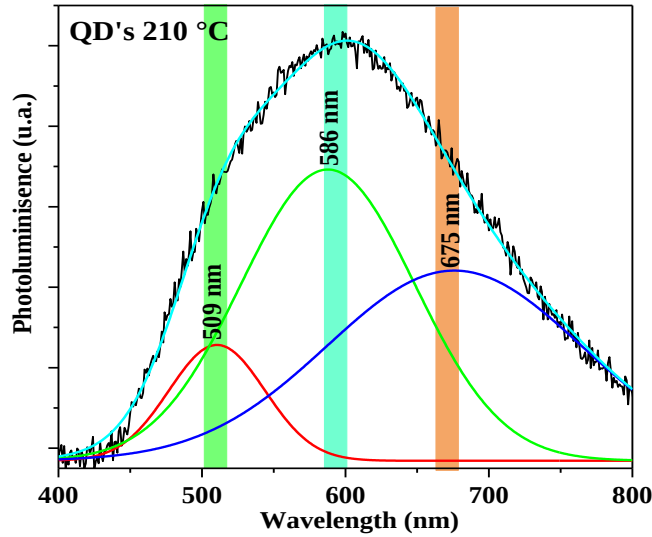
(b)



(c)



(d)



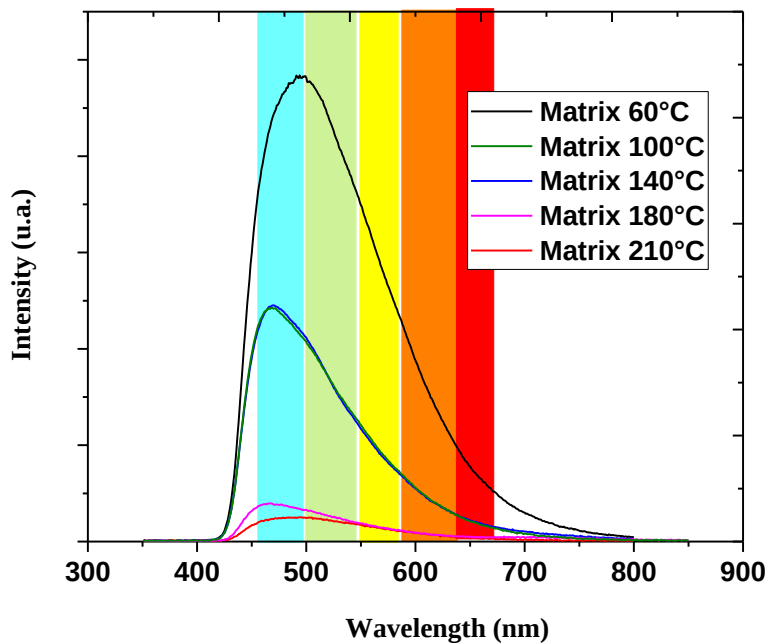
**Fig. 3.12. Fotoluminiscencia deconvolucionada vs. Wavelength espectro de ZnO QD's (a) 60°C, (b) 100 °C, (c) 140 °C, (d) 180 °C y (e) 210 °C.**

Se observan más de un defecto de nivel profundo que se encuentra involucrado en la banda RE que aparece entre  $\sim 620\text{-}750\text{ nm}$  ( $\sim 2.00\text{-}1.65\text{ eV}$ ) y que la banda RE en ZnO puede atribuirse a los intersticiales de oxígeno ( $\text{O}_i$ ) y a  $\text{V}_o$  que aparece en el rango situado en  $\sim 675\text{ nm}$  ( $\sim 1.82\text{ eV}$ ) a  $\sim 700\text{ nm}$  ( $\sim 1.77\text{ eV}$ ). En la deconvolución, se revelan bandas en BE de  $\sim 478\text{ nm}$  ( $\sim 2.59\text{ eV}$ ), en GE de  $\sim 509\text{ nm}$  ( $\sim 2.43\text{ eV}$ ), en YE de  $\sim 612\text{ nm}$  ( $\sim 2.02\text{ eV}$ ) y en RE de  $\sim 700\text{ nm}$  ( $\sim 1.77\text{ eV}$ ) [14]. Las posiciones e intensidades relativas de estas bandas de emisión de componentes son diferentes para todas las muestras. Las bandas anchas de emisión de defectos Vis en las muestras están dominadas por las bandas GE y YE, que se han relacionado con las  $\text{V}_o$  [15]. La banda GE se debe a la transición electrónica entre un nivel donante ( $\text{V}_o$ ) y un nivel electrónico generado por  $\text{V}_{\text{Zn}}$ . Como las  $\text{V}_o$  y el  $\text{Zn}_i$  son los defectos nativos intrínsecos cristalinos predominantes en ZnO, es factible que la emisión del Vis predominante implique tales defectos cristalinos nativos intrínsecos. Por otro lado, hay relativamente pocos informes sobre el origen de las bandas BE en ZnO. Han atribuido el BE a defectos cristalinos intrínsecos del  $\text{V}_o$ . La banda YE en ZnO ya se han atribuido al exceso de oxígeno. [15]

## **Fotoluminiscencia de la Película de la Matriz de ZnO con Qd's**

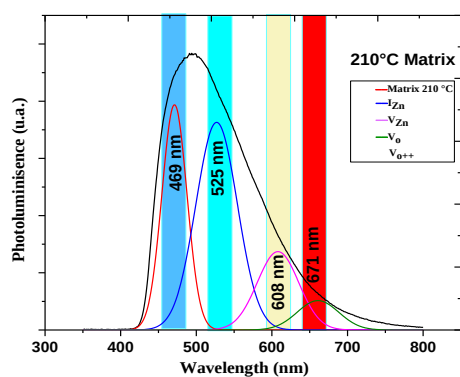
La banda de emisión PL de la matriz de QD's en ZnO se observa una fotoluminiscencia, con una extensión de ~450-800nm pero con un borde superior máximo en el rango de ~480nm (~2.58eV). Estos resultados de emisión de PL están relacionados con defectos cristalinos intrínsecos que se registran en la región UV-Vis, como vacancias de zinc (VZn), Vo, la recombinación de aceptores y donantes en las bandas, a medida que aumenta el tamaño de los cristales debido al incremento de la temperatura en el tratamiento térmico los defectos cristalinos intrínsecos nativos disminuyen periódicamente. La Figura 3.13 muestra los espectros de PL de las muestras de matriz ubicadas en el rango ~425-800 nm (~2,91-1,55 eV). Estos espectros se reflejan en una amplia señal de fotoluminiscencia (PL) en la región UV-Vis. Estas señales de emisión se superponen entre sí, se muestran con franjas de diferentes colores para una fácil y rápida identificación. El borde máximo de las bandas de emisión en la matriz, se ubican en ~450-500 nm, se observa que se superponen entre sí, identificándose las bandas de emisión: azul (BE) ~450-496 nm, verde (GE) ~500 -550 nm, amarillo (YE) ~450-480 nm), rojo (RE) ~670 nm) y naranja-rojo (OE) ~580-636 nm). [10-12]

De acuerdo con los resultados, la emisión relativa de PL está relacionada con defectos cristalinos (vacancias) y se encuentran en función de la reducción de tamaño de cristal por variación de temperatura. [13] Mejorando así la estructura cristalina del material, pero disminuyendo la intensidad de las bandas de emisión de PL de la matriz de QD's en ZnO.

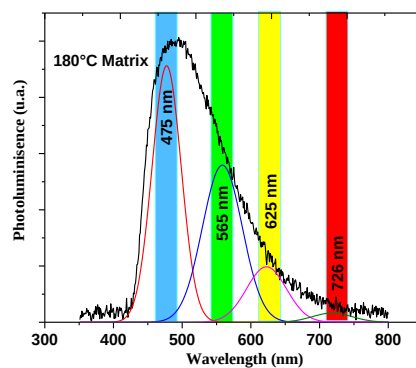


**Fig. 3.13. PL de película con Matriz a 220°C, 180°C, 140°C, 100°C, 60°C**

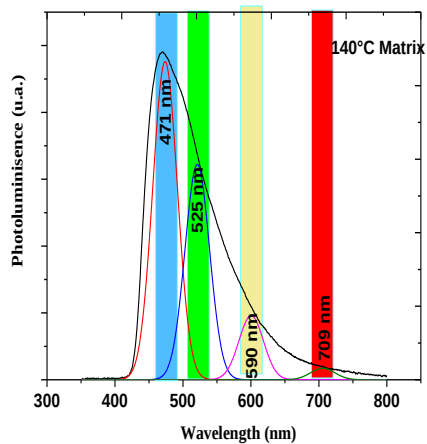
En el proceso de deconvolución de PL, se observan los diferentes tipos de defectos estructurales en el material en las emisiones de la banda [13,14]. En la película de matriz recocida a 60°C mostrada en la Figura 12 e), muestra una Emisión de Azul (Be) en las bandas en el rango de ~400-480 nm (~3.10-2.58 eV) relacionadas con los intersticios de Zinc (Zni), de ~450-550nm (~2.75-2.25 eV) relacionadas con las vacancias de Zinc, ~525 -750 nm (~2,63-1,65 eV) en  $V_o$  y  $V_o^{++}$  [16-17]. Este tipo de defectos intrínsecos de los materiales pueden existir en racimos o separados, tanto en estados cargados como neutros. La banda de emisión verde en ZnO está ampliamente reportada, sin embargo, el defecto intrínseco que causa esta respuesta no está claramente identificado ( $V_o$  o  $V_z$ ).



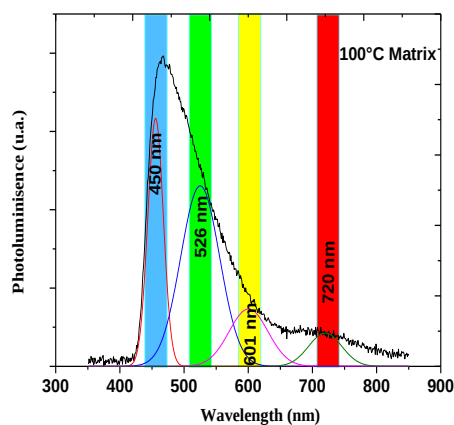
a)



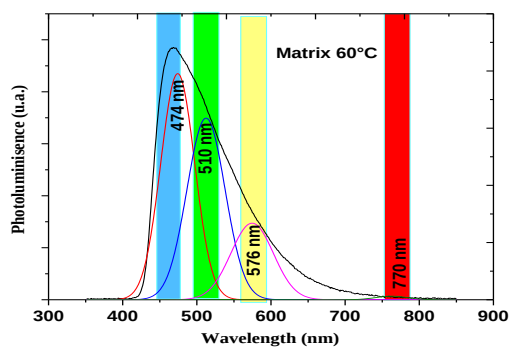
b)



c)



d)



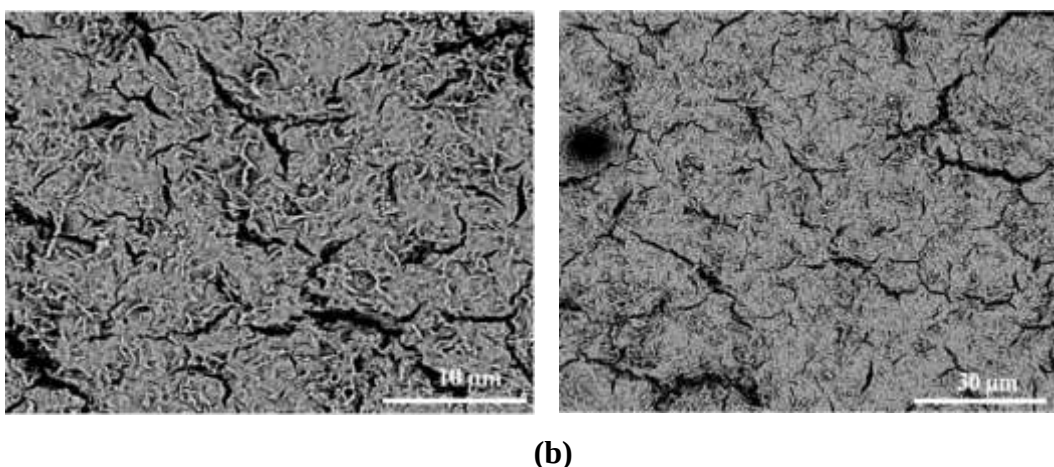
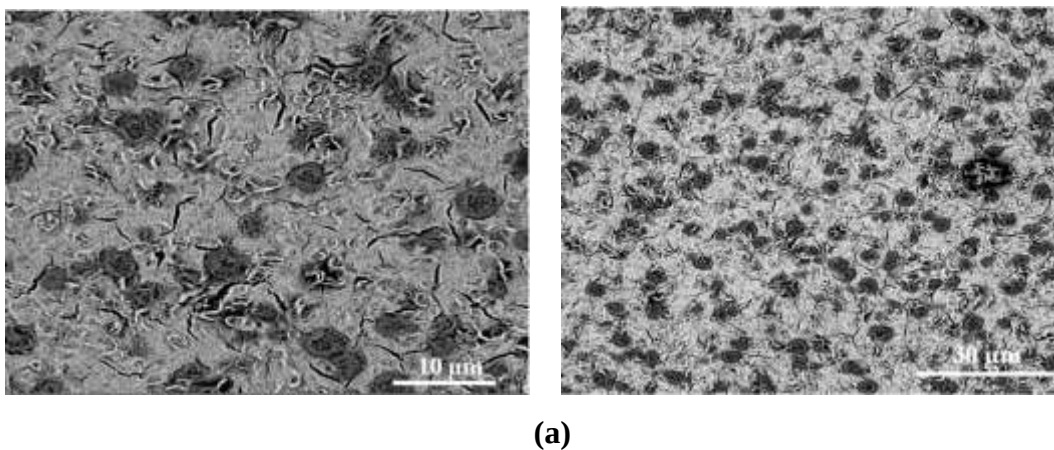
e)

**Fig. 3.14. Deconvolución del espectro de fololuminiscencia vs. Longitud de onda de Matriz recocida a (a) 210°C, (b) 180 °C, (c) 140 °C, (d) 100 °C and (e) 60 °C.**

Por medio de la aplicación de la deconvolución Gaussiana, se encontraron los siguientes resultados, se pueden notar nuevamente, presencias de defectos con un nivel profundo involucrados en la banda RE que aparece entre  $\sim 681\text{-}770\text{ nm}$  ( $\sim 1.82\text{-}1.61\text{ eV}$ ) y que esta banda en el ZnO puede atribuirse a los defectos como Vo y Oi que aparece en el rango situado en  $\sim 500\text{ nm}$  ( $\sim 2.47\text{ eV}$ ) a  $\sim 656\text{ nm}$  ( $\sim 1.89\text{ eV}$ ). En  $\sim 438\text{ -}480\text{ nm}$  ( $\sim 2.83\text{-}2.58\text{ eV}$ ) la respuesta es BE, en el GE de  $\sim 492\text{-}520\text{ nm}$  ( $\sim 2.50\text{-}2.38\text{ eV}$ ), un YE de  $\sim 570\text{-}600\text{ nm}$  ( $\sim 2.17\text{-}2.06\text{ eV}$ ) y un RE de  $\sim 770\text{ nm}$  ( $\sim 1.61\text{ eV}$ ) [17-19]. De acuerdo con varios autores, se encontró que la temperatura ambiente en presencia de oxígeno, influye en gran medida en la reproducción de la luminiscencia [19]. Las emisiones que presentan estas bandas así como sus posiciones e intensidades relativas varían para todas las muestras. Las bandas anchas de emisión de defectos Vis en todas las muestras están dominadas por las bandas Be y GE, la banda Be la cual está relacionada con la transición de las Vzn o antisitios de oxígeno (Ozn) y la banda de conducción, la banda de Ge se debe a la transición electrónica de defectos profundos de Vo y de Zni hacia la banda de valencia, esto probablemente ocasionado por una transición de los donadores superficiales en vacancias de zinc (Vzn). La banda YE, está relacionada con Oi atribuido a la presencia de exceso de oxígeno, y la banda RE está relacionada con Vo situadas debajo de la banda de conducción del ZnO [20]

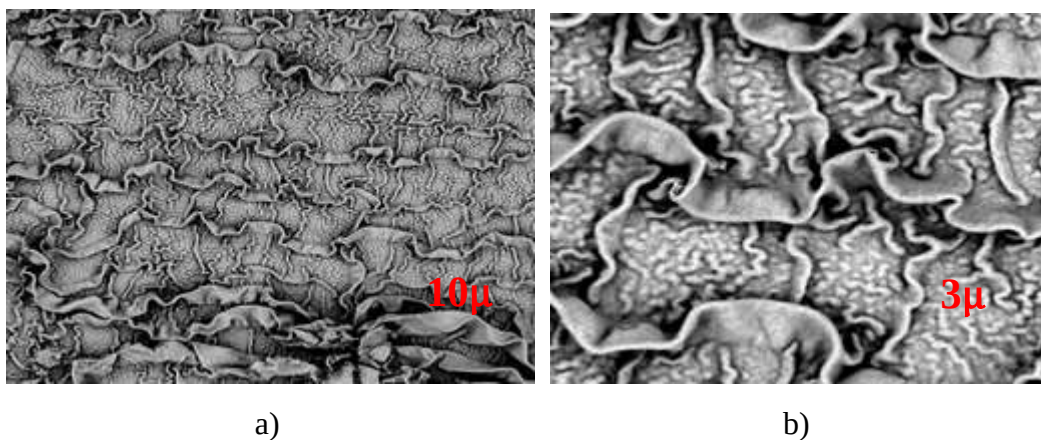
### **3.1.4. Caracterización morfológica empleando SEM**

La Fig. 3.15 muestra imágenes SEM de las películas obtenidas a  $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$  donde se observa un crecimiento cristalino por variación de temperatura. La imagen SEM de ZnO QD muestra un grupo de nanovarillas junto con partículas nanocristalinas agregadas sin ninguna morfología específica para una muestra de  $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El proceso de crecimiento de cristales de ZnO QDs se demuestra al aparecer en la superficie formas indiferentes y tiene una serie de poros con partículas más oscuras. La morfología de la superficie de la muestra a  $\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$  presenta cambios y tiene varias nanobarras, así como una morfología superficial de estructura densa de placas cristalinas. Investigaciones anteriores reportaron resultados similares [20].



**Fig 3.15. Imagen de SEM de película de Qd's de ZnO observando variación de cristalización morfológica por aumento de temperatura (a) 60 °C y (b) 210 °C**

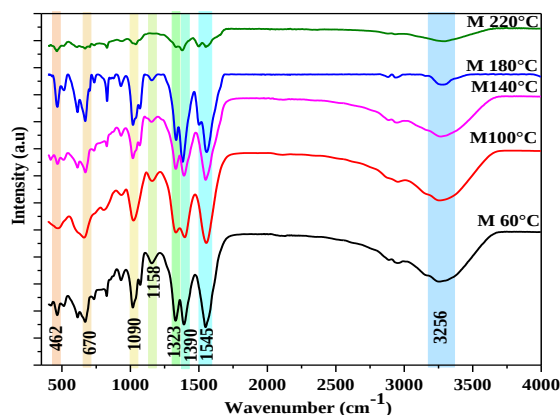
En la figura 16. Se muestra imágenes SEM de una matriz de ZnO -QD's de ZnO donde se puede observar una superficie compacta y uniforme en ambos casos cuando se le da un calentamiento de 60°C y posteriormente cuando se le da un calentamiento de 220°C, compuesta por nano fibras unidas a nano estructuras bien conformadas. Resultado parecido ha sido obtenido por otros autores [21].



**Figura 3.16.** Imagen SEM de película de ZnO-Qd's de ZnO, observando variación de cristalización morfológica por aumento de temperatura 8<sup>a</sup>) 60°C y (b) 220°C

### 3.1.5. FTIR de la Matriz de ZnO con QD's

La Fig. 3.17 muestra los espectros FTIR de las capas 60°C, (b) 100 °C, (c) 140 °C, (d) 180 °C y (e) 210 °C.. Se deduce que las muestras presentan bandas de absorción localizadas en ~462 cm<sup>-1</sup>, ~670 cm<sup>-1</sup>, ~1090 cm<sup>-1</sup>, ~1158 cm<sup>-1</sup>, ~1325 cm<sup>-1</sup>, ~1390 cm<sup>-1</sup>, ~1545 cm<sup>-1</sup> y ~3256 cm<sup>-1</sup>. Los modos de vibración localizados en ~400-1600 cm<sup>-1</sup> se asignan al anión  $[CO]_{-3^{(2-)}}$  [22].



**Figura 3.17** FTIR de la Matriz con tratamiento térmico de 60 – 220°C

Hemos reportado bandas de absorción en el rango  $\sim 400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  como asociadas a vibraciones en  $[\text{CO}]_3^{2-}$  aniones y el reactivo progenitor que genera este ion en solución acuosa [23]. El modo de absorción situado a  $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$  está conectado con las vibraciones de estiramiento asimétricas de  $[\text{CO}]_3^{2-}$  se asigna a los modos de vibración de flexión fuera del plano. En todos los espectros FTIR, una banda intensa localizada en  $\sim 1323\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyeron a vibraciones de estiramiento asimétricas de los grupos  $[\text{CO}]_3^{2-}$ . Dicha banda de absorción, debida a la fragmentación  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (fue inducida por nuestras condiciones de trabajo (pH, crecimiento del tiempo de agitación. Para las películas sólidas delgadas M  $60^\circ\text{C}$ , M  $100^\circ\text{C}$ , M  $140^\circ\text{C}$  y M  $180^\circ\text{C}$ , una banda de absorción ancha en la región  $\sim 3256\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse al estiramiento de los grupos  $-\text{OH}$  de los sitios defectuosos y a las moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) físicamente adsorbidas (o hidratadas) adsorbidas en la superficie del hidróxido. La banda situada a  $\sim 1123\text{ cm}^{-1}$  se desplazó a números de onda altos debido a un gran número de defectos puntuales en la superficie de las nanopartículas, que son defectos característicos de los que se tiene constancia en estos nanocristales [24] El modo de absorción a  $\sim 472\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración metal-oxígeno (vibraciones de estiramiento del  $\text{ZnO}$ ). La banda de absorción a  $\sim 1005\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace  $-\text{C}-\text{N}$  de la amina primaria o a la vibración de estiramiento del enlace  $-\text{C}-\text{O}$  del alcohol primario. Generalmente, estos subproductos están asociados a la hidrólisis del acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), y al medio alcalino de la síntesis química. Las bandas de absorción situadas en  $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1325\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la curvatura o vibración primaria, secundaria en el plano del alcohol. La banda de absorción a  $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los modos de vibración de los compuestos aromáticos nitro y alquilo atribuidos a la vibración de estiramiento de los compuestos hidroxilo. En la muestra etiquetada según la simbología M  $220^\circ\text{C}$ , la banda de absorción asignada a las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  desaparece casi por completo debido a la temperatura de calcinación. Además, se observa una disminución de la intensidad relativa de las bandas identificadas con el ion carbonato y los contaminantes incorporados en el crecimiento cristalino

### 3.1.6 Caracterización eléctrica por medio de Efecto Hall

Se caracterizaron por medio de efecto Hall a las películas obtenidas, los resultados se muestran en la tabla 3.3.

**Tabla3.3. Efecto Hall de películas utilizadas en la celda solar**

| <b>Material</b>        | <b>Concentración de portadores mayoritarios (<math>cm^{-3}</math>)</b> | <b>Movilidad (<math>cm^2/V.s</math>)</b> | <b>Resistividad (<math>\Omega\text{-cm}</math>)</b> | <b>Tipo de material</b> |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|
| <b>SnO2</b>            | 5.4E17                                                                 | 4.49E1                                   | 2.5E-1                                              | n                       |
| <b>ZnO</b>             | 5.0E13                                                                 | 2.24E1                                   | 5.5E3                                               | n                       |
| <b>Qd's ZnO</b>        | 1.1E13                                                                 | 6.1E1                                    | 2.3E3                                               | n                       |
| <b>Pedot:PSS</b>       | 1.5E19                                                                 | 9.2E0                                    | 4.2E-2                                              | p                       |
| <b>Matriz ZnO-Qd's</b> | 1.5E14                                                                 | 6.41E1                                   | 6.48E2                                              | n                       |

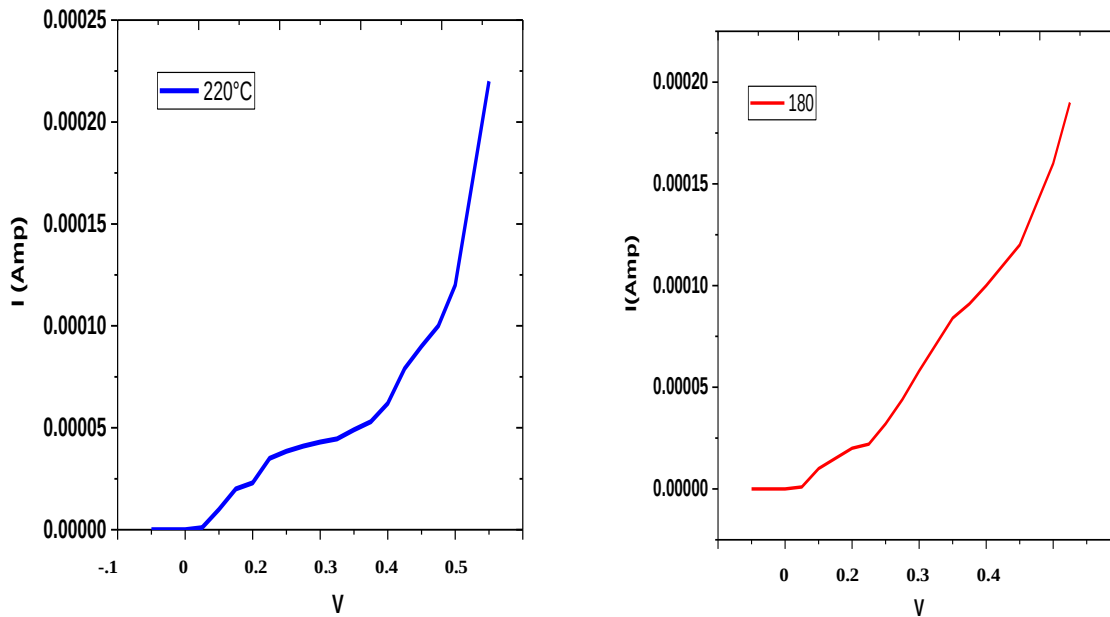
De acuerdo a los datos obtenidos, podemos decir que con la película del SnO2 se obtienen parámetros parecidos a los reportados en la literatura [25-26], además que nos aporta una muy baja resistividad lo que permite buena colección de portadores.

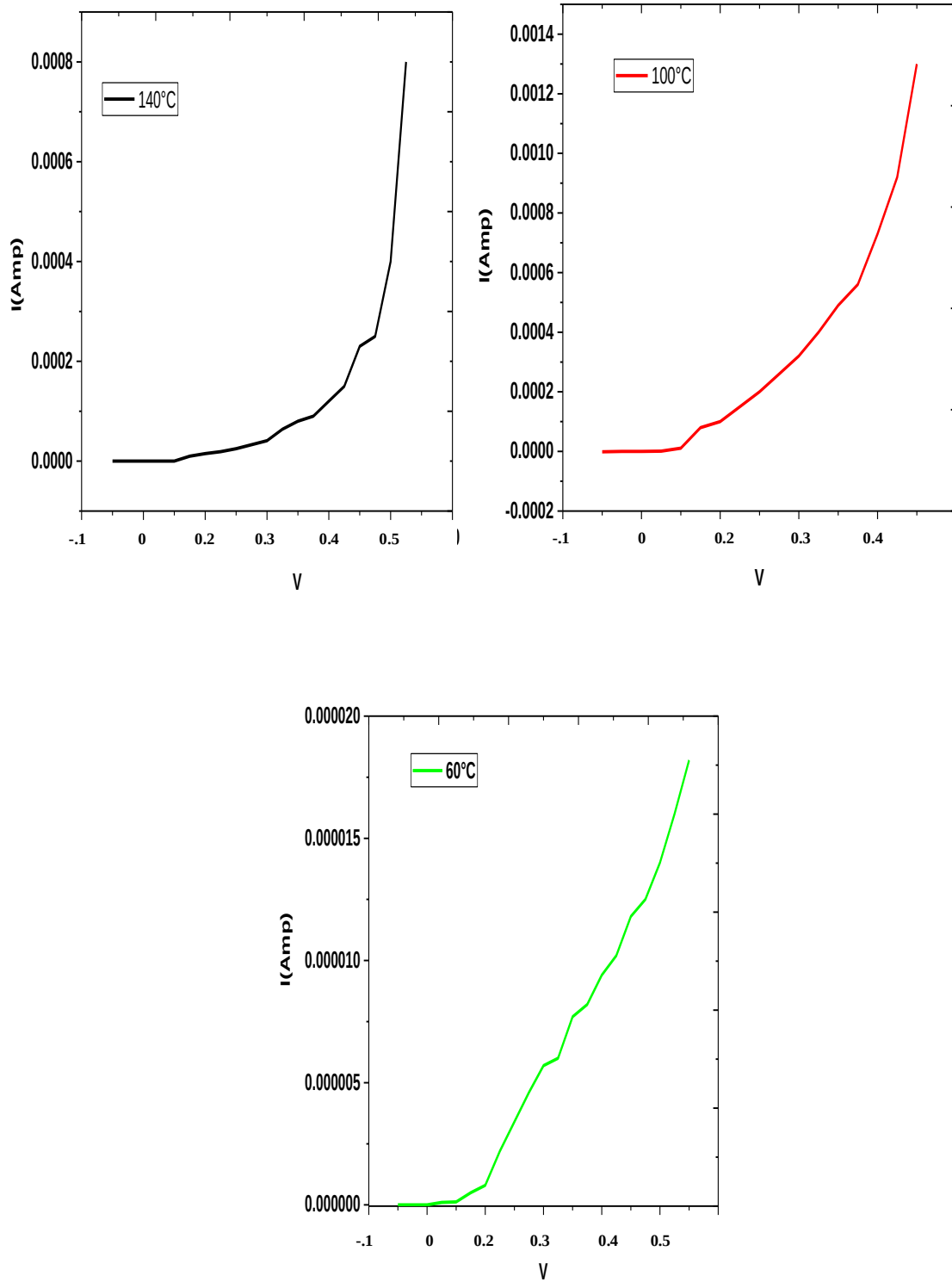
Con respecto a la película de ZnO se obtuvieron valores altos de resistividad, semejantes a los obtenidos por esta técnica y ya reportados [26], donde se menciona que los defectos como vacancias de oxígeno, y/o Zinc intersticial como los principales causantes de tener baja movilidad en las películas de ZnO, a pesar de someter las películas a altas temperaturas. Valores semejantes de resistividad y movilidad se obtuvieron en las películas Qd's de ZnO, en la cual hay que considerar que existe una gran cantidad de defectos intrínsecos del material. Con respecto a la matriz de ZnO -Qd's podemos observar una ligero aumento en la concentración de portadores mayoritarios y en la resistividad.

En el caso del PEDOT:PSS se obtuvieron valores altos de concentración de portadores mayoritarios, en este caso, huecos, lo que lo hace ser un semiconductor tipo “p”, con movilidad y resistividad baja, muy parecidas a lo reportado en la literatura [27].

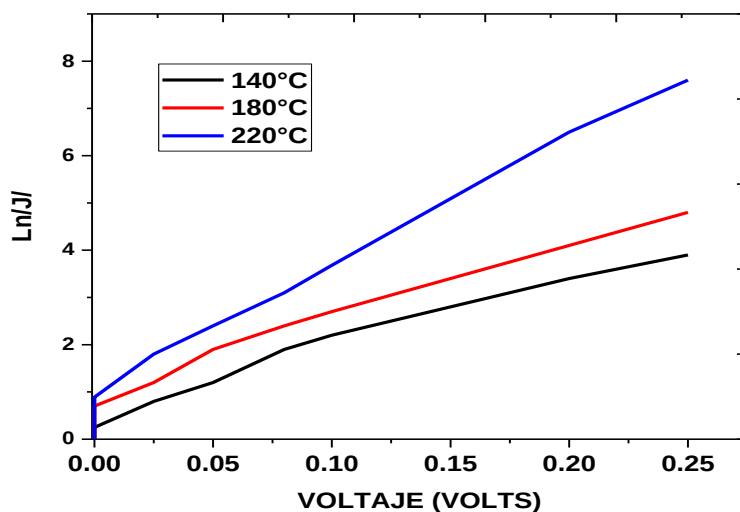
## 3.2. Caracterización de la celda solar

A continuación, se presenta el comportamiento la unión P-n sin luz de la celda solar propuesta **ITO/SnO<sub>2</sub>/ZnO/QD's ZnO/Ag**, medidos con la ayuda del equipo KEITHLEY como se ve en la figura 3.18 , implementando las películas de QD's de ZnO bajo tratamientos térmicos a diferentes temperaturas de 60 - 220°C, para poder observar el comportamiento cuántico dentro de la estructura. Se puede ver como a 60°C y 100°C no se tiene unión P-n en la celda solar, esto debido por el gran número de defectos que se tienen dentro de la película de QD's, promueve la recombinación de los portadores, en cambio, en las estructuras donde se le dio mayor tratamiento térmico a la película de QD's de ZnO (140,180 y 220°C) se observa una unión P-n mejor conformada.





**Figura 3.18** Curva I-V de celda ITO/  $\text{SnO}_2$ /ZnO/Qd's ZnO/Ag sin luz



En la figura 3.19 se muestra la estructura de la celda solar variando de la película transportadora de portadores de ZnO y la del ETL (QD's de ZnO) tratando de mejorar la eficiencia de conversión de la celda solar, pero no se encontró unión P-n debido al aumento de la resistencia del material, la disminución de la concentración de portadores dentro del ZnO tal como lo han manejado algunos autores [28], además del aumento de las fronteras de grano dificultando el paso de los portadores a través de las películas, como se observa en la figura 3.20.

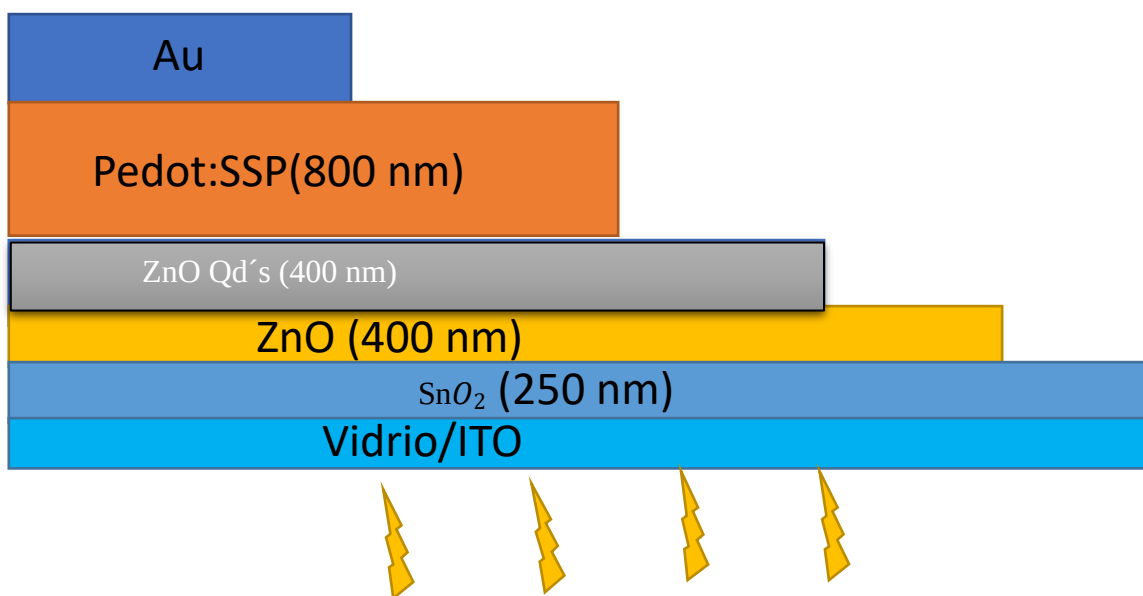


Figura 3.19. Estructura de la celda solar al reducir espesor de la película de ZnO y QD's a 400 nm.

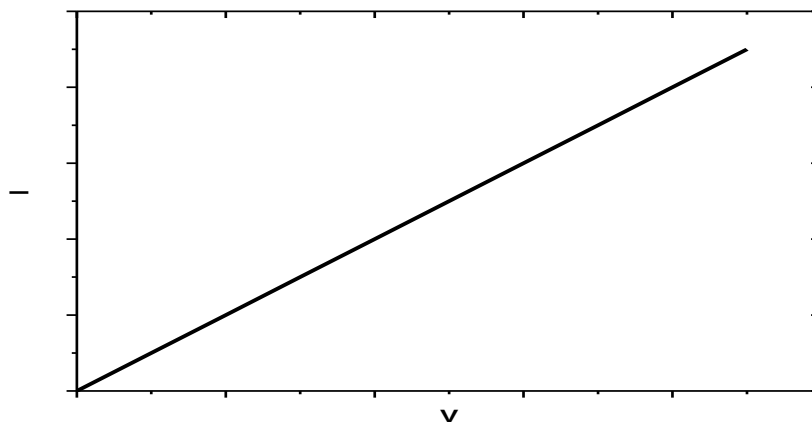


Figura 3.20 ; Curva IV de la estructura de celda solar cuando se reducen los espesores de la película de ZnO Qd's y ZnO

### 3.3 Eficiencia Cuántica

La eficiencia cuántica se obtuvo con un equipo Newport, es importante considerar que la eficiencia cuántica nos permite saber el comportamiento interno de la celda solar, así como la capacidad de absorción de los fotones para la generación de portadores en la celda solar, ya que de ello dependerá la eficiencia de conversión del dispositivo [29]. En la figura 3.21 se muestra la eficiencia cuántica de la película de QD's con un tratamiento térmico de 60°C el cual presenta una eficiencia cuántica de hasta 7%, cuando el tratamiento es de 220°C aumenta hasta el 80%, esto debido a la disminución de defectos intrínsecos del material, la representación gráfica de ambas se encuentra en el rango de longitud de onda únicamente desde 300 hasta 400 nm (rango Uv-Vis), mismo que se puede notar en la literatura bajo una unión híbrida P-n de ZnO - PEDOT:PSS ya que ambos materiales tienen un Gap alto, el cual absorbe en el visible. [30]

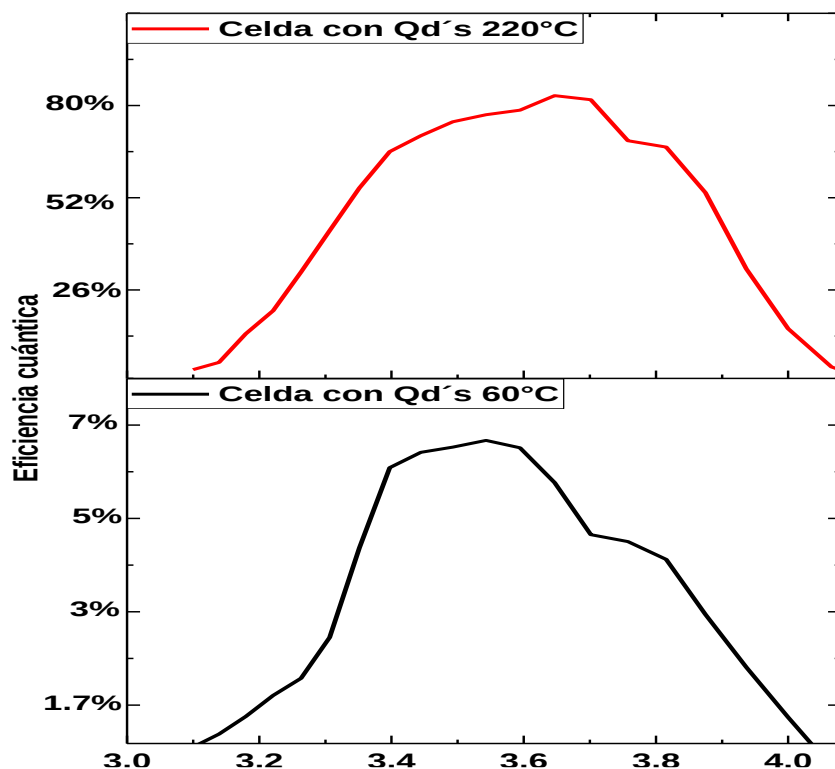


Figura 3.21. Eficiencia cuántica de celda ITO/  $\text{SnO}_2$ /ZnO/QD's ZnO/Ag

### 3.4 Celda solar con matriz de ZnO con Qd's de ZnO

#### 3.4.1 Curva corriente voltaje de la matriz de ZnO con Qd's de ZnO

Posteriormente se prepararon celdas solares utilizando ITO como sustrato, colocando  $\text{SnO}_2$ , y posteriormente la matriz de ZnO -Qd's dándoles tratamientos térmicos a diferentes temperaturas ( $60^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$ ,  $180^\circ\text{C}$  y  $220^\circ\text{C}$ ), depositando el PEDOT:PSS y el contacto de plata, para obtener los resultados sin luz, mostrados en el gráfico 3.22.

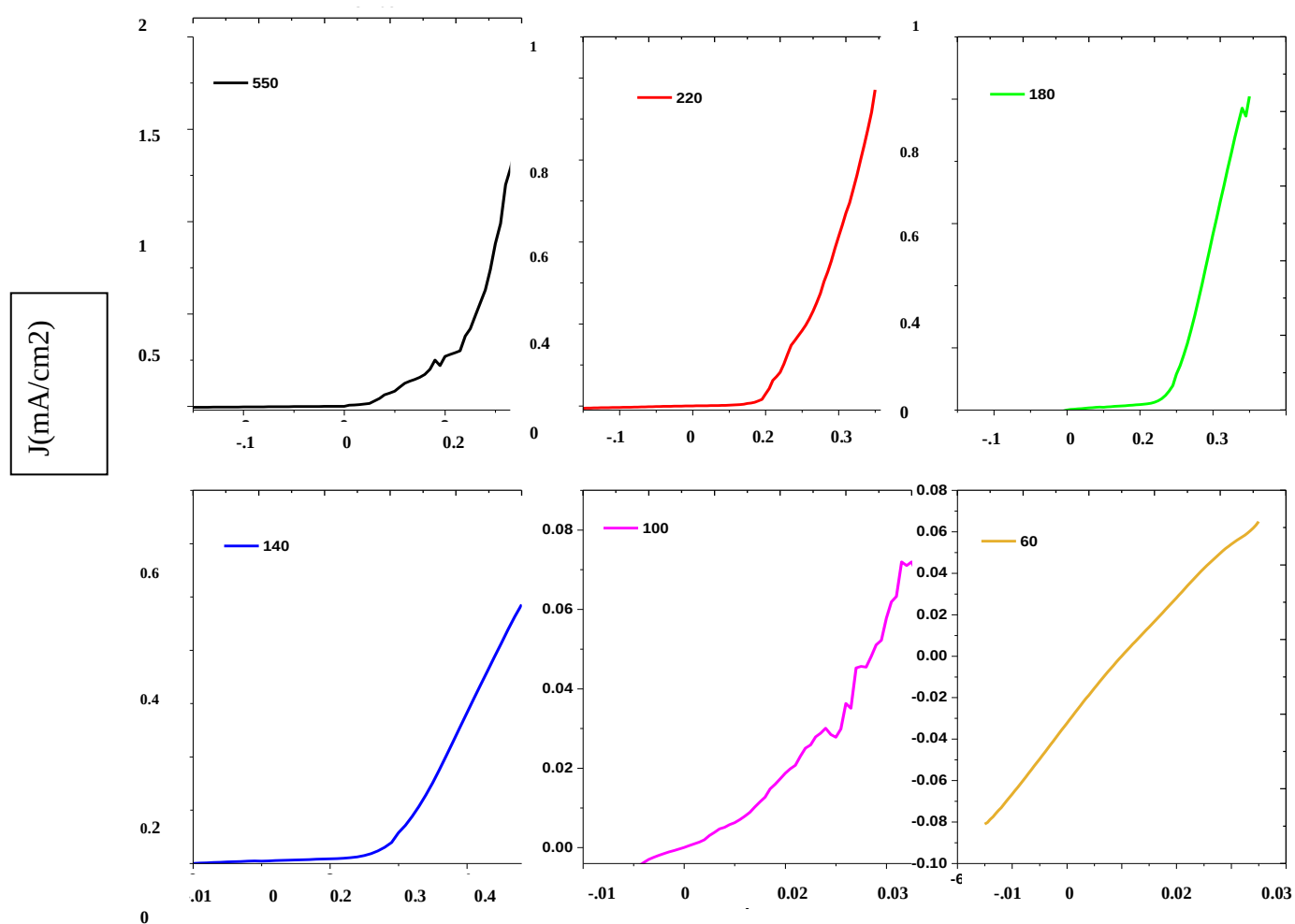
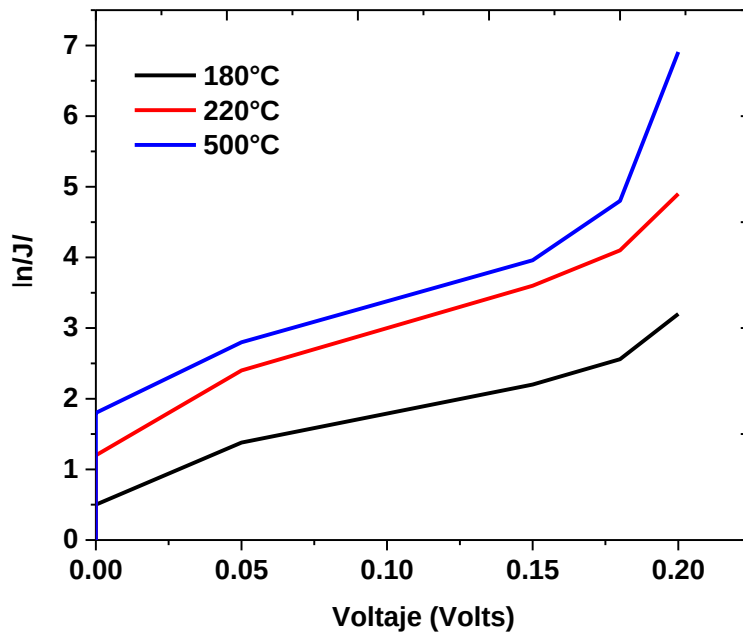


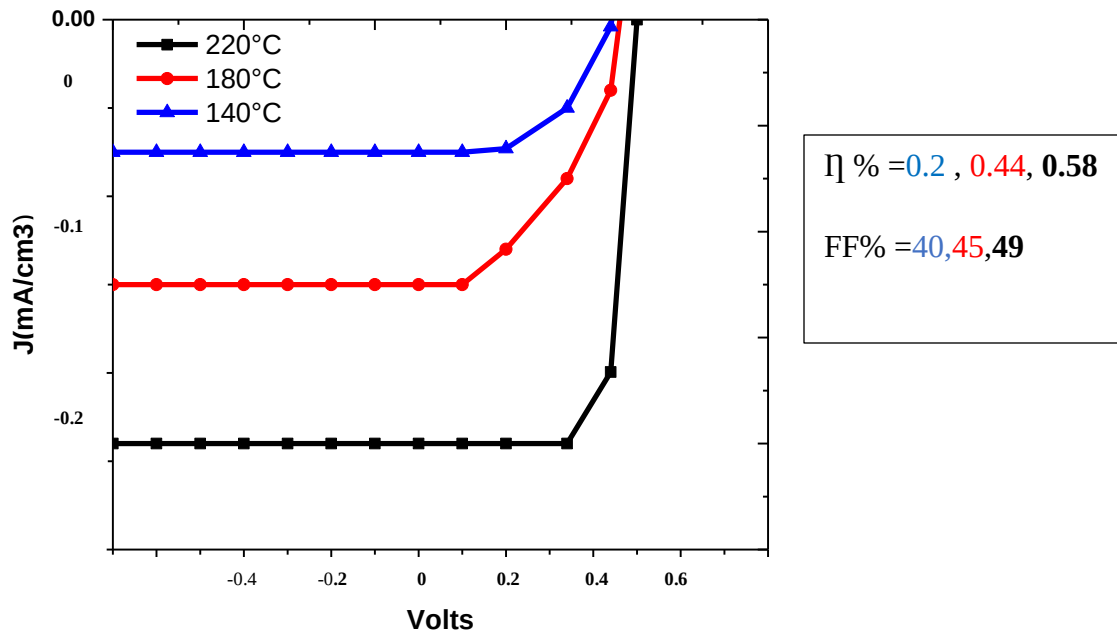
Figura 3.22. Curva I-V Celda solar con Matriz a  $60^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ,  $220^\circ\text{C}$  y  $550^\circ\text{C}$



### 3.5 Fotodetector en el UV con película de Qd's de ZnO

Como con los resultados y con las estructuras fabricadas, no se presenta el efecto fotovoltaico cuando es irradiada con una lámpara de luz blanca, se diseñó un foto detector eliminando al SnO<sub>2</sub> y se iluminó el dispositivo con una lámpara UV, obtenemos los resultados mostrados en la figura 23.

Se puede observar que existe mejor unión P-n cuando son sometidas a tratamientos térmicos de 220°C, 180°C y 140°C, de estas estructuras se obtuvieron las eficiencias iluminadas con luz UV, mostrando los resultados en la figura 3.23.



**Figura 3.23. Curvas I-V de celdas solares aplicando una película de Qd's de ZnO como capa activa, bajo condiciones de UV**

### 3.6 Fotodetector usan la Matriz de ZnO con QD's de ZnO

De acuerdo con los gráficos de la unión P- usan la matriz se puede observar como tenemos una mejor unión P-n a 550°C, 220°C , 180°C y 140°C, por lo que estas celdas serán las que se alumbrarán con UV para ver la foto respuesta como detector, obteniendo los resultados de la figura 3.24.

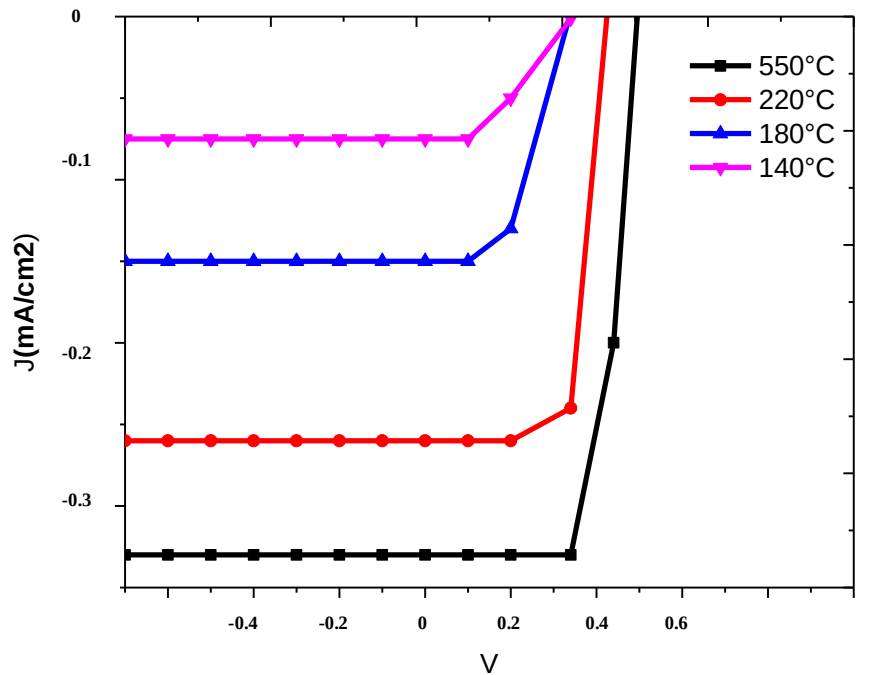
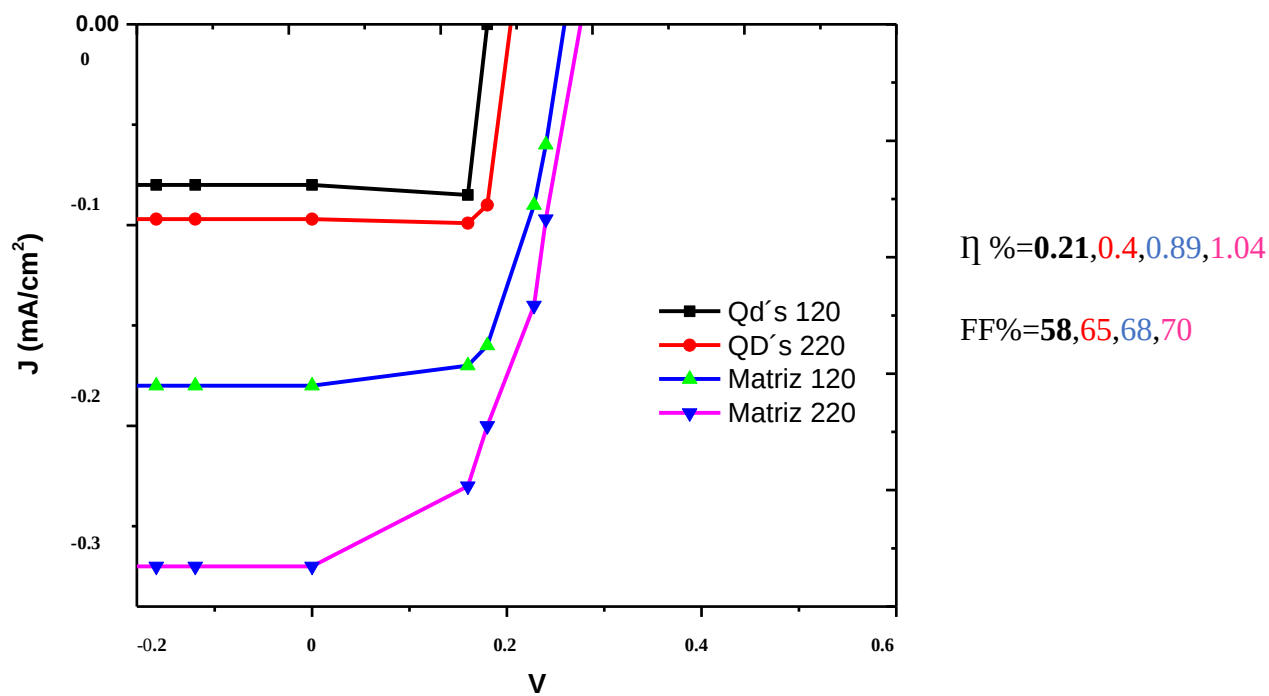


Figura 3.24. Curvas I-V de celdas solares aplicando una película de Matriz como capa activa, bajo condiciones de UV

### 3.7 Efecto del PH en los Qd's de ZnO y la matriz de ZnO

Buscando tener un mejor resultado en la eficiencia del detector fotovoltaico, se buscó reducir el efecto del PH ácido del Pedot:PSS sobre la película de puntos cuánticos y de la matriz, por lo que se diluyó el Pedot:PSS en agua desionizada en una concentración de 1:10 para posteriormente depositarlo y aplicarlo en la celda solar, sólo considerando las 2 películas que más eficiencia han mostrado tanto de Qd's como de la matriz, mostrando los resultados en el gráfico 3.25.



**Gráfico 3.25. Curvas I-V de celdas solares aplicando una película de QD's de ZnO y matriz como capa activa, con PEDOT:PSS diluido, bajo condiciones de UV**

## Referencias:

- [1] V.S. Yalishev, Y.S. Kim, X.L. Deng, B.H. Park, and S.U. Yuldashev, Study of the photoluminescence emission line at 3.33 eV in ZnO films, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 013528-1-8, <https://doi.org/10.1063/1.4733952>
- [2] A.M. Smith and S. Nie, Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering, *Acc. Chem. Res.*, **43**(2) (2010) 190-200, doi:10.1021/ar9001069
- [3] C. Ciarrocchi, G. Colucci, M. Boiocchi, D. Sacchi, M.L. Weththimuni, A.O. Biroli and M. Licchelli, Interligand Charge-Transfer Processes in Zinc Complexes, *Chemistry* **4** (2022) 717-734, <https://doi.org/10.3390/chemistry4030051>
- [4] A. Janotti and C.G.V. Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009) 12650-1-29, doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501
- [5] V.P. Singh, D. Das, C. Rath, Studies on intrinsic defects related to Zn vacancy in ZnO nanoparticles, *Mater. Res. Bull.*, **48**(2) (2013) 682-686, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.026>
- [6] M. Rahamim, H. Cohen, and E. Eder, Chemistry and Charge Trapping at the Interface of Silver and Ultrathin Layers of Zinc Oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** (2021) 49423-49432, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11566>
- [7] Y. Ma, T.W. Choi, S.H. Cheung, Y. Cheng, X. Xu, Y.M. Xie, H.W. Li, M. Li, H. Luo, W. Zhang, S.K. So, S. Chen and S.W. Tsang, Charge transfer-induced photoluminescence in ZnO nanoparticles, *Nanoscale*, **11** (2019) 8736-8743, <https://doi.org/10.1039/C9NR02020A>
- [8] A.P. Tarasov, A.E. Muslimov and V.M. Kanevsky, Excitonic Mechanisms of Stimulated Emission in Low-Threshold ZnO Microrod Lasers with Whispering Gallery Modes, *Materials* **15** (2022) 8723-1-14, <https://doi.org/10.3390/ma15248723>

- [9] T. Mueller and E. Malic, Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors, *npj 2D Materials and Applications* **2** (2018) 29-1-12, doi:10.1038/s41699-018-0074-2
- [10] [35] J. Zhou, Y. Wu, I. Roy, A. Samanta, J.F. Stoddart, R.M. Young and M.R. Wasielewski, choosing sides: unusual ultrafast charge transfer pathways in an asymmetric electron-accepting cyclophane that binds an electron donor, *Chem. Sci.*, **10** (2019) 4282-4292, DOI: 10.1039/c8sc05514a
- [11] J. Zhang and J. Li, The Oxygen Vacancy Defect of ZnO/NiO Nanomaterials Improves Photocatalytic Performance and Ammonia Sensing Performance, *Nanomater.*, **12** (2022) 433-1-20. <https://doi.org/10.3390/nano12030433>
- [12] A. Sosa Sánchez, O. Portillo Moreno, G. Hernández Téllez, G.E. Moreno Morales, G. Juárez Díaz, M. Chávez Portillo, A. Ramírez, R. Gutiérrez Pérez, Optical and morphological changes in the solid state of chiral imines bearing halogen substituents (-F, -Cl, and -Br), *Mater. Lett.*, **189** (2017) 313-316, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.053>
- [13] G.M. Hernández, A.E. Morales, and U. Pal, Thermolytic Growth of ZnO Nanocrystals: Morphology Control and Optical Properties, *Crystal Growth & Design*, **9**(1) 2009 297-300
- [14] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano and I. Hussain, Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices, *Mater.*, **3** (2010) 2643-2667; doi:10.3390/ma3042643
- [15] Y. Kim, and S. Kang, Calculation of Formation Energy of Oxygen Vacancy in ZnO Based on Photoluminescence Measurements, *Phys. Chem., B* **114**(23) (2010) 7874–7878, <https://doi.org/10.1021/jp100086v>
- [16] J. Zhang and J. Li, The Oxygen Vacancy Defect of ZnO/NiO Nanomaterials Improves Photocatalytic Performance and Ammonia Sensing Performance, *Nanomater.*, **12** (2022) 433-1-20. <https://doi.org/10.3390/nano12030433>
- [17] A.G. Martínez, G. Santana, F. Güell, P.R.M Alanis and A. Dutt, Photoluminescence of ZnO Nanowires: A review, *Nanomater.*, **10** (2020) 857-1-23, doi:10.3390/nano10050857

- [18] N.H. Alvi, K. Hasan, O. Nur, M. Willander, The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes, *Nanos. Res. Lett.*, **6** (2011) 130-1-7, <http://www.nanoscaleslett.com/content/6/1/130>
- [19] Andres Galdámez-Martinez 1 , Guillermo Santana 1,\* , Frank Güell 2 ,Paulina R. Martínez-Alanis 2 and Ateet Dutt Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review *Nanomaterials* 2020, 10, 857; doi:10.3390/nano10050857
- [20] R.P. Cuapio, J.A. Alvarado, M. Pacio, A. A. Plaza, J.S. Salazar. L.H. Liang, H.J. Sue, Enhanced green photoluminescence and dispersion of ZnO quantum dots shelled by a silica Shell. *J. Nanopart. Res.*, **22** (2020) 254-260, doi.org/10.1007/s11051-020-04985-6
- [21] R. Gutiérrez Pérez, O. Portillo Moreno, M. Chávez Portillo, L. Chaltel Lima, R. Agustín Serrano, E. Rubio Rosas, M. Zamora Tototzintle, Synthesis of CdCO<sub>3</sub> in situ-doped-Pb<sup>2+</sup> grown by chemical bath, *Mater. Lett.*, **160** (2015) 488-49, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.08.034>
- [22] O. Portillo Moreno, R. Gutiérrez Pérez, R. Palomino Merino, H. Santiesteban Juárez, S. Tehuacanero Cuapa, E. Rubio Rosas, Characterization and growth of doped-PbS in situ with Bi<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Er<sup>3+</sup> ions by chemical bath M. Chávez Portillo, *Mater. Sci. in Semic. Proc.* **72** (2017) 22-31, doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.012
- [23] A.A.P. Mansur, F.G. de Carvalho, R.L. Mansur, S.M. Carvalho, L.C. de Oliveira, H.S. Mansur, Carboxymethylcellulose/ZnCdS fluorescent quantum dot nanoconjugates for cancer cell bioimaging, *Inter. J. of Biol. Macromol.*, **96** (2017) 675-686, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.078>
- [24] Sabah Habeeb Sabeeh\*, Ruaa Hashim Jassam. The effect of annealing temperature and Al dopant on characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method. Department of Applied Science, University of Technology, Baghdad, Iraq Results in Physics 10 (2018) 212–216 <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.05.033>
- [25] Youngwoo Choi, Minsu Seol, Wooseok Kim, and Kijung Yong Chemical Bath Deposition of Stoichiometric CdSe Quantum Dots for Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Application © 2014 American Chemical Society 5664 dx.doi.org/10.1021/jp411221q | *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 5664–5670
- [26] Saurab Dhar, Tanmoy Majumder, Pinak Chakraborty, Suvra Prakash Mondal DMSO modified PEDOT:PSS polymer/ZnO nanorods Schottky junction ultraviolet photodetector: Photoresponse, external quantum efficiency, detectivity, and responsivity augmentation using N doped graphene quantum dots *Organic*

- [27] Marc Burgelman Honorary Professor Correspondence address: University of Gent Electronics and Information Systems (ELIS) Campus Ardoyen, Technologiepark 914, Grote Steenweg Noord B-9052 Gent-Zwijnaarde, Belgium
- [28] C. Honsberg and S. Bowden, Solar Cell Efficiency Records, from <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/solar-cell-efficiency-results2>.
- [29] Sellan Premkumar, Devaraj Nataraj, Ganapathi Bharathi, Subramaniam Ramya & T. Daniel Thangadurai Highly Responsive Ultraviolet Sensor Based on ZnS Quantum Dot Solid with Enhanced Photocurrent Scientific Reports volume 9, Article number: 18704 (2019)
- [30] Kumar, Y., Kumar, H., Rawat, G., Kumar, C., Sharma, A., Pal, B. N., & Jit, S. (2017). Colloidal ZnO Quantum Dots Based Spectrum Selective Ultraviolet Photodetectors. IEEE Photonics Technology Letters, 29(4), 361–364. doi:10.1109/lpt.2016.2647321
- [31] Halla Lahmarab, Amor Azizi, Guy Schmerberc and Aziz Dini Effect of the thickness of the ZnO buffer layer on the properties of electrodeposited p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/n-AZO heterojunctions DOI: 10.1039/C6RA04834J (Paper) RSC Adv., 2016, 6, 68663-68674

# Capítulo 4

## Conclusiones

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones y la aplicación de la película de QD's y de la matriz de ZnO con Qd's en un dispositivo fotovoltaico y detector solar. Se pudo caracterizar las películas de Qd's de ZnO en un rango de tratamiento térmico desde 60°C hasta 220 °C, observando el efecto cuántico con respecto a la temperatura, así como el tamaño de grano y las propiedades ópticas de las películas, así como la determinación de los defectos intrínsecos del material en el azul, verde, amarillo, rojo y anaranjado. En la matriz se observó una doble absorberancia y un GAP muy amplio, lo que nos permitió estudiar la transición electrónica del ZnO. Se realizó dos celdas solares utilizando la película de Qd's como capa activa, recocida a 60°C y a 220°C. Y por otro lado se realizaron 5 celdas solares utilizando la matriz de ZnO con Qd's de ZnO como capa activa, recocidas a 60°C, 100°C, 140°C, 180 °C y 220°C, para poder observar el impacto que tienen los defectos, el tamaño de grano y el efecto cuántico sobre la estructura de una celda solar, así como en un detector solar, obteniendo los siguientes resultados.

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que cuando con tratamientos térmicos de la matriz a 60°C, el comportamiento de la curva I-V es de una resistencia, esto debido a que la película presenta mayores defectos estructurales, lo cual se atribuye al método de obtención debido a que la matriz se obtiene por el método sol gel y no cuenta con un proceso de purificación, por ende es muy probable que se tenga un mayor número de recombinaciones en la celda solar.

Por otro lado, es claro ver como al ir aumentando la temperatura del tratamiento termico en la matriz, la eficiencia de conversión de la celda solar aumenta gradualmente, lo cual indica que el número de defectos intrínsecos y estructurales disminuyen, favoreciendo la cristalinidad del material y por lo tanto, al porcentaje de eficiencia de la celda solar con puntos cuánticos.

## **4.1 Conclusiones**

Se obtuvieron puntos cuánticos de ZnO por método de síntesis coloidal, y posteriormente se obtuvieron películas delgadas y gruesas depositando sobre sustratos de vidrio por medio del método de Sping Coating y goteo, variando los espesores de 400 nm y 800 nm.

De la caracterización óptica de las películas de QD's de ZnO, variando la temperatura de recocido desde 60 °C, 100 °C, 140 °C, 180 °C y 220 °C, se observó el efecto cuántico en las películas, así como una fuerte fotoluminiscencia y con ello determinaron los tipos de defectos intrínsecos que se encuentran en las películas como lo son vacancias de Zinc, Zinc intersticial, Vacancias de oxígeno, así mismo se determinó por medio de la ecuación de TAUC el GAP variable con respecto a la temperatura debido al efecto de cristalización que sufren los Qd's de ZnO.

A partir de los patrones de difracción de XRD se determinó el tamaño de cristal de las películas con ayuda de la ecuación de Sherrer y el ancho en los picos cristalográficos. Que van de 4 a 6 nm en la películas de Qd's y de 5 a 10 nm en las películas de matriz, demostrando que tenemos efecto cuántico en ambas películas.

Se diseñó una estructura de celda solar con unión p-n híbrida, con la siguiente estructura, **ITO/ SnO<sub>2</sub>/ZnO/Qd's ZnO/PEDOT:PSS/Ag**, utilizando la película de QD's de ZnO como capa activa, cuando esta película tiene un espesor de 400nm y de 800 nm alcanzando una mejor unión p-n a los 800 nm, esto debido a que mejora la concentración de portadores mayoritarios en la película.

Al irradiar con luz UV las películas de Qd's se puede observar el efecto cuántico dentro de la eficiencia de la celda solar, variando las temperaturas de tratamiento térmico de 60- 220°C, mejoran la respuesta con las temperaturas más altas ya que tienen mejor cristalinidad, así como una menor cantidad de defectos intrínsecos y estructurales.

*Para poder optimizar los resultados se buscó la generación de una matriz que ayudara a tener una mejor adherencia de los puntos cuánticos, así como mejores propiedades ópticas y eléctricas.*

Se sintetizó ZnO por el método sol-gel para emplearse como matriz. Al ZnO obtenido por sol-gel se le agregaron los QD's de ZnO con relación en volumen de 5:1.5 y de 5:5.

Mediante la medición por efecto Hall se observó que la resistencia de la película en la matriz disminuye, así como el aumento de la concentración de portadores, lo cual es clave para poder obtener una mejor eficiencia en una celda solar,

La matriz de ZnO con QD's de ZnO se empleó para fabricación de la celda solar en la razón 5:5, obteniendo un mejor respuesta en la unión p-n.

Las películas de matriz de ZnO -QD's de ZnO, se emplearon para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico en el rango UV, quedando la estructura de la siguiente manera: **ITO/ZnO-Qd's ZnO/PEDOT:PSS/Ag**.

Para la película recocida a 60 °C la curva I-V nos muestra el comportamiento de una resistencia, pero al ir aumentando la temperatura (~100-550 °C), la cristalinidad del material va aumentando y los defectos van disminuyendo, obteniendo un mejor % de eficiencia solar.

Durante la fabricación del dispositivo fotovoltaico con la estructura **ITO/ZnO-Qd's ZnO/PEDOT:PSS/Ag** se empleo el contacto PEDOT: PSS en las condicones que se adquirió teniendo un pH acido de 2 - 3 lo que genera una degradación de las nanopartículas. Para evitar esto se diluyó el PEDOT :PSS con agua desionizada con el fin de cambiar el pH a un valor de 7.

Finalmente se obtuvo el dispositivo fotovoltaico con las misma estructura **ITO/ ZnO-Qd's ZnO/PEDOT:PSS/Ag**, observando un mejor comportamiento tanto del FF como del porcentaje de conversión de la celda solar.

## Referencias:

- [1] Youngwoo Choi, Minsu Seol, Wooseok Kim, and Kijung Yong Chemical Bath Deposition of Stoichiometric CdSe Quantum Dots for Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell Application © 2014 American Chemical Society 5664 dx.doi.org/10.1021/jp411221q | J. Phys. Chem. C 2014, 118, 5664–5670
- [2] Saurab Dhar, Tanmoy Majumder, Pinak Chakraborty, Suvra Prakash Mondal DMSO modified PEDOT:PSS polymer/ZnO nanorods Schottky junction ultraviolet photodetector: Photoresponse, external quantum efficiency, detectivity, and responsivity augmentation using N doped graphene quantum dots Organic Electronics Volume 53, February 2018, Pages 101-110 doi.org/10.1016/j.orgel.2017.11.024
- [3] Marc Burgelman Honorary Professor Correspondence address: University of Gent Electronics and Information Systems (ELIS) Campus Ardoyen, Technologiemark 914, Grote Steenweg Noord B-9052 Gent-Zwijnaarde, Belgium
- [4] C. Honsberg and S. Bowden, Solar Cell Efficiency Records, from <http://www.pveducation.org/pvcdrom/appendices/solar-cell-efficiency-results2>.
- [5] Sellan Premkumar, Devaraj Nataraj, Ganapathi Bharathi, Subramaniam Ramya & T. Daniel Thangadurai Highly Responsive Ultraviolet Sensor Based on ZnS Quantum Dot Solid with Enhanced Photocurrent Scientific Reports volume 9, Article number: 18704 (2019)
- [6] Kumar, Y., Kumar, H., Rawat, G., Kumar, C., Sharma, A., Pal, B. N., & Jit, S. (2017). Colloidal ZnO Quantum Dots Based Spectrum Selective Ultraviolet Photodetectors. IEEE Photonics Technology Letters, 29(4), 361–364. doi:10.1109/lpt.2016.2647321
- [7] Halla Lahmarab, Amor Azizi, Guy Schmerberc and Aziz Dinia Effect of the thickness of the ZnO buffer layer on the properties of electrodeposited p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO/n-AZO heterojunctions DOI: 10.1039/C6RA04834J (Paper) RSC Adv., 2016, 6, 68663-68674

